



INTERAZIONE LUCE-MATERIA IN SISTEMI COMPLESSI

L'interazione luce-materia in sistemi complessi richiede modelli teorici capaci di coniugare accuratezza e scalabilità. In questo contributo, si discutono gli approcci multiscala quantomeccanici-classici per la descrizione delle proprietà di risposta di sistemi in fase condensata e sistemi ibridi molecola-nanoparticella, discutendone il razionale, i principali punti di forza e le prospettive future.

Le proprietà di risposta alla radiazione elettromagnetica di sistemi estesi in fase condensata sono alla base di molte tecnologie moderne che spaziano dalle spettroscopie avanzate ai dispositivi fotonici e dalla sensoristica ai processi chimici attivati dalla luce. Al crescere della complessità del sistema, il dato sperimentale diventa estremamente ricco, rendendo particolarmente complessa la sua interpretazione e razionalizzazione. Diventa perciò inevitabile integrare i dati sperimentali con una modellizzazione teorica che fornisca una rappresentazione semplificata del sistema, ma in grado di catturarne gli elementi chimico-fisici essenziali.

Idealmente, si potrebbe pensare di descrivere l'intero sistema a livello quantomeccanico (QM), ma anche i metodi più efficienti, difatti, presentano un costo computazionale che aumenta rapidamente con la dimensionalità del sistema. La domanda chiave sarà, quindi, se sia possibile associare la proprietà misurata sperimentalmente a una porzione relativamente piccola del sistema trattabile a livello QM, focalizzando l'attenzione su tale componente. Dal punto di vista chimico questa idea è naturale ed è alla base dei modelli focalizzati [1]: molti processi chimici sono, infatti, locali e spesso la risposta è dominata da un singolo componente, come un cromoforo.

Questa visione potrebbe suggerire che un sistema complesso possa essere descritto riducendolo al solo componente attivo, trascurando l'ambiente circostante. Sebbene questa approssimazione possa apparire ragionevole, viene facilmente confutata da esempi ben noti: un cromoforo può mo-

dificare il proprio colore in funzione dell'ambiente [2], oppure una molecola può cambiare drasticamente la propria reattività se adsorbita su una nanoparticella (NP) metallica irradiata dalla luce [3]. La descrizione dell'ambiente è, quindi, essenziale ed è ciò che rende complesso il trattamento QM

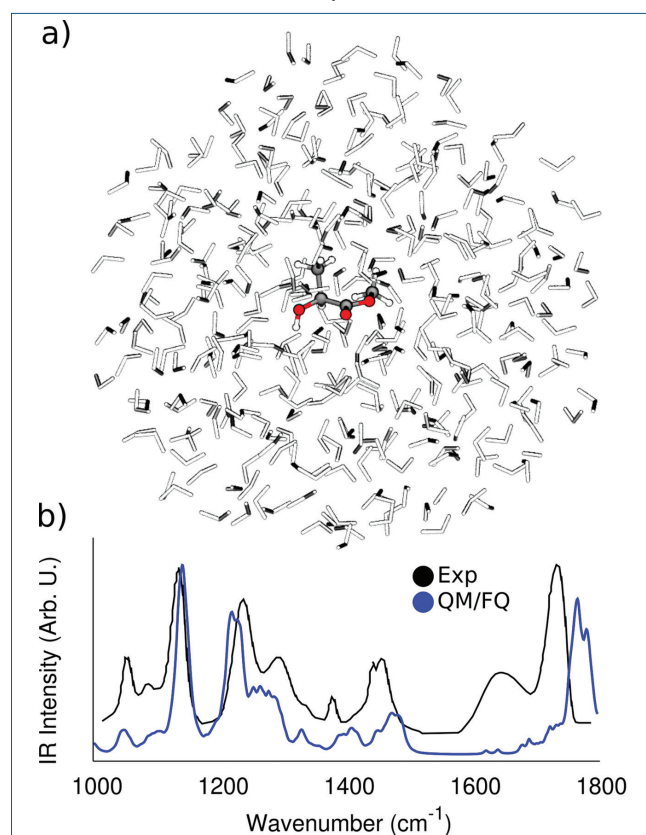


Fig. 1 - (a) Metil-lattato in soluzione acquosa descritto a livello QM/MM; (b) spettro IR calcolato a livello QM/MM polarizzabile (QM/cariche fluttuanti - QM/FQ) e sperimentale. Immagine adattata da [9]

dell'intero sistema. Fortunatamente, la chimica del sistema suggerisce una possibile soluzione, in quanto non è necessario trattare tutto il sistema a livello QM perché le proprietà misurate sperimentalmente si originano dal sistema di interesse (ad esempio, il cromoforo). Ciò che serve è una descrizione efficace dell'ambiente che sia capace di catturarne le caratteristiche chimico-fisiche e il modo in cui esse influenzano il sistema target.

