

Vincenzo Barone  
 Dipartimento di Chimica  
 Università di Napoli "Federico II"  
 Antonino Polimeno  
 baronev@unina.it  
 Dipartimento di Scienze Chimiche  
 Università di Padova  
 antonino.polimeno@unipd.it



Principali università italiane sedi di esperienze di ricerca chimica teorica e computazionale

**N.B. inserire scansione da allegato**

# LA CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE IN ITALIA



Le metodologie teoriche hanno avuto un forte sviluppo nell'ultimo decennio in tutto il territorio nazionale sia nelle aree più tradizionali sia in ambiti più innovativi, come lo studio di nanomateriali e biotecnologie. Il crescente impiego di strumenti computazionali avanzati in molte sedi universitarie è un segno di vitalità della ricerca chimica italiana.

L'area tradizionalmente nota come chimica teorica è caratterizzata da una pluralità di discipline, e si è dimostrata nell'ultimo decennio uno dei settori più vitali della ricerca chimica. Lo sviluppo delle metodologie teoriche si è accompagnato alla definizione di strumenti computazionali raffinati. In particolare, la rapida e continua crescita delle capacità di calcolo ha portato negli ultimi anni ad una capillare diffusione delle metodologie della chimica computazionale. Lo sviluppo di varie soluzioni per il calcolo ad alte prestazioni basate principalmente sul

principio "scale out", vale a dire creazione di cluster e sistemi *metacomputing* ha reso possibile applicazioni di calcolo a problemi complessi, quali, ad esempio, la struttura e dinamica di materiali e nanomateriali, l'interpretazione e simulazione di osservabili spettroscopici in fasi condensate o le caratteristiche chimico-fisiche di sistemi biochimici. Ciò è stato possibile soprattutto grazie allo sviluppo di modelli e metodologie avanzati (ad esempio metodi basati sulla teoria del funzionale della densità, algoritmi avanzati di dinamica molecolare, metodi ibridi, applicazioni di meccanica statisti-

ca al trattamento di fluidi complessi e 'soft matter'). Pertanto, programmi applicativi commerciali sono ormai comuni in molti laboratori chimici, anche in quelli principalmente dedicati ad attività sperimentale, mentre continua lo sviluppo di nuove metodologie ed algoritmi. La comunità chimica italiana ha visto negli ultimi anni la nascita e la riconferma di interessanti esperienze nel campo della chimica teorica e della chimica computazionale, in tutte le aree tradizionali di sviluppo della ricerca (chimica fisica, chimica inorganica, chimica organica, biochimica, chimica farmaceutica) ed anche in ambiti nuovi ma

trasversali alle aree tradizionali, come scienza e tecnologia dei materiali, scienze ambientali, ingegneria chimica e biotecnologie. La presenza dei chimici italiani, sia come utilizzatori di risorse, sia come partecipanti a progetti ed iniziative politiche e come sviluppatori di metodi e modelli, è forte ed in crescita. La necessità di disporre di strumenti hardware e software per la chimica computazionale, sia di applicazione che di sviluppo, ha inoltre comportato il rafforzamento dell'impiego intensivo, soprattutto da parte della comunità chimica universitaria, di tutte le risorse computazionali esistenti, a livello regionale e nazionale, soprattutto

tramite i grandi centri di calcolo nazionali (Cineca, Caspur, Cilea) [1-3]. Contemporaneamente si sono venuti a formare, più o meno nell'arco degli ultimi cinque anni ed in varie sedi universitarie, sull'esempio di altre comunità scientifiche (fisici, matematici, biologi, astronomi) centri di calcolo locali di piccole o medie dimensioni [4]. Un quadro della situazione nazionale mostra che si sono sviluppate molte e qualificate competenze nell'ambito dello sviluppo di software *medium level*, basti pensare, a titolo esemplificativo, alla partecipazione di gruppi di ricerca chimici di varie università italiane nell'ambito del Cineca e del Caspur, allo sviluppo di software dedicato alla chimica quantistica nell'ambito del progetto Gaussian in cui sono coinvolti gruppi di ricerca dell'Università di Pisa e dell'Università di Napoli "Federico II" [5], o il progetto di svi-

luppo di software dedicato al calcolo di strutture elettroniche di solidi cristallini presso l'Università di Torino [6].

