

A1 Titolo dell'attività di ricerca

Spettroscopie ultraveloci per applicazioni allo studio di materiali innovativi, quali i bidimensionali, e alle scienze della vita

A2 Responsabile

(aggiungere eventuale referente del Dipartimento se il Responsabile non è un afferente ad esso)

Referente per il Dip. Prof. Carlo Altucci

A3 Personale Dipartimento di Fisica (Professori e Ricercatori)

Prof. Associati: Carlo Altucci

RTDA: Felice Gesuele (50%)

A4 Collaborazioni con altri enti

Dip. Scienze Chimiche, Università "Federico II" di Napoli

INFN (sezioni di Napoli e Pisa)

CNR-Istituto Bioimmagini Biostrutture (Napoli)

Dip. Biofisica Biochimica e Patologia Generale – Università della Campania - Napoli

Dip. Fisica, Politecnico di Milano

Laboratory of Ultrafast Spectroscopy – EPFL Lausanne (CH)

Laboratoire Interactions, Dynamiques et Lasers, CEA Saclay (FR)

Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno (IZSM-Portici)

NRC Università di Ottawa (Canada)

A5 Personale strutturato ricercatore o tecnologo altri enti convenzionati

xxx (yyy)

A6 Altro personale di ricerca (Assegnisti, Borsisti)

Assegnisti: Jasneet Kaur

Borsisti Post-doc: Mohammadhassan Valadan

Borsisti: xxx

A7 Dottorandi di Ricerca

Manjot Singh XXXII Ciclo

B1 Breve descrizione della linea di ricerca

(max 1000 caratteri)

L'attività di ricerca del gruppo ha come obiettivo la comprensione delle proprietà elettroniche ed ottiche di una gran varietà di nano-materiali di interesse nella fisica della materia condensata (materiali bi-dimensionali/2D a singolo strato atomico, eterostrutture van der Waals, eterostrutture e strutture ibride costituite da biofunzionalizzazione di materiali 2D) e nelle scienze della vita (biomolecole quali acidi nucleici e proteine, anticorpi, interazione tra biomolecole cellule e batteri mediate da radiazione e.m.).

METODI: implementazione e utilizzo combinato di svariate tecniche di spettroscopia ottica (elettronica e vibrazionale), stazionaria e risolta nel tempo, basate sull'utilizzo di una sorgente laser al femtosecondo e accordabile dall'UV al vicino IR.

LINEE PRINCIPALI DI RICERCA:

1-Fotofisica e dinamica ultraveloce di cristalli bidimensionali: lo studio della formazione di stati eccitonici e dei meccanismi di ricombinazione radiativa e non in materiali bidimensionali (Grafene e **Transition Metal Dichalcogenides**). I TMDs, nel limite di singolo strato atomico, presentano *gap diretta*, 10% di assorbimento ottico in meno di 1 nm di spessore, effetti eccitonici a temperatura ambiente, che li rendono promettenti per applicazioni in optoelettronica e tecnologie energetiche.

2-Fotofisica di sistemi biologici e loro interazione con impulsi laser ultracorti: lo studio della dinamica ultraveloce di molecole di interesse biologico e la formazione di legame covalente (*cross-link*) DNA-proteina e proteina-proteina che rappresenta un potente strumento per lo studio delle interazioni di biomolecole complesse con ricadute in biofotonica, genomica e proteomica.

3. Esiste poi un'ulteriore linea di ricerca basata sull'applicazione di impulsi super-brevi quali gli impulsi agli attosecondi allo studio di fenomeni ultraveloci in biomolecole come peptidi e proteine (charge-transfer) e allo sviluppo di tecniche di microscopia super-risolta quale la STED (Stimulated Emission Depletion) nel dominio UV.

B2 Descrizione attività svolta nel triennio 2014-2016

(max 2000 caratteri)

1-Fotofisica e dinamica ultraveloce di cristalli bidimensionali:

L'attività di ricerca ha riguardato lo sviluppo di tecniche di sintesi di materiali bidimensionali (2D) a singolo strato atomico (Grafene e TMD) e lo studio delle loro proprietà ottiche ed elettroniche. In dettaglio:

