

# Attualità

## CONGRESSO DCTC 2023 ALLA SCUOLA NORMALE SUPERIORE

**Claudio Greco**

*Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Terra*

[claudio.greco@unimib.it](mailto:claudio.greco@unimib.it)

*Lo scorso settembre 2023 si è svolta a Pisa l'ottava edizione del Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della Società Chimica Italiana. Il convegno, che ha avuto luogo presso la Scuola Normale Superiore, ha dato occasione alla comunità dei chimici teorico-computazionali italiani di confrontare gli ultimi sviluppi metodologici ed applicativi disponibili nei diversi ambiti, in un contesto multidisciplinare e interdisciplinare.*



*Il Palazzo della Carovana, sede del congresso DCTC2023. In basso a sinistra, i membri del Comitato organizzatore del Congresso; da sinistra a destra: Federico Lazzari, Marco Mendolicchio, Vincenzo Barone, Nicola Tasinato, Niccolò Albertini*

**D**al 20 al 22 settembre 2023 si è svolta a Pisa presso la Scuola Normale Superiore l'ottava edizione del Congresso della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale (DCTC) della Società Chimica Italiana. Lo scopo del convegno è stato quello di permettere alla comunità dei chimici teorico-computazionali italiani di confrontare gli ultimi sviluppi metodologici ed applicativi disponibili nei diversi ambiti, in un contesto multidisciplinare e interdisciplinare. Il convegno ha ospitato oltre 110 partecipanti, molti fra i quali studenti e giovani ricercatori di università e centri di ricerca; è stato dato ampio spazio a conferenze su invito di esperti di rilievo nazionale e internazionale e alle presentazioni di giovani ricercatori sia in forma orale che tramite ampie sezioni dedicate a flash communications e all'esposizione di presentazioni in formato poster. Il Congresso è stato anche occasione di confronto sulle tematiche del finanziamento della ricerca di base nel corso di un'apposita tavola rotonda con autorevoli relatori accademici e ministeriali: prof. Carlo Adamo (Chimie Paris Tech PSL - Parigi, direttore del i-CleHS joint institute Chimie ParisTech PSL - CNRS), prof.ssa Angela Agostiano (Università di Bari, presidente eletta EuChemS), dott. Gianluigi Consoli (MUR), prof. Andrea Caneschi (Università di Firenze, direttore INSTM), prof. Marco Mancini (Sapienza Università di Roma, presidente del Comitato Nazionale per la Valutazione della Ricerca). Infine, il Congresso è stato il luogo delle cerimonie di conferimento dei premi annuali assegnati dalla Divisione seguite dalle presentazioni scientifiche dei premiati.

Il convegno, avviatosi con il saluto del Presidente della DCTC, prof. Claudio Greco, si è articolato in 10 sessioni, sei delle quali aperte da talk plenari su invito. Il primo talk su invito è stato tenuto dal prof. Gianfranco Pacchioni (Università di Milano - Bicocca), già primo Presidente della DCTC dopo la sua fondazione all'inizio dello scorso decennio. Nella sua presentazione, il prof. Pacchioni ha inizialmente ricordato che uno degli obiettivi della teoria della struttura elettronica è predire la reattività chimica e le proprietà catalitiche, e ha rimarcato quanto ciò sia impegnativo a causa del gran numero di variabili che determinano le prestazioni di un catalizzatore eterogeneo. La complessità del problema si è ridotta notevolmente con l'avvento dei catalizzatori a singolo atomo (SAC), nuovi sistemi composti da un singolo metallo di transizione stabilizzato su una matrice solida. I SAC offrono notevoli vantaggi potenziali rispetto alle nanoparticelle metalliche supportate più convenzionali, in termini di selettività e di materiali necessari per preparare i catalizzatori. Molta attenzione è stata dedicata in particolare ai SAC basati su grafene per reazioni elettrocatalitiche, come la riduzione dell'ossigeno (ORR), l'evoluzione dell'ossigeno (OER) e la produzione di idrogeno molecolare (HER). In questo contesto, il prof. Pacchioni ha notato come si stia assistendo a una notevole crescita del numero di studi teorici basati sulla teoria del funzionale della densità (DFT) e di proposte di descrittori universali che dovrebbero fornire una guida agli sperimentatori per la sintesi di nuovi catalizzatori e ha analizzato criticamente alcuni dei problemi attuali legati alla previsione dell'attività dei SAC basati sulla DFT (accuratezza dei calcoli, trascuratezza di contributi importanti nei modelli utilizzati, significato fisico dei descrittori proposti, insieme a set di dati inesatti utilizzati per addestrare algoritmi di apprendimento automatico, problemi di riproducibilità). Ne consegue che il "design razionale" di un catalizzatore basato su alcuni dei descrittori universali proposti o sulla selezione DFT-based di un gran numero di strutture dovrebbe essere considerato con molta attenzione e spirito critico.