### Panoramica della ricerca chimica teorica e computazionale in Italia

L'attività di ricerca chimica teorica e computazionale italiana in ambito accademico è caratterizzata da una vastissimo insie-

resta una componente caratterizzante e fondamentale. La sua tradizione è antica e la sua diffusione in ambiente accademico è abbastanza disomogenea, con un'attività piuttosto intensa e radicata nelle maggiori sedi universitarie dell'Italia settentrionale e centrale, e più di recente in Italia meridionale.

Viceversa, il grande sviluppo della chimica computazionale si è avuto soprattutto



me di singoli ricercatori, gruppi coordinati e vere e proprie scuole di rinomanza nazionale ed internazionale. Non è certamente possibile fornire in questo breve scritto una descrizione esaustiva, che rischierebbe comunque di escludere componenti fondamentali, di una realtà così ricca e complessa. Senza alcuna pretesa di completezza, intendiamo perciò in questa sede fornire solo una panoramica generale, che speriamo possa comunque essere utile per inquadrare la situazione odierna.

La chimica teorica nasce e si sviluppa all'interno della chimica fisica, di cui

negli ultimi dieci-quindici anni, probabilmente perché si è iniziato a disporre di sistemi hardware sufficientemente potenti per poter affrontare problematiche applicative di una certa importanza.

La chimica computazionale si caratterizza come una tematica eminentemente interdisciplinare, che spazia dalla scienza dei materiali alle biotecnologie, è diffusa in maniera capillare in tutte le sedi universitarie e istituti di ricerca, ed è anche presente, sia pure in modo embrionale, in centri di ricerca privati. Non è insolito ormai in molte sedi identificare due o tre gruppi di ricerca caratterizzati come chi-

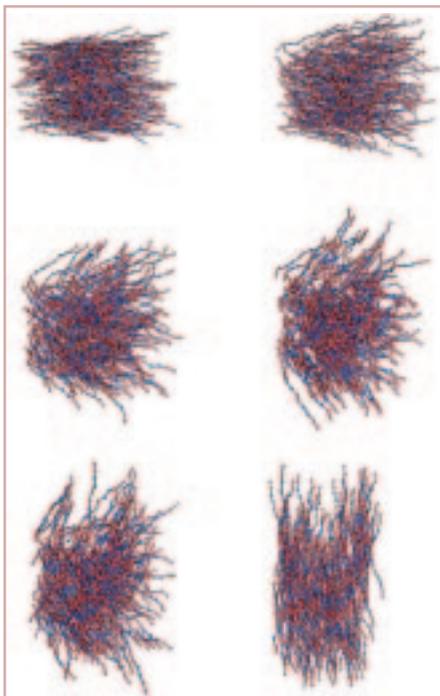


Fig. 1 - Applicazione di metodi coarse grained ai sistemi liquido cristallini polimerici in presenza di campi magnetici

mici computazionali con 'specializzazioni' diverse, o che comunque integrano metodologie chimico-computazionali nella loro specifica attività di ricerca. Molti chimici che svolgono attività di ricerca in questo campo aderiscono al Gruppo Interdivisionale di Chimica Computazionale della Società Chimica Italiana [7]. È evidente comunque la linea di tendenza che la chimica computazionale si affermi progressivamente come una metodologia di impiego generale e trasversale rispetto alle varie discipline chimiche.

Seguendo una linea di esplorazione strettamente geografica, possiamo iniziare una disamina dell'attività di ricerca chimica teorica e computazionale nell'Italia settentrionale, ricordando lo sviluppo di metodi per il calcolo di proprietà di materiali a livello nanostrutturale presso il

Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino, mediante metodi quantistici *ab initio* sviluppati per lo studio di cristalli e superfici e lo sviluppo di software originale (CRYSTAL), con particolare riferimento a fenomeni di adsorbimento su superfici cristalline regolari, studio di difetti, strutture del ghiaccio, cristalli molecolari, zeoliti e biomateriali [8, 9]. Interessi analoghi, anche se su tematiche innovative si stanno sviluppando presso l'Università del Piemonte Orientale [10].