- Lo sviluppo di un metodo di **esfoliazione chimica di TMD** per sonicazione del cristallo *bulk* in solventi biocompatibili (Etanolo, H₂O), che permette di ottenere *nanosheets* con basso numero di layers (1-4), adatti a realizzazione di dispositivi ed eterostrutture su larga scala [1].
- La realizzazione e lo studio di strutture ibride basate su materiali 2D quali grafene, ossido di grafene, MoS₂ e WS₂ legate tra loro e a biomolecole quali proteine con funzione anfifilica (idrofobina), anticorpi ed enzimi. Le strutture realizzate e caratterizzate con diverse tecniche di microscopia (SEM/TEM/AFM) e spettroscopia (Raman) hanno applicazioni nel campo delle applicazioni antitumorali (teranostica), antibatteriche e dello stoccaggio e conservazione di cibi [1].
- Realizzazione di materiali 2D a singolo strato atomico mediante esfoliazione meccanica e la caratterizzazione delle loro proprietà strutturali ed elettroniche (numero di strati atomici, doping, livello di Fermi).
- L'implementazione di un apparato di **Spettroscopia ultraveloce in assorbimento transiente** per studiare la dinamica ultraveloce di stati fondamentali ed eccitati, con ~150 fs di risoluzione temporale. I campioni sono "pompati" utilizzando un impulso laser accordabile (220 - 2600 nm) e "sondati" per mezzo di un impulso "supercontinuo", nella regione spettrale del VIS e near-IR (500-950 nm).

2-Fotofisica di sistemi biologici e loro interazione con impulsi laser ultracorti:

L'attività di ricerca ha riguardato, da un lato, lo studio della dinamica elettronica ultraveloce di molecole di interesse biologico, investigata da *upconversion photoluminescence spectroscopy* e la possibilità di guidare interazioni tra biomolecole per mezzo di impulsi laser. In dettaglio:

2.1 Dinamica ultraveloce di Biomolecole: La comprensione delle interazioni tra biomolecole è uno degli argomenti di maggiore importanza nelle scienze della vita. Un certo numero di modelli semplificati è proposto per mimare l'interazione tra biomolecole con struttura complessa. Il 5BU (5-Benzyl Uracil) è un modello riconosciuto in letteratura dell'interazione acido nucleico-proteina. Si è caratterizzata la fluorescenza ultraveloce del 5BU indotta da interazione con impulsi laser UV al fs rivelando una dinamica di decadimento da stati eccitati di decine di ps [3,10,12]. Tali studi hanno compreso anche lo sviluppo di tecniche di misura della durata di impulsi UV ultracorti (~100 fs) basate su assorbimento a due fotoni [8].

2.2 Cross-linking tra biomolecole: L'assorbimento di radiazione UV in cellule viventi conduce alla formazione di un legame covalente (*cross-link*) DNA-proteina [5] e proteina-proteina [4,7]. In questo modo è possibile "saldare" in modo istantaneo interattori che sono in contatto molecolare. Ciò rappresenta uno strumento essenziale in genomica e proteomica per l'identificazione delle interazioni tra i costituenti di una cellula. Il vantaggio di usare impulsi laser ultracorti, in luogo di altri metodi chimici, sta nel fatto che la tecnica (i) sonda la cellula *così com'è* senza alterazioni biochimiche, (ii) dura secondi (o anche molto meno) permettendo di risolvere interazioni transienti difficilmente osservabili altrimenti. Si è applicata la tecnica, con successo, a peptidi quali la xenopsina e l'angiotensina e a cellule epiteliali HeLa, osservando la formazione di dimeri stabili di GAPDH - un enzima presente nella cellula.

2.3 Immunosensori funzionalizzati per la rivelazione di idrocarburi: è molto attiva una ricerca per la realizzazione e lo sviluppo di immunosensori funzionalizzati via laser per la rivelazione online di idrocarburi policiclici aromatici [2,6,9,11]. L'attività, condotta in collaborazione con FIAT FCA, ha condotto alla sottomissione di un brevetto nazionale.

B3 Descrizione attività programmata nel triennio 2017-2019

(max 2000 caratteri)

1. Fabbricazione e caratterizzazione di materiali 2D ed eterostrutture

1-1. Design e caratterizzazione di bio-nano-strutture ibride cristalli 2D-biomolecole

E' già in svolgimento in collaborazione col Dip. di Scienze Chimiche della "Federico II" un progetto che mira alla realizzazione di strutture nano-bio basate sull'interazione tra cristalli 2D e biomolecole quali anticorpi e proteine più in generale. Molto brevemente si sta studiando l'interazione di grafene, MoS₂, WS₂ ed altri materiali 2D (fosforene) con proteine, quali l'idrofobina. Queste proteine sono dotate di terminali sia idrofili che idrofobi e, quindi, sono molto adatte a costituire un'interfaccia tra materiali inorganici nanostrutturati e materia

biologica. Enormi le potenziali applicazioni nel campo dell'elettronica organica, della robotica, dell'energetica e delle scienze della vita. Sono allo studio anche applicazioni nel campo della teranostica in collaborazione col Dipartimento di Patologia Generale dell'Università della Campania e nel campo delle proprietà battericide e della conservazione dei cibi in collaborazione con l'IZSM.

