

### Aree tematiche di ricerca

Le attività di ricerca scientifica del gruppo di Tecnologie Chimiche del DICA si svolge prevalentemente su due grandi filoni tematici descritti qui di seguito, affrontando sia studi di tipo teorico-computazionale (Giacomo Giorgi e Marzio Rosi) che sperimentale (Stefano Falcinelli).

### 1) Materiali innovativi e (foto)catalisi in reazioni chimiche di interesse ambientale e nella produzione e stoccaggio di energia:

Studio di materiali fotovoltaici innovativi (referente: G. Giorgi).

Si tratta di studi teorici volti a caratterizzare proprietà strutturali, elettroniche ed ottiche di nuovi materiali per applicazioni fotovoltaiche low-cost. Su tutti, grande rilevanza è data allo studio delle perovskiti di alogenuri ibride organico-inorganiche (OIHP). Questi materiali, la cui configurazione 3D è caratterizzata dalla relazione stechiometrica  $ABX_3$  (A=catione organico a catena corta, solitamente  $CH_3NH_3^+$ , MA, metilammonio; B= $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ; X=alogeno. In Figura 1 il polimorfo cubico di  $MAPbI_3$ ), sono stati sintetizzati per la prima volta negli anni '80 a partire dal corrispettivo composto totalmente inorganico ( $CsPbX_3$ ), ma solo più recentemente sono stati applicati come materiale assorbente per celle solari grazie al lavoro del gruppo di Miyasaka (Toin University, Giappone) le cui celle iniziali fornivano fotoconversioni (PCE) dell'ordine del 3%.

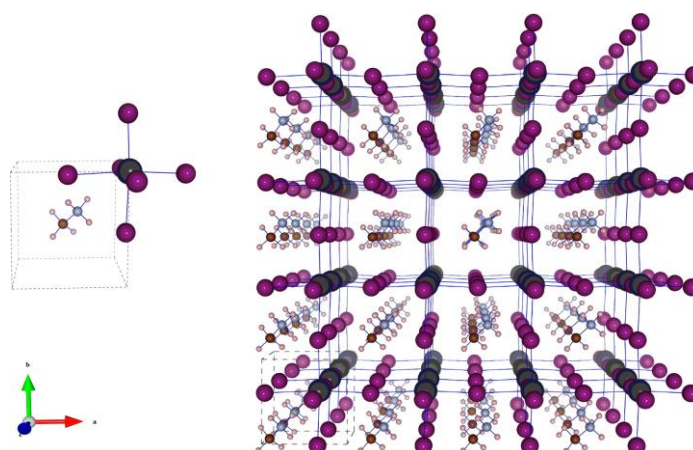


Figure 1. Struttura ottimizzata di  $CH_3NH_3PbI_3$  (pseudo)-cubico. (a sinistra) Cella Unitaria. (a destra) Supercella  $4 \times 4 \times 4$ . Grigio, grande: atomi di Pb; viola: I; marrone: C; Grigio chiaro, piccolo: N; Bianco: H.  
(Riprodotta con permesso da [1]. Copyright (2013) American Chemical Society.)

L'ingegnerizzazione del materiale e delle celle in questione ha portato al raggiungimento (e superamento) di valori "monstre" di PCE > 25% arrivando a sfiorare il limite di fotoconversione teoricamente previsto da Shockley-Queisser per celle a giunzione singola.

In questo ambito la nostra indagine si incentra sulle proprietà di interesse di tutte le dimensionalità del materiale in questione (3D, [1,2] 2D, [3], 1D [4] e 0D [5,6]) senza trascurare sistemi ibridi quali interfacce di OIHP ed altri semiconduttori.[7]

Infatti, sebbene le proprietà più sorprendenti in termini di efficienze di fotoconversione siano proprie dei materiali 3D, la presenza di un catione organico a catena corta (MA, metilammonio) particolarmente idrofilo rende l'impiego di tali materiali 3D in celle solari problematico per quanto concerne la stabilità nei confronti di umidità e calore.

La possibilità di rimpiazzare tali cationi a catena corta con altri cationi organici a catena più lunga (idrofobi) se da un lato abbassa l'efficienza finale del dispositivo fotovoltaico dall'altro ne aumenta tremendamente la stabilità. Per questo motivo ci interessiamo oltre che allo studio di materiali di partenza 3D, anche di materiali misti 2D/3D e di materiali puri 2D, con la struttura di questi ultimi propria di un pozzo quantico come mostrato in Figura 2.

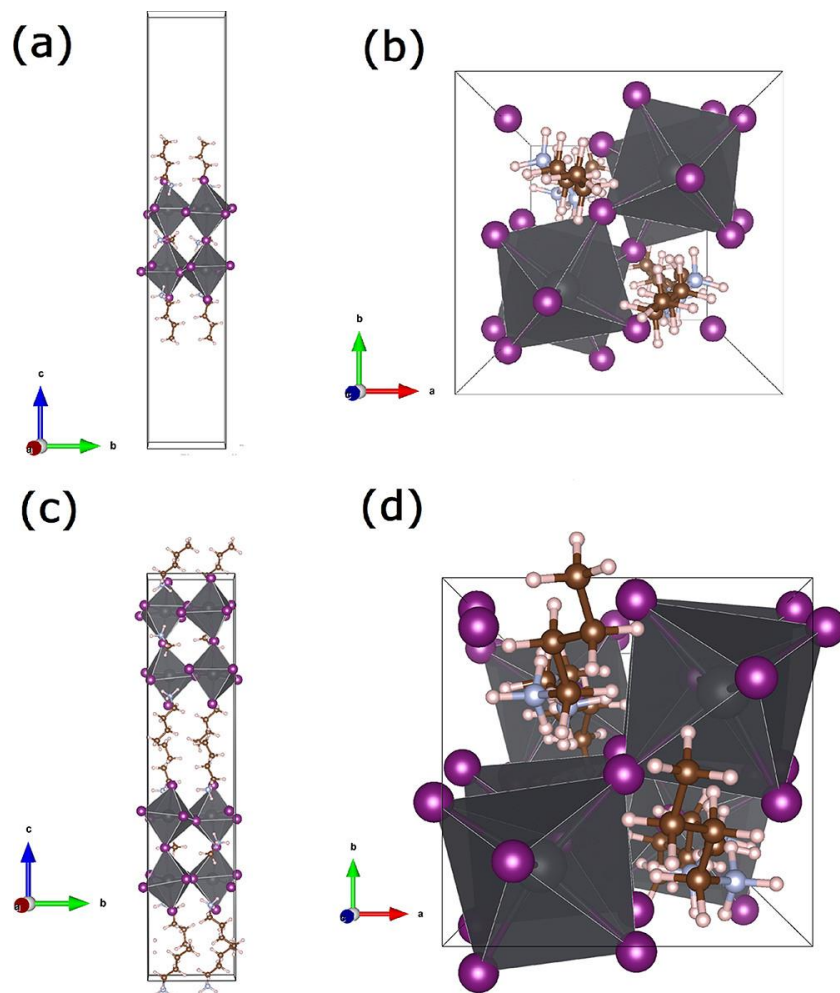


Figura 2. (a) Vista laterale e (b) vista dall'alto della struttura  $n = 2$  isolata (NS-RPP). Stessa vista (c,d) per il pozzo quantico bulk (QW-RPP). [Grigio: atomi di Pb; viola: I; marrone: C; blu chiaro: N; bianco: H.] (Riprodotta con permesso da [3]. Copyright (2018) American Chemical Society.)

