

Corsi del Dottorato di Scienze Chimiche e relativi Docenti

I SEMESTRE ANNO 2016 (1 DICEMBRE 2016-28 FEBBRAIO 2017)

- 1) Applicazione dei Metodi Computazionali in Chimica (spettroscopia molecolare)**
6 CFU, 48 ore
Luigi Bencivenni
 - 2) La teoria del funzionale densità: una guida per lo studio dei materiali complessi.**
3 CFU, 24 ore
Enrico Bodo
 - 3) Uso e Sostenibilità dei Materiali Polimerici**
6 CFU, 48 ore
Loris Pietrelli-Enea, ENEA,
 - 4) Tecniche per lo Studio di Sistemi Dispersi**
6 CFU, 48 ore
Luciano Galantini
 - 5) La Spettroscopia Raman nella caratterizzazione dei materiali: principi ed applicazioni**
3 CFU, 24 ore
Delia Gazzoli
-

II SEMESTRE ANNO 2017 (1 APRILE-30 GIUGNO 2017)

- 1) Metodi computazionali per la modellizzazione di sistemi molecolari complessi**
3 CFU, 24 ore
Marco D'Abramo
- 2) Metodi computazionali in Chimica Organica**
3 CFU, 24 ore
Paolo Mencarelli
- 3) Nanotecnologie e nanomateriali per applicazioni industriali**
6 CFU, 48 ore
Cleofe Palocci
- 4) Chemiometria applicata con elementi di MATLAB**
6 CFU, 48 ore
Federico Marini
- 5) Chimica Supramolecolare**
6 CFU, 48 ore
Stefano Di Stefano

Orario I semestre

<i>Professore</i>	<i>Lunedì</i>	<i>Martedì</i>	<i>Mercoledì</i>	<i>Giovedì</i>	<i>Venerdì</i>	<i>INIZIO</i>	<i>CFU</i>
Bencivenni	-	11-13	11-13	10-12	-	1/12/2015	6
Bodo	11-13	14-16	-	-	-	1/12/2015	3
Pietrelli	-	9-11	-	9-10	9-11	1/12/2015	6
Galantini	9-11	-	9-11	16-18	-	1/12/2015	6
Gazzoli	13-15	-	-	12-14	-	1/12/2015	3

Orario II semestre

<i>Professore</i>	<i>Lunedì</i>	<i>Martedì</i>	<i>Mercoledì</i>	<i>Giovedì</i>	<i>Venerdì</i>	<i>INIZIO</i>	<i>CFU</i>
D'Abramo		14-16			14-16	1/4/2016	3
Mencarelli	14-16	-	14-16	-	-	1/4/2016	3
Palocci	-	9-11	-	9-11	9-11	1/4/2016	6
Marini		14-16	16-18	14-16		1/4/2016	6
Di Stefano	16-18	16-18	-	16-18		1/4/2016	6

**I CORSI SONO TENUTI TUTTI IN AULA F
PIANO TERRA VECCHIO EDIFICIO DI CHIMICA**

Prof. Osvaldo Lanzalunga
Coordinatore del Dottorato in Scienze Chimiche
Mail: osvaldo.lanzalunga@uniroma1.it

Programmi dei Corsi Istituzionali del Dottorato in Scienze Chimiche

I SEMESTRE 2016

1) Applicazione dei Metodi Computazionali in Chimica (6 CFU)

Prof. Luigi Bencivenni

Obiettivi del Corso

Il corso, dedicato agli studenti di Dottorato di Ricerca, introduce alle teorie di base della Chimica Computazionale ed in particolar modo alla loro applicazione nello studio delle proprietà dei sistemi molecolari. Questo corso, pur essendo essenzialmente applicativo, necessita di alcuni richiami della teoria di base (illustrati dettagliatamente nel programma).

Risultati dell'apprendimento

Apprendimento dei concetti basilari della Chimica Computazionale. Acquisizione della capacità di utilizzo critico e consapevole dei metodi computazionali finalizzati allo studio delle proprietà molecolari (struttura molecolare, spettri rotazionali, vibrazionali, spettro NMR, applicazioni termodinamiche: equilibrio chimico ed equilibri conformazionali). Le conoscenze acquisite saranno valutate mediante un esame orale (discussione di un tema assegnato individualmente).