1.2 Realizzazione di un apparato di fotoluminescenza ultraveloce: Vogliamo estendere le spettroscopie presenti nel nostro laboratorio implementando un apparato di fotoluminescenza risolta nel tempo basata sul *kerr-gating*. La tecnica permetterà di misurare lifetimes sub-ps con elevata *sensitivity* ed in un ampio intervallo spettrale (500-1000nm) in modo da complementare la tecnica dell'assorbimento transiente e permettere di investigare e distinguere tra stati elettronici luminescenti e *dark*.

1.3 Fotofisica, dinamica e trasferimento di carica ultraveloce in cristalli 2D: Investigheremo le dinamiche eccitoniche in materiali 2D ed eterostrutture. Gli studi riguarderanno: (i) Dinamiche di generazione e ricombinazione di vari stati eccitonici (singolo eccitone, eccitone carico, trione, bieccitone..) in TMDs e loro dipendenza da numero di strati atomici, condizioni di fluenza ottica e temperatura. (ii) Dinamiche di generazione e ricombinazione di stati multi-eccitonici nel limite singolo fotone assorbito (*Carrier Multiplication -CM*) in TMD. (iii) Trasferimento ultraveloce carica in eterostrutture *p-n* van der Waals con separazione di elettrone e lacuna nei due materiali costituenti (*Exciton dissociation - ED*). Gli effetti di CM e ED sono alla base della realizzazione di fotorivelatori e celle solari con efficienza superiore al limite classico di Shockley-Queisser

2-Fotofisica di sistemi biologici e loro interazione con impulsi laser ultracorti:

2.1 Dinamica ultraveloce di Biomolecole: si pensa di estendere le tecniche di spettroscopia ultraveloce di biomolecole dai sistemi-modello semplificati quali il 5BU a molecole di maggiore complessità e interesse quali peptidi, oligonucleotidi, proteine e acidi nucleici. Ciò permetterà notevoli progressi nel campo della dinamica lineare e non lineare di molecole complesse e della comprensione dei meccanismi molecolari di interazioni di interesse fondamentale quali DNA-proteina e proteina-proteina e del danno indotto da radiazione UV-Vis a biomolecole all'interno di cellule e tessuti.

2.2 Cross-linking tra biomolecole: si pensa a generalizzare la tecnica di cross-linking indotto da impulsi laser UV tra biomolecole dalle cellule vive ai tessuti. Ciò permetterà di ricostruire mappe di interazioni tra biomolecole all'interno di tessuti, ciò che costituisce un nuovo potenziale formidabile strumento di imaging in tempo reale della materia soffice, biologica in particolare.

2.3 Immunosensori funzionalizzati per la rivelazione di idrocarburi: in continuità con la collaborazione con FIAT FCA, si pensa di estendere la tecnologia e il dispositivo per la rivelazione di IPA, per ora testato con successo sul terribile benzoapirene (si vedano questioni inerenti all'inquinamento presenti nell'area di Bagnoli e dell'Italsider di Taranto), anche ad altri IPA. In particolare, analizzando le microgoccioline di acqua che si formano nell'emissione da motori a combustione interna, si pensa di estendere la

tecnologia portatile alla rivelazione di IPA in fase liquida, e specificamente all'acqua di mare.

3-Applicazione di impulsi agli attosecondi

3.1 Applicazioni a microscopie super-risolve

In collaborazione con l'Università di Ottawa (P. Corkum, E. Karimi) è allo studio un'applicazione di impulsi ultrabrevi nell'UV-XUV, potenzialmente della durata di meno di 1 fs e spettralmente baricentrati intorno a 10-20 nm, alla microscopia STED. Tali impulsi di alte armoniche di fondamentali laser ultracorte sono generati con fasci ad anello e portano momento angolare orbitale. Dovrebbe essere così possibile estendere la STED al dominio dei pochi nm e renderla anche una tecnica altamente risolta nel dominio del tempo.

3.2 Spettroscopia UV/XUV ionica/elettronica di biomolecole negli attosecondi

In collaborazione col Politecnico di Milano si sta sviluppando una tecnica di spettroscopia ionica/elettronica da applicare a biomolecole in fase gassosa o in micro-goccioline basata su una tecnica di pompa/sonda che faccia uso di impulsi UV (di pochi fs) e XUV (della durata di 200-300 as). Si intende studiare fenomeni ultraveloci e fondamentali come l'influenza delle correlazioni quantistiche elettroniche in effetti di "charge transfer" e "charge migration" nelle biomolecole.