E' importante sottolineare come questi materiali (misti 2D/3D e 2D puri) stabilizzati dalla presenza di cationi organici a lunga catena (alifatici: butilammonio, BA; aromatici: fenetilammonio, PEA) hanno una ulteriore funzione di rispetto dell' ambiente: la stabilità enormemente aumentata dalla presenza di detti cationi idrofobi garantisce infatti una minor (nulla) dispersione di piombo, materiale tossico per definizione, nell'ambiente.

In seconda battuta, il raggiungimento di quello che abbiamo indicato come il limite teorico di efficienza di conversione di Shockley-Queisser (~33%) per celle a singola giunzione apre la strada verso lo studio (teorico, nel nostro caso) di sistemi di interfaccia caratteristici di celle tandem formate da OIHPs e altri semiconduttori. In Figura 3 riportiamo la descrizione atomistica dell'interfaccia formato da una superficie (001) di silicio e quella di (001) di  $\text{MAPbI}_3$ , interfaccia che sebbene non direttamente applicabile a celle tandem (uno strato di  $\text{TiO}_2$  è sempre utilizzato per crescere lo strato di perovskite) è

di importanza per lo studio di compatibilità fra le due sottocelle che formano il tandem. Lo studio dell'offset di banda fra i due sistemi menzionati (Si/MAPbI<sub>3</sub>) costituenti il sistema ibrido è fondamentale per definire la possibile applicabilità di tali eterostrutture in celle fotovoltaiche.

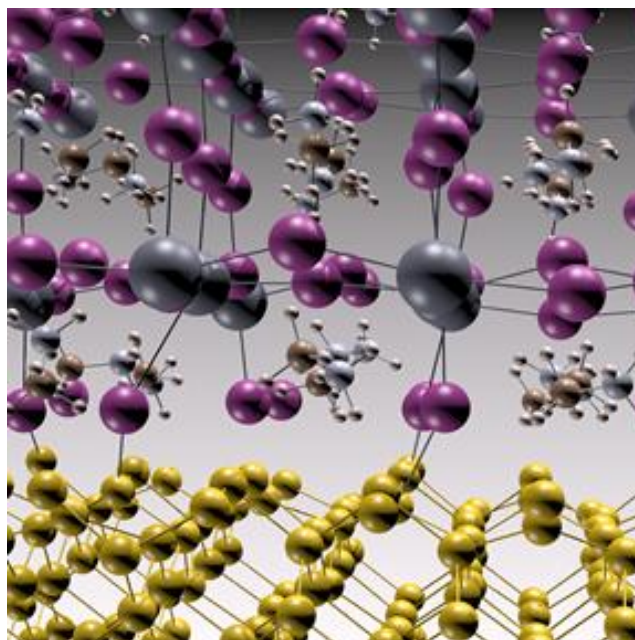


Figura 3: Dettagli strutturali dell'interfaccia formata da Si e CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>

Le metodologie impiegate spaziano dalla Teoria del Funzionale della Densità elettronica (DFT, onde piane e orbitali atomici) per lo studio di proprietà strutturali a metodologie basate sulla Teoria Perturbativa Many- Body (Funzioni di Green, GW) per quelle elettroniche, fino ad arrivare, includendo effetti eccitonici e campi locali tramite la soluzione della equazione di Bethe-Salpeter (BSE) alla descrizione delle proprietà ottiche di tali sistemi.

#### **Pubblicazioni recenti:**

- [1] G Giorgi, JI Fujisawa, H Segawa, K Yamashita, [Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis](#), *J. Phys. Chem. Lett.* (2013), 4, 4213-4216. (WOS: Highly Cited Paper)
- [2] G Giorgi, JI Fujisawa, H Segawa, K Yamashita, [Organic–inorganic hybrid lead iodide perovskite featuring zero dipole moment guanidinium cations: a theoretical analysis](#), *J. Phys. Chem. C* (2015), 119, 4694-4701. (Editor's Choice)
- [3] G Giorgi, K Yamashita, M Palummo, [Nature of the electronic and optical excitations of Ruddlesden–Popper hybrid organic–inorganic perovskites: The role of the many-body interactions](#), *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 5891-5896.

- [4] J Fujisawa, G Giorgi, [Lead-iodide nanowire perovskite with methylviologen showing interfacial charge-transfer absorption: a DFT analysis](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014), 16, 17955-17959.
- [5] G Giorgi, K Yamashita, [Zero-dimensional hybrid organic–inorganic halide perovskite modeling: insights from first principles](#), *J. Phys. Chem. Lett.* (2016), 7, 888-899. (Invited Perspective Article)
- [6] G Giorgi, T Yoshihara, K Yamashita, [Structural and electronic features of small hybrid organic–inorganic halide perovskite clusters: a theoretical analysis](#). *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016) 18, 27124-27132.
- [7] G. Giorgi, [Structural and electronic features of Si/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> interfaces with optoelectronic applicability: Insights from first-principles](#), *Nano Energy* (2020) 67, 104166.

Studio teorico di materiali layered (esfoliati) per fotocatalisi, storing di idrogeno e filtrazione di flussi gassosi pre- e post-combustione (G. Giorgi)

Non solo rivolgiamo interesse a nuovi materiali per il fotovoltaico ma è di particolare attenzione lo studio di materiali specifici a bassa dimensionalità per fotocatalisi.