Il secondo talk plenario, che ha aperto la seconda sessione del convegno, ha visto quale speaker il prof. Massimiliano Aschi (Università dell'Aquila), che ha discusso temi in relazione con la modellazione dei sistemi in fase liquida, che ha sempre rappresentato una sfida, poiché la maggior parte delle osservabili correlate (indipendentemente dall'energia e dalla scala temporale in cui emergono) rappresenta una convoluzione, ovvero tipicamente medie, di proprietà che coinvolgono gradi di libertà classici e quantistici. In questo contesto, per lo studio di questi sistemi è obbligatorio un forte intreccio tra la chimica quantistica e la meccanica statistica classica. Il laboratorio del prof. Aschi è impegnato nello studio di questi sistemi da quasi due decenni, e nella sua presentazione il docente ha illustrato alcuni tra i risultati più significativi raggiunti dal suo gruppo di ricerca nel campo della termodinamica delle reazioni chimiche, della cinematica/dinamica e delle proprietà spettroscopiche.

La seconda giornata del congresso ha avuto avvio con il contributo plenario del dott. Alessio Petrone (Università di Napoli Federico II), che ha illustrato i risultati di studi di dinamica molecolare *ab initio* combinata con un innovativo protocollo di analisi elettronica e vibrazionale risolta nel tempo, effettuati per l'approfondimento dei fingerprint spettroscopici risultanti da fenomeni di trasferimento di carica e dalla formazione di eccitoni. La fotodinamica degli stati eccitati di molecole prototipiche in fase gassosa insieme a sistemi più complessi in soluzione è stata utilizzata come *case study*, mostrando le basi molecolari dell'evoluzione temporale dei fingerprint elettronici e vibrazionali a seguito dell'eccitazione. In particolare, come casi-studio per il test degli specifici strumenti e protocolli di analisi sviluppati dal gruppo del dott. Petrone, quest'ultimo ha illustrato i risultati ottenuti in tema di dinamica elettronica associata al trasferimento di carica metallo-legante fotoindotto in soluzioni acquose di  $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]^{4+}$ ,  $\text{dcbpy} = (4,4'\text{-dicarbossi-2,2'\text{-bipyridine})$  e  $\text{d}''\text{N3}^{4+}$ , un fotosensitizzatore per celle solari.

La prof.ssa Silvia Casassa (Università di Torino) ha tenuto il successivo plenary talk, focalizzato sull'illustrazione delle feature innovative dell'ultima versione del programma CRYSTAL (CRYSTAL23), un progetto di lunga durata per lo sviluppo di strumenti scientifici per simulazioni quantomeccaniche dei materiali. La particolarità di CRYSTAL, nel campo della fisica e della chimica dello stato solido, deriva dall'uso di funzioni di base centrate sugli atomi nel contesto di un approccio a combinazione lineare di orbitali atomici (LCAO) e dall'efficienza nella valutazione delle serie di scambio di Fock

