



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

SEMINARI ERC



Data

*Mercoledì 28 Febbraio 2018, ore 11:00
Aula Bianchi, Dipartimento di Chimica*

Oratore

Prof. Chiara Castiglioni,
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica
Giulio Natta, Politecnico di Milano

Titolo

**Spettroscopia vibrazionale per la scienza dei materiali:
sinergie tra l'osservazione sperimentale e la
modellazione teorica dello spettro**

Coordinatore

Michele Ceotto
Dipartimento di Chimica

Abstract: Le spettroscopie infrarossa e Raman sono strumenti potenti per l'analisi chimica e strutturale di molecole e materiali molecolari. Proprio perché permettono il riconoscimento chimico mediante un'analisi veloce e a basso costo, la spettroscopia IR - e più recentemente anche la spettroscopia Raman - sono considerate strumenti per applicazioni analitiche, anche di routine. Lo spettro tuttavia non è solo "l'impronta digitale della molecola" oppure un insieme di dati (caratteristiche frequenze di assorbimento) che permettono di riconoscere la presenza di specifici gruppi chimici in campioni complessi di composizione incognita. I dati di frequenza e di intensità (intensità di assorbimento IR o di Scattering Raman) hanno un contenuto di informazione, relativamente alle caratteristiche chimico-fisiche della materia indagata, che supera di molto il mero riconoscimento chimico. La possibilità di "estrarre" informazioni di tipo strutturale, di diagnosticare interazioni inter- e intramolecolari e persino "leggere" caratteristiche della struttura elettronica, passa necessariamente attraverso l'ausilio di modelli teorici. In questo contesto, a partire dagli anni 60, l'analisi degli spettri IR e Raman si è avvalsa di un approccio teorico basato sulla costruzione di "campi di forza" empirici, capaci di riprodurre efficacemente gli spettri in frequenza e fornire una dettagliata "assegnazione" delle transizioni attraverso la determinazione e l'analisi dei modi normali vibrazionali, e ha fatto uso della teoria dei gruppi per la determinazione delle regole di selezione derivanti dalla simmetria della molecola (o del cristallo) studiati. A partire dagli anni 90, la possibilità di predire gli spettri vibrazionali con approccio "first principles" per composti molecolari di dimensioni via via maggiori, ha potenziato grandemente l'interpretazione degli spettri, basata sul confronto tra i dati misurati e quelli ottenuti da simulazione. Gran parte dei lavori (anche i più recenti) si basano su calcoli nell'ambito della Density Functional Theory (DFT); gli spettri sono calcolati a partire da geometrie molecolari ottimizzate, con "doppia



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

SEMINARI ERC



approssimazione armonica”. Più recentemente sono stati implementati codici che permettono di superare i limiti di una descrizione di potenziale armonico, oppure che sfruttano un approccio completamente differente, “ricostruendo” gli spettri da dinamiche molecolari *ab-initio*. In questo seminario vorrei illustrare alcune potenzialità (e limiti) dell’uso di strumenti teorici per l’interpretazione di spettri sperimentali di materiali che presentano interessanti e non ovvie caratteristiche strutturali ed elettroniche. In particolare illustrerò studi vibrazionali di materiali caratterizzati dalla presenza di elettroni pi-greco delocalizzati quali molecole organiche e polimeri semiconduttori, di idrocarburi aromatici policiclici quali modelli molecolari di grafiti nanostrutturate e grafene, di catene poliiniche. Mostrerò inoltre come possa essere affrontato il problema della simulazione (e interpretazione) dello spettro di sistemi molecolari caratterizzati da numerose conformazioni stabili e di sistemi cristallini caratterizzati da polimorfismo.