Va in tal senso menzionato come il grafene, materiale isolato per la prima volta nel 2004, con l'enorme numero di potenziali applicazioni in ambito tecnologico abbia aperto la strada verso lo studio di parecchie nuove classi di materiali layered 2D. Le incredibili proprietà associate alla bassa dimensionalità ha spinto alla investigazione di altri materiali con spessore atomico (e.g. silicene, germanene, fosforene) ma anche di molti altri sistemi 2D formati da qualche strato atomico. In molte applicazioni optoelettroniche (e non solo) è di interesse estremo poter controllare le proprietà ben note di materiali 3D riducendo la dimensionalità di questi ultimi verso il 2D o ancora, focalizzare l'attenzione direttamente su materiali naturalmente esfoliati, liberi o accoppiati con altri materiali layered con il fine

ultimo di aumentare le proprietà di fotoconversione finale con particolare attenzione rivolta ai processi di fotocatalisi per la produzione di combustibili “puliti”(H<sub>2</sub>).

Parte della letteratura recente mostra inoltre come le eterostrutture Van der Waals formate da singoli strati 2D rappresentino una piattaforma di studio unico per ingegnerizzare le proprietà optoelettroniche per la realizzazione di dispositivi con funzionalità differenti e con differente natura elettronica (e.g., semiconduttori vs. metalli).

A causa del rapporto elevato superficie/volume i materiali layered 2D possono attrarre energia solare e generare così elettroni e buche elettroniche fornendo percorsi preferenziali per la separazione e diffusione dei portatori di carica fotogenerati. Questi prerequisiti sono caratteristici non solo di materiali fotovoltaici ma, con considerazione opportuna del potenziale di riduzione dell’acqua, pure di materiali per celle fotocatalitiche.

La conoscenza di molti altri materiali 2D è il risultato di un lavoro di screening computazionale che rimane strumento di investigazione principe per attenzionare e “sartorializzare” le proprietà di materiali ancora sperimentalmente non conosciuti.

Anche le perovskiti layered totalmente inorganiche stanno attraendo molta attenzione in ambito di fotocatalisi dove l’ossido di titanio (TiO<sub>2</sub> nei polimorfi principali rutilo, anatase e brookite) ha rappresentato il materiale archetipale a partire dalla scoperta del primo effetto Fujishima-Honda negli anni ‘70 del secolo scorso, a ridosso della prima crisi energetica globale.

All’aumentare del rapporto superficie/volume e in considerazione della localizzazione spaziale dei loro elettroni e buche elettroniche, i materiali layered a base TiO<sub>2</sub> (Figura 4) hanno dimostrato di avere caratteristiche superiori per ciò che concerne la conversione energetica a partire dalla luce solare. A livello strutturale è ben noto il polimorfismo che caratterizza la transizione di fase senza barriera fra una geometria anatase a quella lepidocrocite, transizione che si riflette nelle proprietà ottiche di tale layers (nanosheet, NS) di TiO<sub>2</sub> nanosheets e dei materiali ibridi cui tali NS di TiO<sub>2</sub> danno origine.

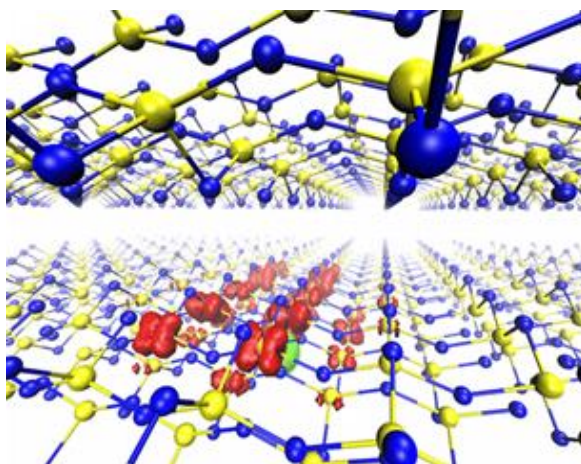


Figura 4: Distribuzione eccitonica di un layer di TiO<sub>2</sub> lepidocrocite (Riprodotta con permesso da ref. [9] ACS Copyright (2012). American Chemical Society)

L'impiego di questi materiali 2D innovativi in applicazioni tecnologiche è da associare ad una conoscenza dettagliata delle relative proprietà fisiche. Come nel caso dei materiali per il fotovoltaico, anche nello studio delle proprietà optoelettroniche specifiche di materiali 2D e anche nello studio di proprietà di storing di carburanti non fossili (emblematico è il caso dei graf-N-ini, materiali 2D di derivazione del grafene le cui proprietà di storing e di filtrazione di gas di pre- e post-combustione sono stati da noi investigati negli anni, Figura 5) l'utilizzo di metodologie basate sul calcolo quantomeccanico è di rilevanza fondamentale ed è strumento per la nostra ricerca.

Ci interessiamo quindi allo studio di proprietà eccitoniche centrali per investigare le proprietà fotocatalitiche di questi materiali 2D (il comportamento eccitonico dei materiali 2D è marcatamente differenti da quello dei corrispondenti materiali 3D), ma anche delle energie di (de)adsorbimento di  $H_2$  (e di altre molecole di interesse) su strati di materiale carbonaceo (e non) con chiaro in mente il fine ultimo delle nostre simulazioni che sono sia di natura predittiva e non secondariamente di supporto alla attività sperimentale.

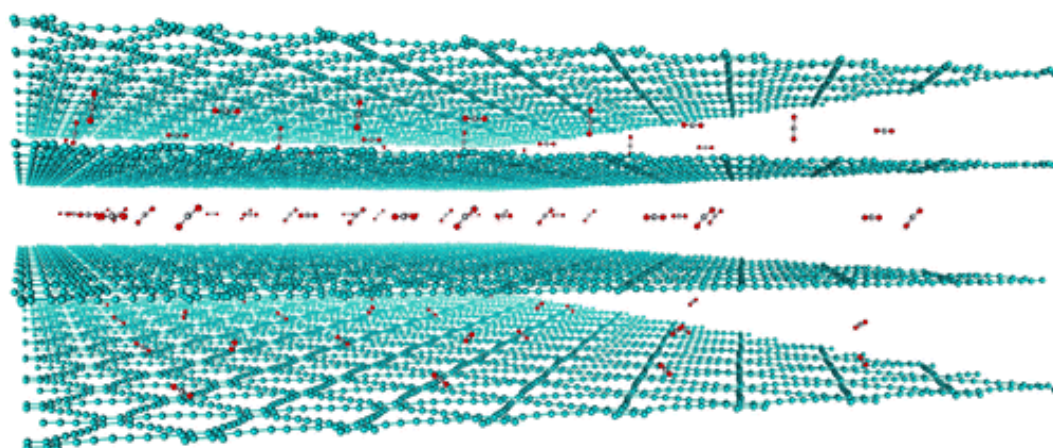


Figura 5: Strati di graf-N-ini per filtraggio in flussi gassosi pre- e post-combustione (Riprodotta con permesso da ref. [4] ACS Copyright (2016). American Chemical Society).