Le sedi universitarie lombarde sono caratterizzate dallo sviluppo della ricerca computazionale applicativa per l'interpretazione di sistemi di interesse biologico e

per la determinazione di parametri spettroscopici mediante accoppiamento con il continuo [19] e più recentemente sono state avviate iniziative di studio di grandi sistemi molecolari di interesse biologico [20]. L'Università di Modena e Reggio Emilia ha visto negli ultimi anni, oltre alla tradizionale attività nel campo del magnetismo e della fotochimica [21], l'espansione di una serie di studi computazionali dedicati sia a sistemi biologici che a materiali complessi, in particolare fasi vetrose [22, 23]. Presso l'Università di Parma si è andata sviluppando un'originale metodologia teorica per lo studio di processi di trasferimento di carica in

medico presso l'Università di Milano Bicocca [11], nello studio di sistemi polimerici presso il Politecnico di Milano [12], nell'elaborazione di nuove metodologie computazionali (*generalized valence bond, atoms in molecules*) presso l'Università di Milano [13] e in sviluppi ed applicazioni di tecniche di dinamica molecolare presso l'Università dell'Insubria [14]. La sede di Padova vede una scuola di pensiero originale dedicata allo sviluppo di metodologie teoriche per lo studio di fasi condensate mediante modelli stocastici e mesoscopici [15, 16] e di gruppi di ricerca molto attivi nel campo degli studi computazionali su superfici e materiali nanostrutturati [17] e nell'interpretazione di parametri spettroscopici in molecole organiche [18]. Presso la sede di Trieste, si è sviluppata un'intensa attività

materiali funzionalizzati [24] oltre che lo sviluppo di modelli continui per lo studio di fasi condensate [25]. Presso l'Università di Ferrara è ormai consolidata l'attività di sviluppo di metodi quantistici per lo studio di stati elettronici eccitati [26]. Infine la sede universitaria di Bologna ha conosciuto un intenso sviluppo di studi originali e metodologie di calcolo nell'ambito di dinamiche di stati eccitati, interazione radiazione - materia [27], spettroscopia vibro-rotazionale [28] e nanomateriali [29], presso il Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", nonché l'applicazione di metodi molto accurati per lo studio di piccole molecole [30] e di una vasta attività di simulazioni di dinamica molecolare a livello mesoscopico ed atomico applicate a fasi liquide e liquido-cristalline [31] presso il Dipartimento di

Chimica Fisica e Inorganica della Facoltà di Chimica Industriale.

In Italia centrale, per quanto riguarda la Toscana possiamo segnalare lo sviluppo di metodi interpretativi per spettroscopie ottiche e l'applicazione di algoritmi di dinamica molecolare classica ed *ab-initio* [32] presso l'Università di Firenze; l'affermazione di esperienze di riconosciuto valore nell'ambito della chimica computazionale organica [33] e dello studio di fenomeni non adiabatici [34] presso l'Università di Siena; infine va sottolineata l'esperienza, tra le più note

computazionali per lo studio di processi cinetici [39, 40], nonché allo studio di sistemi metallo-organici [41]. Infine, la ricerca teorica si è sviluppata nell'ambito della dinamica a livello quantistico di processi reattivi presso la sede universitaria "La Sapienza" di Roma [42], con sviluppi più recenti in ambito chimico-biologico anche in collaborazione con la sede di Tor Vergata [43].

della catalisi di polimerizzazione [46], dell'Università di Bari nel campo della dinamica reattiva [47], dell'Università della Basilicata per quanto riguarda le proprietà chimico-fisiche di molecole di interesse biologico [48], dell'Università della Calabria con particolare riferimento allo sviluppo ed alle applicazioni di metodi basati sulla teoria del funzionale della densità [49]. Un cenno a parte merita la scuola dell'Università "Federico II" di Napoli che ha visto la crescita di esperienze originali di metodi di calcolo quantistico e metodi misti sia in ambito di scienza dei

materiali che in ambito biologico [50], con lo sviluppo di strategie computazionali innovative per lo studio di proprietà strutturali, spettroscopiche, dinamiche e cinetiche di sistemi di grandi dimensioni [51].

Per quanto riguarda le isole vanno ricordate le applicazioni di metodi termodinamico-statistici a sistemi di interesse biologico presso l'Università di Catania [52], lo studio di molecole contenenti atomi pesanti [53] e lo studio di fenomeni superficiali con tecniche Monte Carlo [54] presso l'Università di Palermo e lo sviluppo di metodologie per la dinamica molecolare, con particolare attenzione ai

e consolidate, dell'Università e dell'Istituto del CNR per i Processi Chimico-Fisici di Pisa, dedicata, tra l'altro, allo sviluppo ed all'applicazione di metodologie computazionali per lo studio di effetti di solvatazione in calcoli quantistici [35], delle proprietà e della dinamica di stati elettronici eccitati [36],

dei parametri spettroscopici legati all'accoppiamento con il continuo e ad effetti non lineari [37] e delle proprietà chimico-fisiche di sistemi di interesse biologico [38]. L'Università di Perugia è sede di un'intensa attività dedicata allo sviluppo di metodologie teoriche ed algoritmi com-

putazionali per lo studio di processi cinetici [39, 40], nonché allo studio di sistemi metallo-organici [41]. Infine, la ricerca teorica si è sviluppata nell'ambito della dinamica a livello quantistico di processi reattivi presso la sede universitaria "La Sapienza" di Roma [42], con sviluppi più recenti in ambito chimico-biologico anche in collaborazione con la sede di Tor Vergata [43].