C1 Pubblicazioni scientifiche nel triennio 2014-2016/7

(indicare il numero complessivo nel triennio e elencare le più significative (max 10))

1. J. Kaur, A.M. Gravagnuolo, P. Maddalena, C. Altucci, P. Giardina, and F. Gesuele, "Green synthesis of luminescent and defect-free bio-nanosheets of MoS₂: interfacing two-dimensional crystals with hydrophobins", RSC Adv. (IF=3.29), **7**, 22400-22408 (2017).
2. B. Della Ventura, M. Iannaccone, R. Funari, M. Pica Ciamarra, C. Altucci, R. Capparelli, S. Roperto, and R. Velotta, "Effective antibodies immobilization and functionalized nanoparticles in a quartz-crystal microbalance-based immunosensor for the detection of parathion", PLOS ONE (IF=3.23), DOI:10.1371/journal.pone.0171754 (2017).
3. M. Micciarelli, B. Curchod, S. Bonella, C. Altucci, M. Valadan, U. Roethlisberger, and I. Tavernelli, "Characterization of the Photochemical Properties of 5-Benzyluracil via Time-Dependent Density Functional Theory", J. Phys. Chem A (IF=2.88), sottoposto (2017).
4. F. Itri, M.D. Monti, M. Chino, R. Vinciguerra, C. Altucci, A. Lombardi, R. Piccoli, L. Birolo, and A. Arciello, "Identification of novel direct protein-protein interactions by irradiation of living cells with femtosecond UV laser pulses", Biopolymers (IF=2.25), sottoposto (2017).
5. R. Benedetti, M. Conte, V. Carafa, F. De Bellis, J. Shail, F. Matarese, B. Della Ventura, F. Gesuele, R. Velotta, J. HA Martens, H.G. Stunnenberg, C. Altucci, L. Altucci, and A.

Nebbioso, "UV mediated time-resolved analysis of DNA-protein interactions in living cells: discriminating direct vs indirect interactions", Sci. Rep. (IF=5.52), sottoposto (2017).

6. B. Della Ventura, A. Ambrosio, A. Fierro, R. Funari, F. Gesuele, P. Maddalena, D. Mayer, M. Pica Ciamarra, R. Velotta, and C. Altucci, "Simple and Flexible Model for Laser-Driven Antibody-Gold Surface Interactions: Functionalization and Sensing", ACS Appl. Mater. Interfaces (IF=7.145), **8**, 21762-21769 (2016).
7. F. Itri, D.M. Monti, B. Della Ventura, R. Vinciguerra, M. Chino, F. Gesuele, A. Lombardi, R. Velotta, C. Altucci, L. Birolo, R. Piccoli, and A. Arciello, "Femtosecond UV-laser pulses to unveil protein-protein interactions in living cells", Cellular and Molecular Life Sciences (IF=5.81), **73**, 637-648 (2016).
8. M. Valadan, D. D'Ambrosio, F. Gesuele, R. Velotta, C. Altucci, "Temporal and spectral characterization of femtosecond deep-UV chirped pulses", Laser Physics Letters (IF=2.46), **12**, art. no. 025302 (2015).
9. R. Funari, B. Della Ventura, R. Carrieri, L. Morra, E. Lahoz, F. Gesuele, C. Altucci, R. Velotta, "Detection of parathion and patulin by quartz-crystal microbalance functionalized by the photonics immobilization technique", Biosensors and Bioelectronics (IF=6.41), **67**, 224-229 (2015).
10. M. Micciarelli, M. Valadan, B. Della Ventura, G. Di Fabio, L. De Napoli, S. Bonella, U. Roethlisberger, I. Tavernelli, C. Altucci, and R. Velotta, "Photophysics and photochemistry of a DNA-Protein Cross-Linking Model: A Synergistic Approach Combining Experiments and Theory", J. Phys. Chem. B (IF=3.3), **118**, 4983-4992 (2014).
11. R. Funari, B. Della Ventura, L. Schiavo, R. Esposito, C. Altucci, and R. Velotta, "Detection of parathion pesticide by quartz crystal microbalance functionalized with UV-activated antibodies", Anal. Chem. (IF=5.64), **85**, 6393-6397 (2013).
12. M. Micciarelli, C. Altucci, B. Della Ventura, R. Velotta, V. Tosa, A. B. G. Perez, M. P. Rodriguez, and A. R. de Lera, "Low-lying excited-states of 5-benzyluracil", Phys. Chem. Chem. Phys. (IF=4.49), **15**, 7161-7173 (2013).