### **Pubblicazioni recenti:**

- [1] J Sun, G Giorgi, M Palummo, P Sutter, M Passacantando, L Camilli, [A Scalable Method for Thickness and Lateral Engineering of 2D Materials](#), ACS Nano, (2020) 14, 4861-4870.
- [2] Q Zhang, S Huang, J Deng, D Thrithamarassery Gangadharan, F Yang, Z Xu, G Giorgi, M Palummo, M Chaker, D Ma, [Ice- Assisted Synthesis of Black Phosphorus Nanosheets as a Metal-Free Photocatalyst: 2D/2D Heterostructure for Broadband  \$H\_2\$  Evolution](#), Adv. Funct. Mater. (2019) 29, 1902486.
- [3] D Varsano, G Giorgi, K Yamashita, M Palummo, [Role of Quantum-confinement in Anatase nanosheets](#), J. Phys. Chem. Lett (2017) 8, 3867-3873.

- [4] M Bartolomei, G Giorgi, [A Novel Nanoporous Graphite Based on Graphynes: First-Principles Structure and Carbon Dioxide Preferential Physisorption](#), ACS Appl. Mater. Interfaces (2016) 8, 27996–28003.
- [5] M Bartolomei, E Carmona-Novillo, G Giorgi, [First principles investigation of hydrogen physical adsorption on graphynes' layers](#), Carbon (2015) 95, 1076-1081.
- [6] G Giorgi, K Yamashita, [Electronic and Optical Properties of Low-Dimensional TiO<sub>2</sub>: From Minority Surfaces to Nanocomposites](#), (2015) Photoinduced Processes at Surfaces and in Nanomaterials, Ch.2, 47-80. ACS Symposium Series Vol. 1196.
- [7] M Bartolomei, E Carmona-Novillo, M I Hernández, J Campos-Martínez, F Pirani, G Giorgi, [Graphdiyne pores: "Ad Hoc" openings for helium separation applications](#), J. Phys. Chem. C (2014) 118, 29966-29972.
- [8] M Bartolomei, E Carmona-Novillo, M I Hernández, J Campos-Martínez, F Pirani, G Giorgi, K Yamashita, [Penetration barrier of water through graphynes' pores: first-principles predictions and force field optimization](#), J. Phys. Chem. Lett (2014) 5, 751-755.
- [9] M Palummo, G Giorgi, L Chiodo, A Rubio, K Yamashita, [The Nature of Radiative Transitions in TiO<sub>2</sub>-Based Nanosheets](#), J. Phys. Chem. C (2012) 116, 18495-18503.

Fotocatalisi con TiO<sub>2</sub> (referenti: S. Falcinelli e M. Rosi). L'attività di ricerca è prevalentemente indirizzata alla preparazione e caratterizzazione di una serie di polveri di titanio diossido (TiO<sub>2</sub>) che presentino caratteristiche strutturali e di superficie tali da consentirne un'elevata efficienza nella fotodegradazione di molecole inquinanti presenti nell'atmosfera.



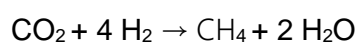
Il reattore chimico per studi di fotocatalisi con TiO<sub>2</sub>

Nello stesso ambito di ricerca, in vista di possibili applicazioni fotocatal

Pubblicazioni recenti:

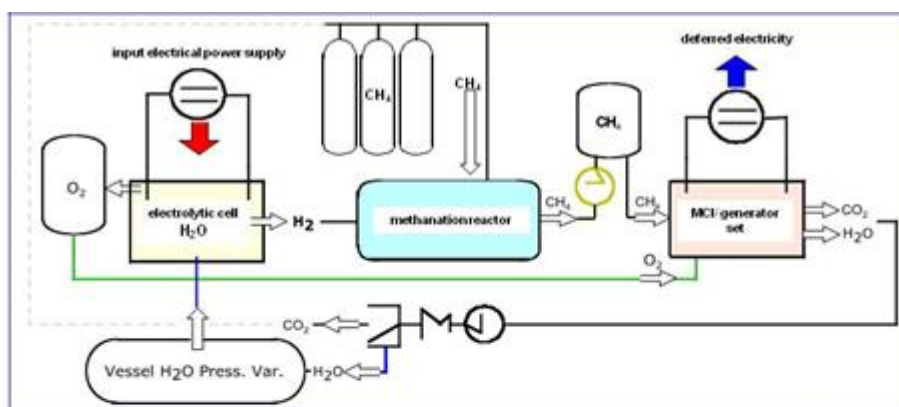
[1] M. Bettoni, S. Falcinelli, C. Rol, M. Rosi, G. V. Sebastiani, Gas phase TiO<sub>2</sub> photosensitized mineralization of some VOCs: Mechanistic suggestions through a Langmuir-Hinshelwood kinetic approach. *Euro-Mediterranean Journal of Environmental Integration*, in press (2020).

Produzione di metano per conversione di anidride carbonica tramite catalisi assistita da plasma (referente: S. Falcinelli). Una sfida aperta nel campo della ricerca di possibili strategie che utilizzano energia a basso costo o rinnovabile è quella di progettare e sviluppare processi di catalisi eterogenea e omogenea che riutilizzino la CO<sub>2</sub> residua (prodotto indesiderato di tutti i processi di combustione, essendo il principale responsabile dell'effetto serra) per produrre metano (o altri combustibili) in uno schema di economia circolare. Per tale scopo è fondamentale realizzare uno stadio di metanazione con rendimento ottimizzato sfruttando la ben nota reazione di Sabatier



condotta a pressioni relativamente alte (2-3 atm) e temperature dell'ordine dei 200-400°C, mediante l'uso di catalizzatori in fase solida (a base di nichel o rutenio).

Tale processo è sfruttato nell'apparato prototipo di laboratorio "ProGeo 20 kW" attualmente operante presso il DICA con rese di reazione attorno all'85%. Attualmente, stiamo tentando di sviluppare una strategia sintetica alternativa innovativa, economica basata sulla sostituzione della catalisi in fase solida con un processo omogeneo in fase gassosa. Lo scopo di tale ricerca è quello di individuare nuovi percorsi microscopici di metanazione che siano efficienti esplorando meccanismi di reazione alternativi che coinvolgano l'idrogenazione della  $\text{CO}_2$  attraverso la generazione di un plasma. Quest'ultimo viene generato mediante scariche elettriche su una miscela gassosa  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  e le prove preliminari di laboratorio da noi recentemente eseguite con l'uso dell'apparato "Penning ionization" (vedi sotto) e con la radiazione di sincrotrone dimostrano che siamo in grado di generare dicazioni molecolari  $\text{CO}_2^{2+}$ , cioè specie intermedie ad alto contenuto energetico (6-8 eV) capaci di aumentare la reattività chimica del sistema a seguito di fenomeni di esplosione Coulombiana.