È in questo contesto che si inseriscono i metodi multiscala [4]. Tra questi, gli approcci QM/MM (quantum mechanics/molecular mechanics [4]) rappresentano uno dei metodi più utilizzati: la regione di interesse viene trattata a livello QM, mentre l'ambiente è descritto tramite campi di forza classici (Fig. 1), e gli aspetti dinamici sono inclusi usando tecniche di dinamica molecolare. L'accuratezza di un metodo QM/MM dipende principalmente dal livello QM scelto e dalla qualità dell'accoppiamento tra la regione quantistica e quella classica. Negli ultimi anni, abbiamo contribuito allo sviluppo di nuovi schemi QM/MM [5] che migliorano in modo sostanziale la descrizione della mutua polarizzazione tra sistema target e ambiente [6], necessaria per trattare correttamente le proprietà di risposta [7] (Fig. 1b), e che includono in maniera coerente contributi spesso approssimati, come le interazioni non elettrostatiche (van der Waals) [8].

I metodi multiscala trovano applicazione anche nella descrizione di sistemi ibridi in cui sistemi molecolari interagiscono con NP metalliche irradiate dalla luce. In condizioni opportune, gli elettroni di conduzione delle NP possono essere eccitati collettivamente, dando origine ai plasmoni superficiali che amplificano il campo elettromagnetico locale in prossimità della superficie e modificano in modo sostanziale la risposta ottica e chimica delle molecole adsorbite, come avviene, ad esempio, nella spettroscopia Raman amplificata da superfici (SERS) [10]. La complessità aggiuntiva nella modellizzazione di questi sistemi deriva dal fatto che, a differenza degli ambienti trasparenti alla radiazione incidente (solventi e matrici biologiche), le NP metalliche assorbono la luce (Fig. 2). Per descrivere questo fenomeno, abbiamo sviluppato un modello atomistico classico dipendente dalla frequenza che include esplicitamente i contributi intrabanda [11] e interbanda della risposta elettronica di sistemi metallici [12]. Questo modello consente di

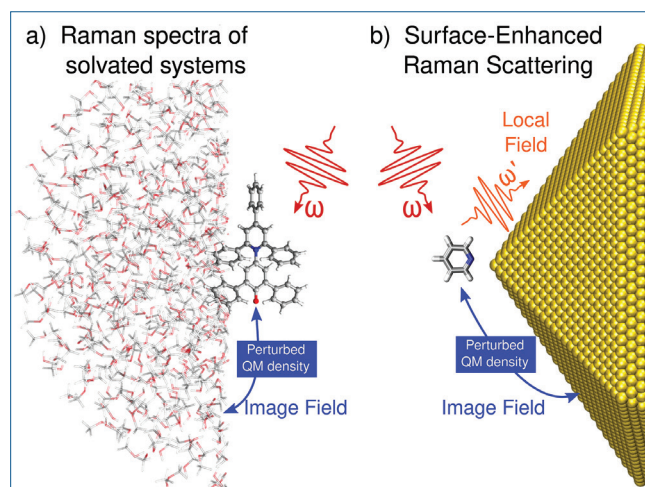


Fig. 2 - Fenomeni chimico-fisici alla base della spettroscopia Raman in soluzione (a) e amplificata da superfici (b). Immagine riprodotta da [14]

descrivere la risposta ottica di NPs di dimensioni ridotte ed è in grado di trattare strutture composte da migliaia/milioni di atomi [13]. Accoppiandolo a una descrizione QM di un sistema molecolare adsorbito sulla superficie all'interno degli schemi multiscala QM/MM descritti in precedenza, diventa possibile simulare segnali spettroscopici innalzati da superfici [14].

Per concludere, i metodi multiscala ibridi hanno ormai raggiunto un livello di maturità tale da poter ambire non solo alla razionalizzazione, ma anche a un uso predittivo. Restano tuttavia fenomeni complessi, come ad esempio la catalisi plasmonica, che richiedono un'ulteriore estensione di questi modelli verso la descrizione di processi fotoindotti e dinamici mediati da plasmoni superficiali (Fig. 3), tematica che verrà affrontata nel mio progetto ERC-STG CHOPIN.