C2 Presentazioni a Conferenze internazionali e nazionali

(solo se lo speaker è tra il personale elencato nel punto A3)

1. **J. Kaur**, A. Vergara, M. Rossi, A. M. Gravagnuolo, M. Valadan, F. Gesuele, P. Giardina and C. Altucci, "Scalable production of 2D materials based Heterostructures through green route", European Graphene Forum - EGF 2017/Smart Materials and Surfaces - SMS EUROPE 2017, Parigi 26-28 aprile 2017.
2. **C. Altucci**, A. Ambrosio, A. Amoresano, F. Corrado, B. Della Ventura, A. Fierro, R. Funari, F. Gesuele, P. Maddalena, M. Pica Ciamarra, R. Velotta, "Modelling Antibody - Gold Surface Interactions Driven by Ultrashort UV Laser Pulses", International Conference on Biosensing Technology 2017, Riva del Garda 7 - 10 maggio 2017.

3. **Felice Gesuele**, Carlo Altucci, Pasquale Maddalena, "Ultrafast hyperspectral absorption spectroscopy of 2D crystals ", Paper 10228-21, SPIE Optics+Optoelectronics, Prague - Czech Republic 24 - 27 April 2017 (ORAL presentation)
4. **Felice Gesuele**, Carlo Altucci, Pasquale Maddalena, "Ultrafast carrier dynamics in atomically thin 2D transition metal dichalcogenides", Paper No.1 10348-61, SPIE Optics + Photonics, San Diego USA, 6-10 Agosto 2017 (POSTER presentation).
5. **C. Altucci**, "Ultrafast photo-physics and photo-chemistry for model systems of biomolecule interactions", **FisMat 2015**, Palermo, 28 Settembre-2 Ottobre 2015, (invited).
6. M. Valadan, **F. Gesuele**, R. Velotta, C. Altucci, "Temporal and Spectral Characterization of Femtosecond Deep UV Pulses", **FisMat 2015**, Palermo, 28 Settembre-2 Ottobre 2015, (poster presentation).
7. **F. Gesuele**, C. Altucci, M. Valadan, R. Velotta, "Ultrafast Kerr Nonlinearities in Atomically thin MoS₂", **Fotonica AEIT 2014**, Napoli, 12-14 Maggio 2014 (oral presentation).
8. **M. Valadan**, D. D'Ambrosio, F. Gesuele, R. Velotta, C. Altucci, "Linear and nonlinear optical methods for temporal characterization of femtosecond UV pulses", **SPIE Photonics Europe**, Brussels, Belgium, 14-17 April 2014, (oral presentation).
9. **F. Gesuele**, R. Velotta, C. Altucci, M. Valadan, "Observation of large-Kerr nonlinearities in atomically thin MoS₂", **SPIE Photonics Europe**, Brussels, Belgium, 14-17 April 2014, (poster presentation).

C3 Presentazioni di brevetti internazionali e nazionali

C. Altucci, B. Apicella, M. V. Prati, and M. Passaro, "Dispositivo portatile e metodo per la rivelazione e la misura di antigeni specifici", brevetto depositato presso Ufficio Italiano Brevetti (2015, n. domanda 102016000001660).

D1 Progetti di ricerca attivi

(Progetti di Enti di ricerca, Progetti Europei, Progetti MIUR, PON, POR, ...)

Progetti attivi

- Progetto "MERCURIO" (Rivelazione e Caratterizzazione di inquinanti tossici in acqua di mare ed animali marini), Misura 3.5 (Progetti Pilota), Fondi FEP Campania 2007-2013, Bando progetti Retrospettivi, Decreto Dirigenziale della Regione Campania n.858 del 31/12/2015 di ammissibilità al finanziamento (finanziamento del Dipartimento pari a **414.7 k€**. Responsabile per il Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini": **C. Altucci**)
- Per il consorzio europeo LaserLab Europe il progetto (SLIC002281) "Time-resolved study of the laser mediated interactions between peptides and proteins", da svolgersi negli anni 2017-2018 in collaborazione col laboratorio LIDYL - CEA (Sacaly - Francia).

Recenti progetti gestiti dal gruppo:

2008 – 2012 Progetto triennale, FP7-“SME-driven”, ATLAS (Development of Laser-Based Technologies and Prototype Instruments for Genome-Wide Chromatin ImmunoPrecipitation Analyses). Budget complessivo dalla UE nel progetto è stato pari a 2.9 M€, di cui circa 820 k€ al gruppo del Dip. Fisica Coordinato da **C. Altucci**.

2011-2015 Progetto PON “Metodologie Innovative di Sviluppo di Motopropulsori Automobilistici” (cod. 01_01517). Budget al gruppo 350 k€. Coordinatore **C. Altucci**.