Programma

Introduzione ai metodi di struttura elettronica molecolare

Metodo Hartree-Fock. Il metodo variazionale e le equazioni di Hartree-Fock per la determinazione degli orbitali molecolari: energia degli orbitali e Teorema di Koopman per le energie di ionizzazione e le affinità elettroniche. Espansione degli Orbitali Molecolari su funzioni di base e metodo di Roothan-Hall. Matrice di Fock, Matrice di Densità Elettronica. Proprietà mono-elettroniche: densità elettronica, potenziale elettrostatico molecolare, momento di dipolo elettrico, analisi popolazionale della densità elettronica secondo Mulliken.

Basis Sets di espansione per orbitali molecolari: Funzioni di Slater, funzioni di base Gaussiane, contrazione delle funzioni Gaussiane. Set di Base minimale, Set di Base double zeta, funzioni di base di polarizzazione, funzioni di base diffuse.

Ottimizzazione di geometria molecolare: caratterizzazione della superficie di energia potenziale (PES), punti di minimo dell'energia e punti di sella (stati di transizione), gradiente ed Hessiano dell'energia molecolare. ricerca delle strutture degli stati di transizione.

Metodi di Correlazione Elettronica: correlazione elettronica, funzioni d'onda *post*-SCF: metodi di Interazione di Configurazione, metodo perturbativi Moeller-Plesset, metodi Coupled-Cluster.

Teoria del Funzionale di Densità: teoremi di Heomborg e Khon, metodo di Khon-Sham, funzionali di scambio e correlazione: funzionali nella approssimazione di densità locale (LDA), funzionali non locali e funzionali ibridi.

Proprietà molecolari: le proprietà molecolari come derivate dell'energia elettronica: frequenze vibrazionali armoniche e intensità IR e Raman. Assegnazione degli spettri vibrazionali di molecole poliatomiche mediante l'analisi P.E.D. Termodinamica statistica e teoria dello stato di transizione

Distribuzione di Boltzman, funzioni di partizione molecolari e calcolo delle proprietà termodinamiche di gas ideali. Stato di transizione ed energia di attivazione.

Modelli di solvatazione: metodi per lo studio dell'effetto del solvente sulle proprietà molecolari. Il modello del Polarizable Continuum Model (PCM).

Testi consigliati

F. Jensen "Introduction to Computational Chemistry", Wiley, 1996

J.B. Foresman and Ae. Frisch, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", 2nd Edit., Pittsburg, 1994

An Introduction to Theoretical Chemistry

2) La teoria del funzionale densità (DFT): una guida per lo studio dei materiali complessi.

Prof Enrico Bodo

3CFU

- La chimica computazionale: applicazioni, sistemi studiabili, metodi e attendibilità.
 - Il modello base della teoria: definizioni, campo di applicazione, relazioni con altri metodi.
 - La natura quantistica degli elettroni e la correlazione elettronica.
 - L'idea di base: la densità elettronica e l'interazione tra elettroni: le funzioni "hole" e le densità di probabilità.
 - Un po' di storia: i primi tentativi di descrivere i sistemi atomici e molecolari usando la densità elettronica.
 - Il fondamento matematico: i teoremi di Hohenberg-Kohn.
 - Il metodo DFT in pratica: il metodo di Kohn-Sham.
 - Alla ricerca del funzionale perfetto: esempi e nomenclatura dei funzionali.
 - Il metodo del campo autoconsistente nella formulazione DFT: algoritmi e codici.
 - Le performance del modello e le sue capacità predittive: le strutture molecolari, la termodinamica, le proprietà elettriche e magnetiche, la reattività chimica.
 - La frontiera: stati elettronici eccitati, dinamica ab-initio, applicazioni recenti e stato dell'arte della teoria DFT.
-

3) Uso e Sostenibilità dei Materiali Polimerici

6 CFU

Prof. Loris Pietrelli

FINALITÀ DEL CORSO

Conciliare le conoscenze scientifiche e tecnologiche per favorire una visione allargata alla sostenibilità non solo economica di un materiale polimerico a partire dal processo produttivo.

Fornire una corretta ed efficace conoscenza delle fasi di un processo chimico fornendo tutte le informazioni correlate all'impatto che esse generano sull'ambiente.

Analizzare, in dettaglio, le applicazioni della chimica fisica a problemi di carattere ambientale al fine di valutare i rendimenti e la sostenibilità dei materiali polimerici e dei relativi processi produttivi.

Fornire allo studente competenze di tipo tecnologico sui processi chimici di conversione delle materie prime, del recupero e del riciclaggio, sulla connessione processo-prodotto-impatto.