Ringraziamenti

Un ringraziamento sentito va alla Prof.ssa Chiara Cappelli (Scuola Normale Superiore, Pisa) per avermi introdotto a queste tematiche e per il costante supporto e confronto scientifico, e ai Prof. Henrik Koch (NTNU, Trondheim, Norvegia) e prof. Stefano Corni (Università degli Studi di Padova) per le preziose discussioni e i continui stimoli scientifici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Mennucci, S. Corni, *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 315.
- [2] C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2319.

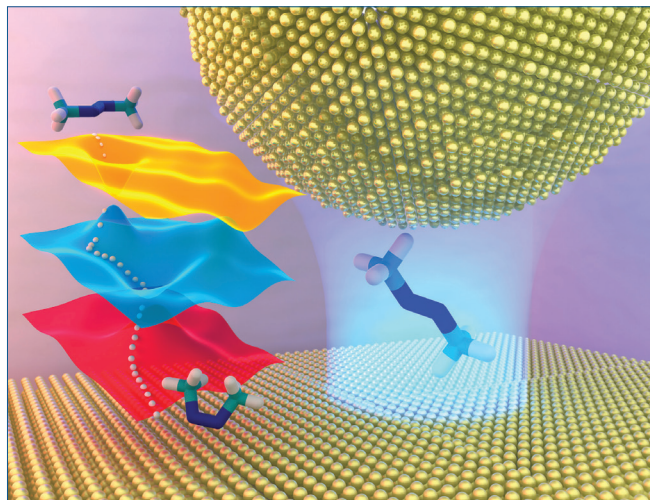


Fig. 3 - Molecola interagente con una nanostruttura. Immagine adattata da [15]

- [3] E. Cortés *et al.*, *ACS Nano*, 2020, **14**, 16202.
[4] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2013/summary/>
[5] T. Giovannini *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 5664.
[6] T. Giovannini *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, **15**, 2233.
[7] T. Giovannini *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**, 5823.
[8] T. Giovannini *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 4854.
[9] T. Giovannini *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 9181.
[10] J. Langer *et al.*, *ACS Nano*, 2019, **14**, 28.
[11] T. Giovannini *et al.*, *Nanoscale*, 2019, **11**, 6004.
[12] T. Giovannini *et al.*, *ACS Photonics*, 2022, **9**, 3025.
[13] T. Giovannini *et al.*, *Nano Lett.*, 2025, **25**, 10802.
[14] T. Giovannini *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2025, **16**, 3106.
[15] Y. Zhang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, **25**, 31521.

Light-Matter Interaction in Complex Systems

Light-matter interaction in complex systems requires theoretical models that combine accuracy and scalability. We discuss multiscale quantum-classical approaches for describing the response properties of condensed-phase and hybrid molecule-nanoparticle systems, focusing on their rationale, main strengths, and future perspectives.

Istruzioni per gli Autori

La *Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

Testi

I testi possono essere trasmessi via e-mail con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo.

I testi dovranno rispettare le seguenti norme editoriali:

- l'articolo, da inviare in formato word, dovrà essere preferibilmente in italiano; non è necessaria alcuna particolare formattazione;

- lunghezza totale (compresi riassunto, abstract, riferimenti bibliografici e didascalie delle figure): 16.000 caratteri spazi inclusi (corrispondenti a circa 5 pagine di rivista).

In particolare:

- il titolo non dovrà essere lungo più di 40 caratteri;

- l'articolo dovrà essere corredato di un riassunto di 400 caratteri e di un abstract in inglese (con traduzione anche del titolo) della medesima lunghezza;

- immagini, schemi, figure: gradite almeno 1 per pagina. Le immagini vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo. Si consiglia di inserire anche un'immagine esplicativa da utilizzare in apertura dell'articolo;

- gli eventuali riferimenti bibliografici (max 30) vanno inseriti in ordine numerico all'interno del testo entro parentesi quadre, posti alla fine del testo e redatti secondo i seguenti esempi:

[1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.

[2] R.D. Shannon, T. Finningan, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.

[3] R.P. Mason, S.M. Macdonald *et al.*, *Water Air and Soil Pollution*, 1992, **64**, 617.

Si ricorda che "La Chimica e l'Industria" viene pubblicata esclusivamente online: si consiglia di inserire link a collegamenti esterni da cui poter scaricare eventuale materiale integrativo (immagini, testi, ecc.) a completamento dell'articolo.

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it