(l'inclusione di una frazione di scambio di Fock nel potenziale di scambio-correlazione della teoria funzionale della densità è fondamentale per una migliore descrizione di molte proprietà dei materiali). Nella sua presentazione, la prof.ssa Casassa ha riassunto le principali caratteristiche di CRYSTAL ed ha esaminato alcune delle novità dell'ultima versione del programma, quali il calcolo dell'accoppiamento spin-orbita e l'analisi topologica della densità di elettroni per lantanidi e attinidi. L'ultima conferenza plenaria del secondo giorno del convegno è stata tenuta dalla prof.ssa Cristina Puzzarini (Università di Bologna) e ha riguardato gli approcci teorici per lo studio della chimica dello spazio interstellare; questa si verifica in condizioni estreme, con temperature che vanno da 10 a centinaia di K, densità molto basse e presenza di radiazioni ionizzanti. A causa di tali condizioni estreme, le reazioni chimiche che coinvolgono ioni o radicali come reagenti risultano essere efficienti. Le reazioni in questione sono insolite o addirittura impraticabili nelle condizioni terrestri. Il mezzo interstellare (ISM) è caratterizzato anche da turbolenza e regioni colpite da shock. La chimica guidata da onde d'urto contribuisce ad ampliare l'inusuale reattività chimica e porta alla formazione sia di specie molecolari transitorie che stabili. In breve, l'ISM è caratterizzato da una chimica che può essere definita come esotica rispetto allo standard terrestre e può portare alla formazione di molecole instabili e/o altamente reattive. Queste includono radicali e ioni, ma anche sistemi insaturi a guscio chiuso come immine e catene di atomi di carbonio. Grazie alla densità molto bassa dell'ISM, queste specie reattive sopravvivono abbastanza a lungo da poter essere rilevate. La strategia sviluppata presso il laboratorio della prof.ssa Puzzarini per affrontare le sfide della caratterizzazione della reattività chimica e delle specie coinvolte così insolite è stata presentata mediante esempi significativi, con un'enfasi sulla metodologia computazionale da utilizzare. Gli esempi illustrativi hanno spaziato da specie prebiotiche potenziali, quali (Z)-1,2-etenediolo e allilimina, a specie radicaliche. Per quanto riguarda la reattività chimica, l'attenzione si è focalizzata sul meccanismo generale di reazione relativamente alla metanimmina che reagisce con una specie radicalica, e sulle vie di formazione in fase gassosa per gli isomeri di  $\text{CH}_2\text{SO}$ .

La terza e ultima giornata del congresso si è aperta con la conferenza plenaria della prof.ssa Adriana Pietropaolo (Università di "Magna Græcia" di Catanzaro), che si è concentrata sul modeling teorico di materiali chirali fotoattivi. Questo tipo di materiali sta attirando un notevole interesse a causa della loro applicazione rilevante in ambito di optoelettronica e dell'imaging ad alta risoluzione. I materiali chirali luminescenti includono sistemi organici chirali, insieme a strutture chirali inorganiche. In questo contesto, i materiali ibridi stanno rivoluzionando il campo della scienza dei materiali per l'optoelettronica perché possono regolare le proprietà dei predetti sistemi. Una classe recente e interessante di materiali chirali luminescenti è rappresentata dalle perovskiti ibride chirali, che mostrano emissioni circolarmente polarizzate di rilievo applicativo, senza la necessità di costosi magneti o temperature estremamente basse. In tale contesto, le moderne simulazioni e modellizzazioni multiscala hanno un livello di precisione senza precedenti, consentendo una progettazione efficiente di materiali luminescenti chirali; la prof.ssa Pietropaolo ha presentato recenti risultati di simulazioni di materiali organici e ibridi, come polimeri elicoidali e perovskiti ibride chirali. I concetti di progettazione chirale si basano su approcci avanzati di simulazione molecolare e calcoli TD-DFT. Questa strategia di modeling consente di considerare una varietà di contributi, tra cui le rotazioni molecolari all'interno della struttura chirale, che possono influenzare le proprietà chiroptiche generate.

Le altre presentazioni tenutesi nel corso delle sessioni del congresso dedicate ai talk scientifici hanno riguardato svariate tematiche di frontiera, dagli sviluppi metodologici in ambito semiclassico e nel contesto delle simulazioni di spettri vibrazionali, fino a studi di dinamica molecolare *ab initio* anche in sistemi fuori dall'equilibrio, passando per studi di struttura elettronica di sistemi di interesse applicativo. L'ultima nota riguarda i poster, presentati da giovani ricercatori su varie tematiche, quali ad esempio l'applicazione di approcci innovativi di spettroscopia computazionale e lo studio di fenomeni reattivi e dinamici di interesse applicativo-tecnologico.