Lo sviluppo della chimica teorica e computazionale nell'Italia meridionale è caratterizzato dalle esperienze dell'Università del Sannio nel campo delle applicazioni della termodinamica statistica [44], dell'Università di Salerno nel campo della dinamica di stati elettronici eccitati [45] e

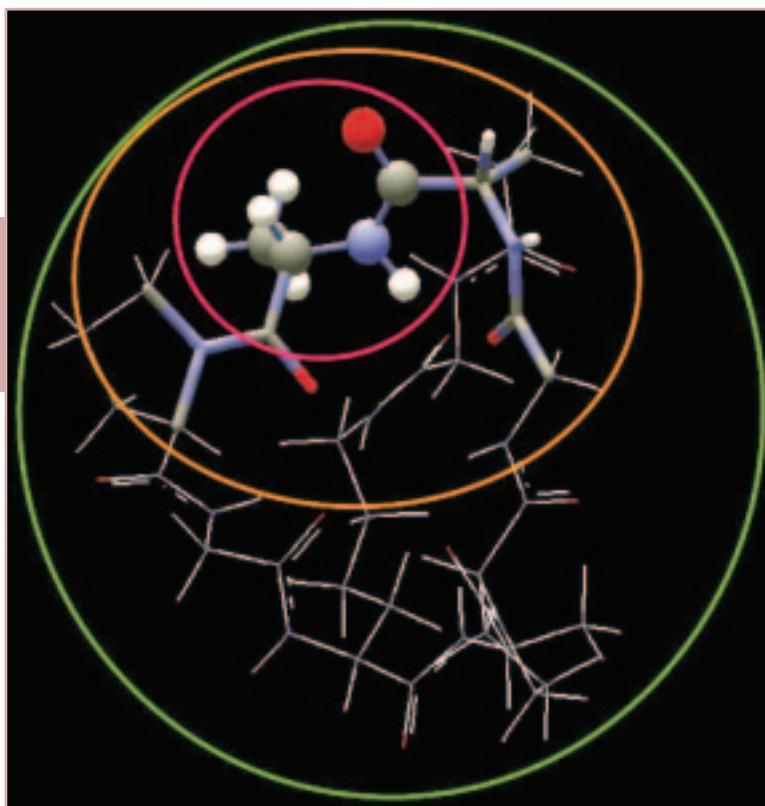
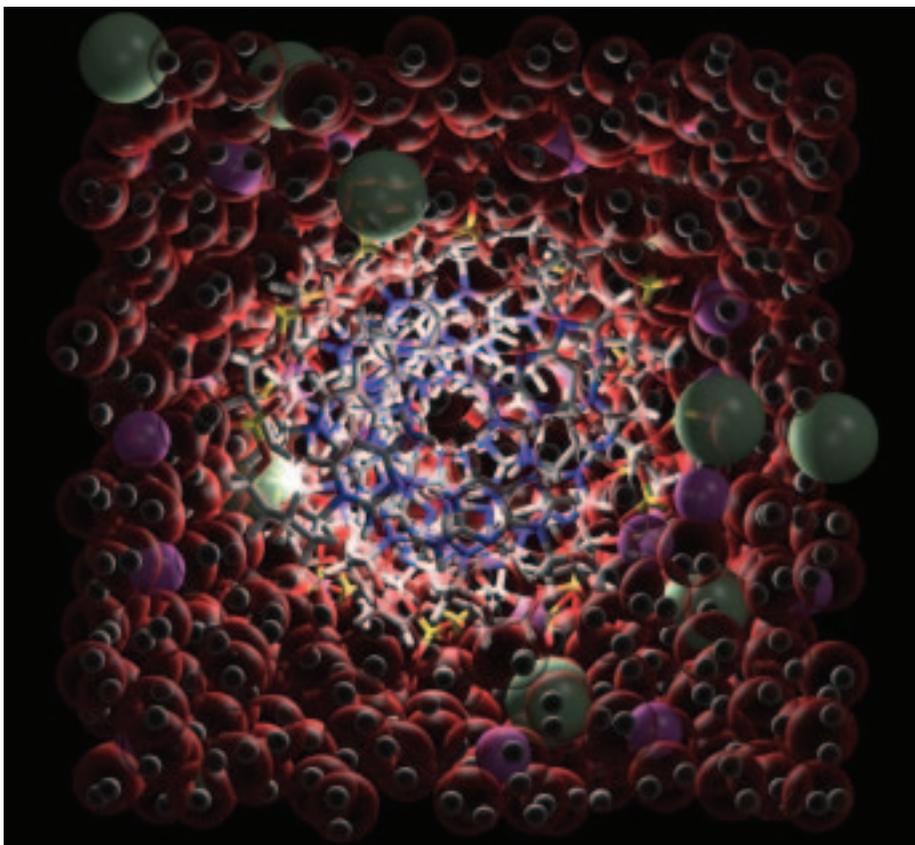