Far crescere una generazione di chimici industriali da inserire nelle attività industriali riguardanti le tecnologie dell'industria chimica non che in altri settori quali la protezione ambientale e la riduzione del rischio delle attività produttive.

Programma

Introduzione al corso

Evoluzione e contraddizioni del concetto di sostenibilità: Sviluppo, preservazione/conservazione, chimica, fisica, biologia, ingegneria: i diversi punti di vista dello stesso problema. Le contraddizioni nell'uso di alcuni materiali polimerici.

I due volti della chimica: benefici e rischi: Aspetti socio economici. Valutazione delle criticità nella produzione.

Chimica verde e problemi etici: Criteri identificativi. Oltre il petrolio.

La normativa: Decreto unico, REACH, analisi dei rischi ed autorizzazioni. Limiti al riciclaggio. I consorzi di recupero.

Verso un uso razionale delle risorse: Simbiosi industriale, *Urban mining*, riciclaggio, sostituzione dei reagenti, verso una produzione con impatto ambientale ridotto.

Analisi di un processo produttivo: Relazione fra materiale e aspetti funzionali. Aspetti economici, normativi, ambientali e commerciali: dal laboratorio all'impianto.

Criteri di valutazione di un processo produttivo sostenibile.

La certificazione dei processi produttivi: LCA, EMAS, etc, Esempio di applicazione ad un caso pratico.

Rifiuto: problema o risorsa? Problemi socio economici connessi al riciclaggio. Opzioni di riciclaggio e tecnologie.

TESTI DI RIFERIMENTO: materiale didattico distribuito dal docente

4) Tecniche per lo Studio di Sistemi Dispersi

6CFU

Prof Luciano Galantini

Introduzione ai colloidali. Definizione di colloidali e loro catalogazione: aerosols, emulsioni, sospensioni colloidali, gels, dispersioni solide, colloidali di associazione, cristalli liquidi. I colloidali e la chimica fisica delle interfasi. Stabilità dei colloidali: forze interparticellari, le forze intermolecolari alla base delle interazioni interparticellari, forze di van der Waals e costante di Hamaker, influenza del mezzo solvente, interazioni elettrostatiche: il doppio strato elettrico, influenza di materiali adsorbiti sulla superficie delle particelle, adsorbimento reversibile, effetto di polimeri. Potenziale DLVO. Processi di distruzione dei colloidali. Cenni sull'interesse dei colloidali nelle nanotecnologie.

Principi della diffusione di radiazioni. Polarizzabilità della materia (orientazionale, di distorsione ed elettronica). La diffusione elastica e anelastica della radiazione elettromagnetica. Diffusione di Rayleigh e di Thompson. Interferenza delle onde diffuse da una distribuzione discreta e continua di diffusori. Radiazione diffusa da una dispersione di particelle colloidali in presenza di solvente (caso dei raggi-X e della luce).

Diffusione statica della luce e dei raggi-X. Intensità diffusa da una dispersione di particelle piccole rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Il fattore di struttura e la funzione di distribuzione radiale. Compressibilità osmotica e sviluppo del viriale. I coefficienti del viriale dalla termodinamica statistica. Il plot di Debye. Intensità diffusa da una dispersione di particelle grandi rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Fattore di forma e raggio di

girazione. Il plot di Zimm, di Guinier. I polimeri e il plot di Kratky. Polidispersità ed effetti sulla determinazione della massa e del raggio di girazione. Ricostruzione della struttura a bassa risoluzione di particelle colloidali in soluzioni diluite. Soluzioni concentrate ed approssimazione di disaccoppiamento. Descrizione delle strumentazioni per misure di diffusione della luce e di raggi-X a piccoli angoli. Esperienze di laboratorio.

Diffusione dinamica della luce. Dipendenza dal tempo dell'intensità diffusa. Funzioni di autocorrelazione del campo elettrico e dell'intensità della luce diffusa. Coefficiente di diffusione collettiva. Polidispersità: analisi dei cumulanti e metodi per la determinazione della distribuzione dei tempi di rilassamento. Funzioni di autocorrelazione per dispersioni di particelle grandi e contributo rotazionale. Esperienza di laboratorio.

Risonanza magnetica nucleare in gradiente di campo magnetico pulsato. Richiami sui principi della risonanza magnetica nucleare. I tempi di rilassamento. Sequenza spin echo ed esperimento di Hahn.