L'apparato prototipo di metanazione "ProGeo 20 kW": esso è montato all'interno di un box amovibile e quindi utilizzabile presso aziende interessate a testarlo per inserirlo a valle del proprio processo produttivo

Pubblicazioni recenti:

[1] S. Falcinelli, A. Capriccioli, et al., Methane production by CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction with and without solid phase catalysis. *Fuel* **209**, 802-811 (2017).

[2] S. Falcinelli, Fuel production from waste CO<sub>2</sub> using renewable energies. *Catalysis Today* **348**, 95-101 (2020).

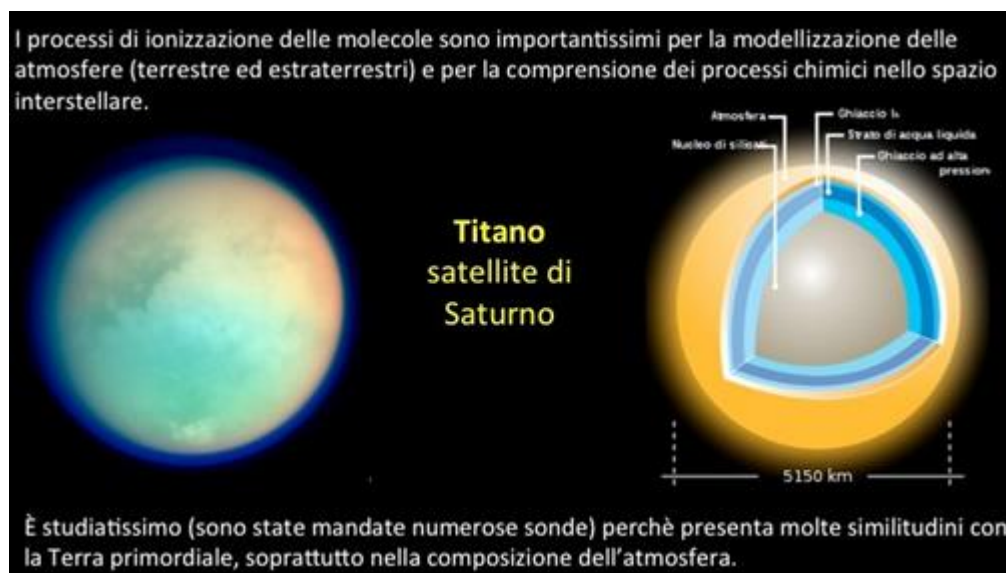
Trattamento teorico e computazionale dei processi molecolari elementari reattivi e non reattivi che si verificano in reattori di metanazione (referente: M. Rosi). Lo studio di modellistica molecolare è principalmente volto a simulare la reattività chimica all'interno del prototipo "ProGeo 20 kW", al fine di individuare gli step microscopici determinanti la velocità di reazione, modellare accuratamente il processo complessivo, ottimizzare le sue condizioni operative e fornire alla comunità scientifica dati validati utili allo sviluppo di soluzioni tecnologiche alternative.

Pubblicazioni recenti:

[1] S. Falcinelli, M. Rosi, F. Pirani, J.M. Farrar, F. Vecchiocattivi, Methane production from H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> reaction without solid phase catalysis, *Virt&L-Comm Special Issue: FREE-Methane (Fuel from Renewable Energies)*, Vol. 19, Published by: MASTER-UP S.R.L. (2016). ISSN: 2279-8773

[2] S. Falcinelli, A. Capriccioli, M. Rosi, C. Martì, A. Laganà., Methane production from H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> reaction using renewable energies: an open molecular science case for computational and experimental studies. In: *Green Chemistry and Computational Chemistry Shared Lessons in Sustainability*, Ed. by L. Mammìno, Elsevier, Oxford, UK (2020). ISBN: 9-780128-198797

**2) Processi chimici elementari coinvolgenti specie radicaliche, eccitate e ioniche d'interesse nelle combustioni, nei plasmi, per l'atmosfera della Terra e di altri pianeti del Sistema Solare**



Modelli teorico-computazionali per la reattività chimica (referente: M. Rosi). La modellistica molecolare ha un ruolo fondamentale nell'analisi e nella comprensione dei grandi fenomeni naturali, in particolare nel campo dello studio dell'ambiente e dell'atmosfera. Il calcolo ad alte prestazioni, infatti, rende oggi possibile lo studio teorico di specie di complessità crescente ad un livello di accuratezza in passato irraggiungibile. In questo ambito si inserisce il nostro studio sulla struttura, stabilità e reattività di specie rilevanti per lo studio dell'atmosfera. Le specie gassose di interesse sono studiate a livello teorico mediante accurati metodi quantomeccanici *ab initio* che permettono di includere in maniera sistematica effetti di correlazione. Tra le tecniche da noi utilizzate ricordiamo metodi di tipo CASSCF/MRCI, coupled cluster con inclusione delle triple eccitazioni, metodi basati sul funzionale della densità elettronica, in particolare metodi che utilizzano funzionali ibridi. Inoltre vengono effettuati calcoli termochimici per ottenere valori confrontabili con i dati sperimentali disponibili; in particolare possono essere effettuati calcoli W1 che sono in grado di fornire un ottimo accordo con l'esperimento. Alcuni degli obiettivi specifici della ricerca possono essere individuati nello studio della chimica di atomi eccitati di carbonio e azoto che interagiscono con piccoli idrocarburi quali metano, etano ed etilene; nello studio di nuovi radicali e nella determinazione di affinità protoniche, nello studio della chimica ionica in generale. Tra le indagini teoriche più recenti condotte dal nostro gruppo di ricerca possiamo citare a titolo di esempio lo studio del ruolo svolto dalle reazioni chimiche coinvolgenti atomi di azoto in stati eccitati e che sono di estremo interesse in molti ambienti naturali quali l'alta atmosfera terrestre e quella di altri pianeti del Sistema Solare, con particolare attenzione a Titano, la luna più grande del pianeta Saturno. L'importanza di Titano è rilevante per la comunità scientifica internazionale dato che esso è l'unico oggetto del nostro Sistema Solare ad avere una densa atmosfera