Fig. 2 - Approccio multiscala QM/PCM/MM per lo studio di molecole solvate



sistemi zeolitici, dell'Università di Sassari [55].

Non possiamo terminare questo breve panorama senza citare alcune esperienze di origine fisica, ma strettamente complementari a quelle più tradizionalmente chimico-teoriche, con particolare riferimento a metodi strutturali e dinamici basati su funzioni di base delocalizzate (onde piane) presso il SISSA di Trieste e la Scuola Normale Superiore di Pisa [56], l'Università "Federico II" di Napoli [57] ed il laboratorio INSTM-CNR di Modena (S3) [58].

### Sviluppi e prospettive

Se è relativamente semplice definire la chimica teorica dal punto di vista metodologico, è molto più difficile, ed importante, definire questa disciplina dal punto di vista dell'oggetto di studio, che non può essere

univoco. L'idea che negli anni ha animato i Convegni *Complex Systems* è che la complessità del problema chimico necessita di strumenti originali, che uniscono il rigore formale con l'intuizione chimica. Può essere invece utile, o almeno complementare, definire praticamente alcune grandi linee tematiche di ricerca in cui la comunità dei chimici italiani possa riconoscersi in modo preciso. La definizione di grandi linee di ricerca ha il vantaggio di porre obiettivi specifici ad una comunità altrimenti frammentata, favorendo l'interscambio di metodi e la partecipazione, attualmente piuttosto scarsa, a progetti comuni. Non è certo possibile in questa sede sviluppare in modo esaustivo una discussione relativa ai molti e possibili temi di sviluppo che potrebbero essere identificati come centrali all'attività di ricerca teorica chimica, che dovrebbero emergere

invece da un confronto dialettico. Possiamo però enucleare alcune grandi ed ovvie aree di sviluppo o parole chiave:

- Previsione delle proprietà di materiali: sistemi nanoparticellari, materiali intelligenti;
- Sviluppo di metodologie avanzate per lo studio della struttura e dinamica di macromolecole biologiche;
- Dinamica molecolare di fluidi complessi o in condizioni complesse: fluidi confinati, applicazioni microfluidiche;
- Chimica quantistica stocastica: sviluppo rigoroso a livello quantistico dei metodi stocastici classici con applicazioni nel campo dei sistemi condensati, di macromolecole biologiche e di barriere fluttuanti;

- Sviluppo di modelli ed implementazione di algoritmi di calcolo efficienti per lo studio di fenomeni che coinvolgono la trasmissione di segnali e la loro elaborazione (sensoristica, elettronica molecolare, spintronica);

- Integrazione di diversi modelli e software in approcci multiscala integrati;

- Sviluppo di modelli per lo studio di difetti e reazioni in sistemi delocalizzati di grandi dimensioni (embedding).

Analogamente, temi di interesse che possono costituire punti unificanti di discussione possono emergere partendo dal confronto con gruppi di ricerca sperimentali: anzi in generale dovrebbe essere evidente che solo dal confronto con gli sviluppi più moderni della ricerca chimica sperimentale possono emergere suggerimenti fecondi per l'avanzamento della ricerca chimica teorica.