Sequenza spin echo ed esperimento di Hahn. Spin-echo in gradiente di campo magnetico pulsato: sequenze principali. Il coefficiente di auto diffusione. Polidispersità: valore medio e distribuzione dei coefficienti di diffusione.

Diffusione traslazionale e proprietà dei colloid. Effetti delle interazione sui coefficienti di auto diffusione e di diffusione collettiva. Coefficiente di diffusione libera: equazione di Stokes Einstein e raggio idrodinamico. Metodi per il calcolo del raggio idrodinamico dalla struttura delle particelle.

5) La Spettroscopia Raman nella caratterizzazione dei materiali: principi ed applicazioni

Prof. Delia Gazzoli

3 CFU

Obiettivi

Il corso, articolato in lezioni teoriche ed esercitazioni di laboratorio, è focalizzato sull'acquisizione dei principi fondamentali dello scattering Raman allo scopo di comprenderne la potenzialità e l'applicabilità allo studio di varie tipologie di materiali (organici ed inorganici).

Programma

Interazione radiazione elettromagnetica-materia. Introduzione allo scattering della luce: scattering Rayleigh (quasi elastico) e Raman (anelastico).

Trattazione classica dell'effetto Raman. Cenni al trattamento quantistico: operatore polarizzabilità e concetto di livello virtuale. Regole di selezione di simmetria, cenni di teoria dei gruppi. Confronto con la spettroscopia IR.

Scattering Raman risonante, SERS (surface-enhanced Raman scattering) e cenni a tecniche avanzate basate sullo scattering Raman.

Apparati sperimentali per spettroscopia Raman: strumentazione e configurazione per la raccolta dei dati. Interpretazione degli spettri: aspetti teorici e pratici.

Illustrazione di studi relativi a materiali inorganici ed organici, di interesse per i beni culturali, per applicazioni biologiche e medico-farmacologiche.

Esperienze di laboratorio: acquisizione ed interpretazione di spettri Raman di vari materiali.

II SEMESTRE 2017

1) Metodi computazionali per la modellizzazione di sistemi molecolari complessi 3 CFU

Prof. Marco D'Abramo

Programma

1. Introduzione alle tecniche computazionali.

Principi di base della dinamica molecolare classica, limiti, scopi ed attendibilità.

Introduzione all'uso di software applicativi per la costruzione e visualizzazione di sistemi molecolari.

Cenni di metodi misti QM/MM: trattamento esplicito degli elettroni.

2. Modellizzazione di sistemi complessi: dalla struttura alla dinamica.

Come si costruisce un sistema complesso: da soluzioni pure a complessi macromolecolari.

Metodi avanzati di campionamento e di analisi delle traiettorie.

Metodi avanzati di calcolo: introduzione all'High Performance Computing.

3. Esempi pratici ed applicazioni:

- Liquidi e soluzioni: calcolo di proprietà termodinamiche e dinamico-strutturali
- Peptidi: proprietà dinamiche e strutturali
- Proteine e DNA: struttura e cambiamenti conformazionali

Obiettivi

Il corso si propone di far acquisire agli studenti le competenze e gli strumenti necessari per effettuare una modellizzazione di sistemi complessi che possa essere complementare alla propria attività di ricerca.

2) Metodi computazionali in Chimica Organica

3 CFU

Prof. Paolo Mencarelli

Introduzione ai metodi computazionali per il calcolo di energie e strutture molecolari
Approssimazione di Born-Oppenheimer. Punti critici delle superfici di energia potenziale. Metodi di calcolo quantomeccanici basati sulla teoria dell'orbitale molecolare e metodi di calcolo basati sulla meccanica molecolare.

Meccanica Molecolare

Definizione del Force Field attraverso le funzioni di Potenziale. Trasferibilità e affidabilità del Force Field. Minimizzazione dell'energia sterica: aspetti generali, metodi del primo ordine e del secondo ordine. Valutazione della solvatazione.

Esplorazione dello spazio conformazionale

Approcci sistematici e casuali. Tecnica del Simulated Annealing per la ricerca del minimo globale. Cenni di dinamica molecolare. La dinamica molecolare come tecnica di esplorazione dello spazio conformazionale.

Esercitazioni

Durante il corso sono previste alcune esercitazioni al computer. Verranno effettuati calcoli su alcune molecole organiche semplici mediante meccanica molecolare.