principalmente composta da azoto molecolare come la Terra. Considerando poi che su Titano la seconda specie molecolare per abbondanza è il metano, è intuitivo che la formazione di nitrili in tali ambienti (osservati in traccia dalla missione Cassini-Huygens) deve essere indotta da reazioni coinvolgenti una forma attiva dell'azoto, quali atomi N o ioni  $N^+$ , che possono essere prodotti nell'alta atmosfera dalla dissociazione dell'abbondante azoto molecolare  $N_2$ . Considerando le possibili specie molecolari contenenti azoto che si possono formare in questi ambienti, la metanimmina ( $CH_2NH$ ) svolge un ruolo di particolare rilievo. Essa infatti è una importante molecola nella chimica prebiotica, dato che è considerata un possibile precursore per la formazione della glicina (il più semplice amminoacido) tramite la sua reazione con HCN (e poi  $H_2O$ ), o con acido formico ( $HCOOH$ ). Seguendo questa ipotesi, la glicina potrebbe formarsi in modo abiotico, partendo da semplici molecole relativamente abbondanti negli ambienti extraterrestri, come il mezzo interstellare e, probabilmente il pianeta Terra nella sua primordiale configurazione. A corroborare questa ipotesi è recentemente intervenuta la scoperta della metanimmina nell'alta atmosfera di Titano. Tale specie chimica potrebbe essere prodotta a seguito delle reazioni indotte da atomi eccitati di  $N(^2D)$  sia con metano che con etano, o da altri semplici processi reattivi come ad esempio le reazioni tra NH e  $CH_3$  o processi coinvolgenti specie ioniche. Recenti modelli teorici predicono una maggiore quantità di metanimmina rispetto a quella dedotta dall'analisi degli spettri di ioni registrata dal "Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer". Evidenze crescenti dimostrano che la chimica dell'azoto contribuisce alla formazione degli aerosol nell'alta atmosfera di Titano. A questo proposito, poiché le immine sono ben note per la loro capacità di polimerizzare, il  $CH_2NH$  è un ottimo candidato per spiegare la presenza su Titano di aerosol ricchi di azoto, attraverso processi di polimerizzazione e copolimerizzazione con altri nitrili insaturi o idrocarburi insaturi. Poiché il primo stadio della polimerizzazione consiste nella dimerizzazione, la nostra ricerca riguarda la caratterizzazione teorica del processo di dimerizzazione della metanimmina. Il nostro lavoro è basato su calcoli di struttura elettronica delle superfici di energia potenziale per le reazioni dell'azoto atomico elettronicamente eccitato,  $N(^2D)$ , con metano ed etano, dato che esse sono possibili vie di formazione di tale molecola nell'alta atmosfera di Titano. Inoltre, i nostri calcoli permettono di chiarire l'effetto della protonazione sul processo di dimerizzazione della metanimmina. Per il potenziamento di questo tipo di studi è stato installato e attivato un "nodo cluster di calcolo" presso il DICA utilizzando i finanziamenti provenienti dal Progetto "Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022".



Il “nodo - cluster di calcolo” installato e operante presso il DICA

Pubblicazioni recenti:

- [1] Skouteris, Dimitrios, Balucani, Nadia, Ceccarelli, Cecilia, Lago, Noelia Faginas, Codella, Claudio, Falcinelli, Stefano, Rosi, Marzio Interstellar dimethyl ether gas-phase formation: a quantum chemistry and kinetics study. MONTHLY NOTICES OF THE ROYAL ASTRONOMICAL SOCIETY, vol. 482, p. 3567-3575 (2019) ISSN: 0035-8711, doi: 10.1093/mnras/sty2903
- [2] Balucani, Nadia, Skouteris, Dimitrios, Ceccarelli, Cecilia, Codella, Claudio, Falcinelli, Stefano, Rosi, Marzio A theoretical investigation of the reaction between the amidogen, NH, and the ethyl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, radicals: a possible gas-phase formation route of interstellar and planetary ethanimine. MOLECULAR ASTROPHYSICS, vol. 13, p. 30-37 (2018) ISSN: 2405-6758, doi: 10.1016/j.molap.2018.10.001
- [3] Sleiman Chantal, El Dib Gisèle, Rosi Marzio, Skouteris Dimitrios, Balucani Nadia, Canosa André Low temperature kinetics and theoretical studies of the reaction CN + CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>: a potential source of cyanamide and methyl cyanamide in the interstellar medium. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, vol. 20, p. 5478-5489 (2018) ISSN: 1463-9076, doi: 10.1039/C7CP05746F

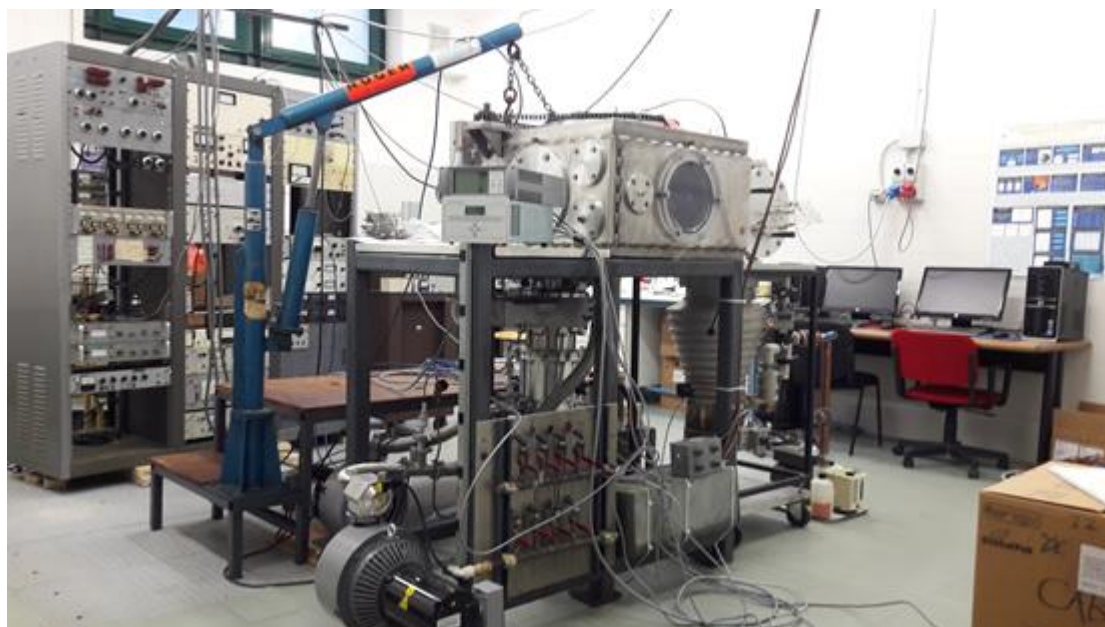
[4] Rosi Marzio, Mancini Luca, Skouteris Dimitrios, Ceccarelli Cecilia, Faginas Lago Noelia, Podio Linda, Codella Claudio, Lefloch Bertrand, Balucani Nadia Possible scenarios for SiS formation in the interstellar medium: Electronic structure calculations of the potential energy surfaces for the reactions of the SiH radical with atomic sulphur and S<sub>2</sub>. CHEMICAL PHYSICS LETTERS, vol. 695, p. 87-93, (2018) ISSN: 0009-2614, doi: 10.1016/j.cplett.2018.01.053