## Bibliografia

- [1] Consorzio Interuniversitario per il Calcolo Automatico dell'Italia Nord Orientale, CINECA [www.cineca.it](http://www.cineca.it)
- [2] Consorzio interuniversitario per le Applicazioni di Supercalcolo per Università e Ricerca, CASPUR [www.caspur.it](http://www.caspur.it)
- [3] Consorzio Interuniversitario Lombardo per l'Elaborazione Automatica, CILEA [www.cilea.it](http://www.cilea.it)
- [4] Vedi ad esempio <http://lsdm.dichi.unina.it> (BioNap e NanoNap); e altri siti in alcune delle sedi universitarie sottocitate.
- [5] GAUSSIAN [www.gaussian.com/](http://www.gaussian.com/)
- [6] CRYSTAL <http://www.crystal.unito.it/>
- [7] Gruppo Interdivisionale di Chimica Computazionale (GICC) <http://users.unimi.it/gicc/>
- [8] P. Ugliengo *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 1005.
- [9] C. Pisani *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 094113.
- [10] G. Ghigo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3215.
- [11] D. Pitea *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4901.
- [12] F. Ganazzoli *et al.*, *Macromol. Theory Simul.*, 1999, **8**, 65; G. Raos *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 7554.
- [13] C. Gatti *et al.*, in "Electron, Spin and Momentum Densities and Chemical Reactivity", P.G. Mezey, B.E. Robertson (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL), Kluwer Book Series, "Understanding Chemical Reactivity", 2000, **21**, 93.
- [14] E. Fois *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 154.
- [15] A. Polimeno *et al.*, in NATO Science Series, "Computer simulations bridging liquid crystals and polymers" P. Pasini *et al.* (Eds.), 2005; G.J. Moro *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 9530.
- [16] A. Ferrarini *et al.*, in "NMR of Ordered Liquids", E.E. Burnell, C.A. de Lange (Eds.), Kluwer, Amsterdam, 2003.
- [17] M. Casarin *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**, 2461.
- [18] A. Bagno *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, 2004, **17**, 954.
- [19] G. Fronzoni *et al.*, *Chem. Phys.*, 2004, **298**, 141.
- [20] A. Giardini *et al.*, *Chem. Phys. Chem.*, 2005, **6**, 1164.
- [21] G.I. Pagola *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 074318; I. Baraldi *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 4600.
- [22] M. Menziani *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 2005, **109**, 4989.
- [23] P.G. De Benedetti *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 46741.
- [24] A. Painelli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5624.
- [25] R. Cammi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 104513.
- [26] R. Cimiraglia *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 114304.
- [27] G. Orlandi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3952.
- [28] C. Puzzarini, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 024313.
- [29] F. Zerbetto *et al.*, *PNAS*, 2003, **100**, 10.
- [30] P. Palmieri *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 024313; S. Evangelisti *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 7103.
- [31] C. Chiccoli *et al.*, in "Computer simulations of liquid crystals and polymers", P. Pasini *et al.* (Eds.), Kluwer, Dordrecht, 27, 2005; R. Berardi *et al.*, *Chem. Phys. Chem.*, 2004, **5**, 104; C. Zannoni *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 09780.
- [32] V. Schettino *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 1108.
- [33] M. Olivucci *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16018.
- [34] C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 234315.
- [35] J. Tomasi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5697; J. Tomasi *et al.*, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999.
- [36] G. Granucci *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 7438.
- [37] A. Rizzo *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 074321; S. Stranges *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 124305.
- [38] M. Persico *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10027.
- [39] V. Aquilanti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 2356.
- [40] A. Laganà, in "Theory of the Dynamics of Elementary Chemical Reaction", A. Laganà, G. Lendvay (Eds.), Kluwer, 2004.
- [41] F. De Angelis *et al.*, *Organometallics*, 2005, **24**, 1867
- [42] A. Gianturco *et al.*, *Theochem. A*, 2004, **112**, 263.
- [43] M. D'Alessandro *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16255.
- [44] G. Graziano, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 4467.
- [45] M. Di Donato *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3068.
- [46] G. Costabile *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9592.
- [47] M. Capitelli *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 8930.
- [48] M. Amati *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2560.
- [49] T. Marino *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4242.
- [50] G. Festa *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 184714; C. Benzi *et al.*, *Magn. Res. Chem.*, 2004, **42**, S57.
- [51] V. Barone *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 04108; M. Cossi *et al.*, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1231; O. Crescenzi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 445.
- [52] A. Raudino *et al.*, *Physica A*, 2002, **304**, 177.
- [53] L. Gagliardi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15014.
- [54] G. Barone *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2003, **91**, 139.
- [55] P. Demontis *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 9233.
- [56] P. Carloni *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 455.
- [57] G. Parascandolo *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 245317
- [58] S. Corni *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, **102**, 328.