3) Nanotecnologie e nanomateriali per applicazioni industriali

6 CFU

Prof. Cleofe Palocci

Obiettivi formativi

Come è noto lo sviluppo di nuovi materiali si affianca da sempre all'evoluzione tecnologica della nostra società: le aziende più competitive investono ingenti risorse umane ed economiche nell'innovazione dei materiali e dei processi produttivi per trovare nuove soluzioni progettuali e far fronte alle sempre più stringenti esigenze del mercato. Ad oggi, ad esempio, è diventato sempre più importante formare ricercatori dotati di competenze specialistiche in settori di punta quali quello delle nanoscienze e nanotecnologie, al fine di fornire conoscenze "trasversali" necessarie a interagire operativamente in diversi campi disciplinari.

Il corso è articolato nei seguenti contenuti:

- Approccio "bottom up e top down" nella preparazione di nanomateriali
- Proprietà dei materiali nanometrici ("size effect")
- Principali metodi di nanofabbricazione
- I microreattori fluidici per la sintesi di nanoparticelle (lab on chip)
- Principali tecniche di caratterizzazione dei materiali nanostrutturati
- Applicazioni dei nanomateriali in diversi settori industriali ed in particolare nel settore biotecnologico

4) CHEMIOMETRIA APPLICATA con elementi di MATLAB

6 CFU

Prof. Federico Marini

PROGRAMMA

- 1. Richiami di algebra matriciale e introduzione all'ambiente MATLAB.** Scalari, vettori, matrici, prodotti vettoriali e matriciali e loro rappresentazione in ambiente matlab. Tipologie di variabili MATLAB e funzioni algebriche elementari.
- 2. Calibrazione univariata e multivariata.** Il metodo dei minimi quadrati. Regressione lineare univariata. Calcolo delle bande di confidenza e degli errori di previsione. Generalizzazione al caso multivariato: la regressione lineare multipla. Esercitazioni in MATLAB.
- 3. Disegno sperimentale.** Disegni simultanei e sequenziali. Disegni fattoriali a due livelli (completi e frazionati). Calcolo degli effetti e della loro significatività. Disegni di screening. Superfici di risposta. Esercitazioni in MATLAB.
- 4. Analisi Esplorativa.** Introduzione all'analisi multivariata. L'analisi delle componenti principali. Criteri per la scelta delle PC. Identificazione degli outliers. Esercitazioni in MATLAB.

5. **Regressione sulle variabili latenti.** La regressione sulle componenti principali. L'algoritmo PLS. Selezione delle variabili ed interpretazione del modello. Esercitazioni in MATLAB.
6. **Classificazione.** Problemi di classificazione in chimica. Classificazione discriminante e modellante. L'analisi discriminante lineare e quadratica. Il metodo PLS-DA. SIMCA e la classificazione modellante. Coomans plot. Esercitazioni in MATLAB.
7. **Curve resolution.** Multivariate curve resolution (MCR) e le sue applicazioni chimiche. Scelta dei constraints. Estensione al caso di più matrici di dati: l'analisi multiset. Applicazioni all'analisi di immagini. Esercitazioni in MATLAB.
8. **Metodi multiway.** Segnali chimici multidimensionali e loro rappresentazione attraverso arrays di dati. Introduzione all'analisi multi-way. Il metodo PARAFAC. Esercitazioni in MATLAB.

5) Chimica Supramolecolare

.....

.... 6 CFU

Prof. Stefano Di Stefano

PROGRAMMA

Definizioni generali in Chimica Supramolecolare, Interazioni intermolecolari, Preorganizzazione e Complementarità.

Riconoscimento Host-Guest: Eteri corona, Aza-Eteri Corona, Criptanti, Ciclodestrine, Ciclofani, Calixareni e Resorcinareni. Riconoscimento di Cationi, Anioni e Molecole Neutre. Selettività nel Riconoscimento, Esempi Scelti. Self-Assembly.

Trasporto come conseguenza del Riconoscimento Molecolare, Esempi Scelti.

Catalisi Supramolecolare. Concetti Base. Selettività di Substrato. Calixareni Funzionalizzati, Salofeni ed altri Sistemi Supramolecolari come Catalizzatori Selettivi. Cavitandi e Gabbie Supramolecolari come Reattori Supramolecolari. Esempi Scelti.

Analogo dello Stato di Transizione, Anticorpi Catalitici. Chimica Dinamica Combinatoria. Concetti Base ed Esempi Scelti.

Supermolecole con Legami Meccanici. Catenani, Nodi e Rotassani. Macchine e Device Supramolecolari. Esempi Scelti.