[5] Podio L., Codella C., Lefloch B., Balucani N., Ceccarelli C., Bachiller R., Benedettini M., Cernicharo J., Faginas-Lago N., Fontani F., Gusdorf A., Rosi M. Silicon-bearing molecules in the shock L1157-B1: first detection of SiS around a Sun-like protostar. MONTHLY NOTICES OF THE ROYAL ASTRONOMICAL SOCIETY. LETTERS, vol. 470, p. L16-L20, (2017) ISSN: 1745-3925, doi: 10.1093/mnrasl/slx068

Studio sperimentale della reattività di specie ioniche ed eccitate mediante apparati a fasci molecolari (referente: S. Falcinelli). In questi tipi di ricerche si utilizzano due diversi apparati prototipo qui di seguito descritti.

#### **-“Ion imaging apparatus”**

Si tratta di un apparato ad alto vuoto, che, sfruttando la tecnica dei fasci molecolari incrociati (un fascio di specie ioniche e uno di atomi o molecole neutre che possono essere di tipo radicalico), è in grado di simulare le condizioni fisiche presenti nelle atmosfere planetarie e negli spazi interstellari. In tal modo, tale macchinario consente di studiare in grande dettaglio e con elevatissima risoluzione i processi reattivi che possono avvenire in questi ambienti. Tale apparato prototipo è stato donato dalla University of Rochester, NY (USA) al nostro laboratorio in virtù della pluridecennale collaborazione scientifica che abbiamo con il Prof. James M. Farrar dell'Ateneo statunitense. Inoltre, esso è stato recentemente potenziato nelle sue prestazioni tramite l'acquisto e la conseguente installazione di n.4 pompe da ultra alto vuoto del tipo turbo molecolare e scroll utilizzando i finanziamenti provenienti dal Progetto “Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022”.



Pubblicazioni recenti:

[1] S. Falcinelli, M. Rosi, F. Pirani, D. Bassi, et al., Angular Distribution of Ion Products in the Double Photoionization of Propylene Oxide. *Frontiers in Chemistry* **7**, 621 (2019).

[2] K.S. Kalogerakis, D. Matsiev, P.C. Cosby, J.A. Dodd, S. Falcinelli, J. Hedin, A.A. Kutepov, S. Noll, P.A. Panka, C. Romanescu, and J.E. Thiebaud, New insights for mesospheric OH: multi-quantum vibrational relaxation as a driver for non-local thermodynamic equilibrium, *Annales Geophysicae*, **36**, 13-24 (2018).

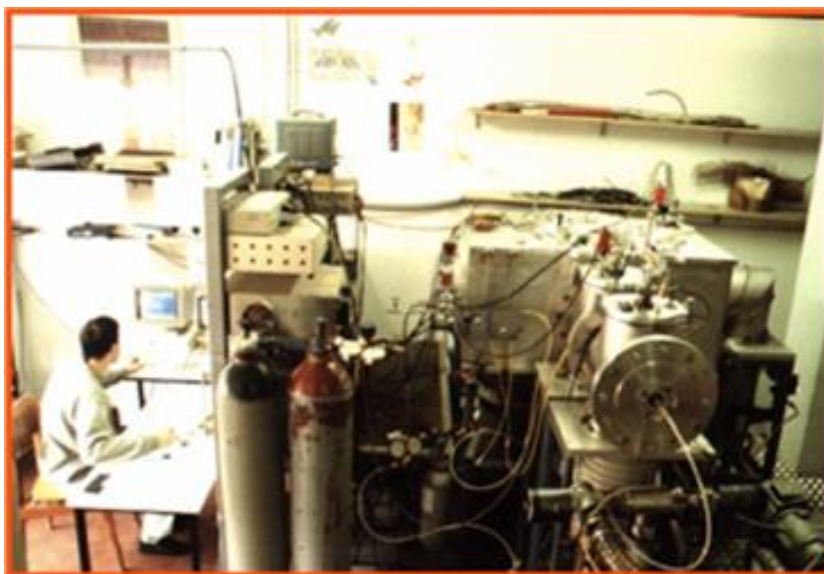
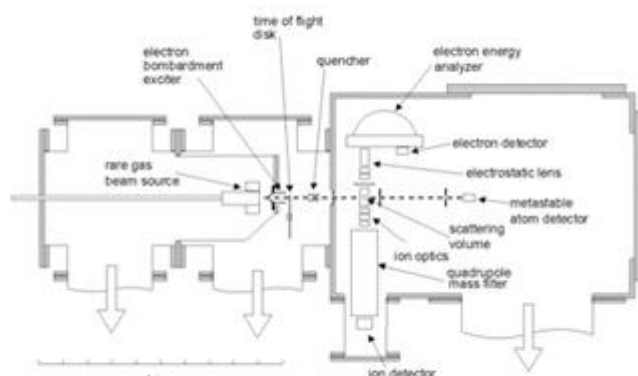
[3] S. Falcinelli, F. Pirani, M. Alagia, et al., The escape of  $O^+$  ions from the atmosphere: An explanation of the observed ion density profiles on Mars. *Chemical Physics Letters*, **666**, 1-6 (2016).

[4] L. Pei, E. Carrascosa, N. Yang, S. Falcinelli, and J. M. Farrar, Velocity Map Imaging Study of Charge-Transfer and Proton-Transfer Reactions of  $CH_3$  Radicals with  $H_3^+$ . *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(9), 1684-1689 (2015).

#### - “Penning ionization apparatus”

Anche questo è un apparato a fasci molecolari incrociati dove, ad incrociare un fascio di specie neutre, è un fascio di specie eccitate in grado di produrre reazioni di autoionizzazione collisionale, dette anche processi di ionizzazione Penning o chemiionizzazioni. L'attività di ricerca svolta con tale macchinario mira ad evidenziare come i processi di ionizzazione Penning possano costituire un importante percorso di

formazione per le specie ioniche nelle alte atmosfere planetarie, che sono di estremo interesse nel caso delle problematiche correlate con la trasmissione dei segnali radio e satellitari.



Pubblicazioni recenti:

- [1] S. Falcinelli, F. Vecchiocattivi, F. Pirani, General treatment for stereo-dynamics of state-to-state chemi-ionization reactions. *Communications Chemistry* **3(1)**, 64 (2020).
- [2] F. Pirani, D. Cappelletti, S. Falcinelli, et al., Selective Emergence of Halogen Bond in Ground and Excited States of Noble-Gas-Chlorine Systems. *Angewandte Chemie* **58(13)**, 4195-4199 (2019).

[3] S. Falcinelli, F. Vecchiocattivi, F. Pirani, Adiabatic and nonadiabatic effects in the transition states of state to state autoionization processes. *Physical Review Letters*, **121(16)**, 163403 (2018).

[4] S. Falcinelli, A. Bartocci, S. Cavalli, F. Pirani, F. Vecchiocattivi, Stereo-dynamics in collisional autoionization of water, ammonia, and hydrogen sulfide with metastable rare gas atoms: competition between intermolecular halogen and hydrogen bonds. *Chem. Eur. J.* **22(2)**, 764-771 (2016).

[5] S. Falcinelli, M. Rosi, S. Cavalli, F. Pirani, F. Vecchiocattivi, Stereoselectivity in Autoionization Reactions of Hydrogenated Molecules by Metastable Noble Gas Atoms: The Role of Electronic Couplings. *Chem. Eur. J.* **22(35)**, 12518-12526 (2016).

Inoltre, all'interno della Convenzione - Contratto di ricerca, attualmente in essere tra il DICA e la Ditta "VIS MEDICATRIX NATURAE S.r.l." di Marradi (FI) (vedi sotto) sono stati installati i seguenti apparati analitici e di ricerca di proprietà della VIS MEDICATRIX e che (per scopi e interessi scientifici comuni che riguardano principalmente la caratterizzazione di sostanze ad attività biologica e farmacologica in prodotti e matrici vegetali) sono in comodato d'uso gratuito presso i nostri laboratori del DICA:


- Gascromatografo *Saturn 2200 GC/MS/MS* e rivelatore ECD della Ditta "Varian Inc.";
- Gascromatografo *GC3900* con rivelatore FID della Ditta "Varian Inc.";
- HPLC analitico/preparativo *ProStar 210* con rivelatore UV-VIS della Ditta "Varian Inc.";
- Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico *SpectrAA220 Zeman* della Ditta "Varian Inc.";
- Spettrofotometro UV-VIS *DMS 80* della Ditta "Varian Inc.";
- Rilevatore di radioattività ambientale *medCONT* della Ditta "ROM-Elektronik GmbH" con Detector a Scintillazione *NaI Scintibloc 76S76* della Ditta "Saint-Gobain" e rivelatore Geiger-Müller;
- Rilevatore di radioattività ambientale *medCONT* della Ditta "ROM-Elektronik GmbH" con Detector a Scintillazione *ZnS Model 190-100BGS* della Ditta "Inovision";
- Rilevatore di radioattività ambientale *medCONT* della Ditta "ROM-Elektronik GmbH" con Detector a Circolazione di gas.

Con tale parco strumenti, si svolgono attività didattica, di consulenza, ricerca e “terza missione” nei seguenti settori (referente: S. Falcinelli):


**- Ricerca e caratterizzazione di molecole bioattive in prodotti/matrici naturali**

Tra le recenti ricerche eseguite, si può menzionare, a titolo di esempio, la seguente: sfruttando le tecniche HS-SPME (static head space-solid phase micro extraction) e la GC/MSMS (gas chromatography tandem mass spectrometry), si è studiata la composizione dei composti chimici presenti nel frutto "Coco de mer" (*Lodoicea maldivica*), al fine di evidenziarne le potenzialità da un punto di vista nutrizionale e farmacologico. Tale cocco è il seme più grande esistente al mondo e cresce solo nelle isole Seychelles e in limitate aree della Thailandia e dello Sri-Lanka. Nonostante queste particolarità, esso non era mai stato caratterizzato in precedenza da un punto di vista chimico.

**Laboratorio analisi pesticidi, metalli pesanti, composti bioattivi di interesse nutrizionale e farmacologico**



**Apparato di potabilizzazione di acque meteoriche: microfiltrazione ed eliminazione di virus e batteri per la produzione di acque di grado farmaceutico** ➡



Si svolge inoltre attività di:

- Progettazione e realizzazione d'impianti di sanitizzazione e potabilizzazione di acque destinate ad uso industriale nel settore alimentare e farmaceutico;

- Determinazione di possibili contaminanti (metalli pesanti, pesticidi, nitrati-nitriti, aflatossine, etc.) in prodotti alimentari;
- Determinazione sperimentale del valore energetico di prodotti alimentari e integratori alimentari destinati al mercato comunitario;
- Progettazione di impianti produttivi e servizi per Officine Farmaceutiche secondo i requisiti GMP (Good Manufacturing Practices) e la Buona Fabbricazione dei Medicinali secondo AFI (Associazione Farmaceutici per l'Industria);
- Studio della distribuzione della radioattività ambientale in biologia architettónica: esposizione a radiazioni ionizzanti in abitazioni, cantieri e ambienti di lavoro.

#### Pubblicazioni recenti:

[1] B. Sebastiani and S. Falcinelli, Contamination of Plants from Amazonia by Environmental Pollution. *Environments* **5**, 33 (2018).

[2] B. Sebastiani, M. Giorgini, and S. Falcinelli, Chemical characterization of Lodoicea Maldivica fruit. *Chemistry & Biodiversity* **14(8)**, e1700109 (2017).

[3] B. Sebastiani, D. Malfatti, M. Giorgini, and S. Falcinelli, Determination of Volatile Aroma Composition Profiles of Coco de Mèr (Lodoicea Maldivica) Fruit: Analytical Study by HS-SPME and GC/MS Techniques. *ICCSA 2017, Part III, LNCS 10406*, pp. 44–59, 2017. © Springer International Publishing AG (2017).

[4] S. Falcinelli, M. Bettoni, F. Giorgini, M. Giorgini, B. Sebastiani, Chemical Characterization of “Coco de Mer” (Lodoicea Maldivica) Fruit: Phytosterols and Fatty Acids Composition. *ICCSA 2015, Part II, LNCS 9156*, pp. 308–323, 2015. © Springer International Publishing Switzerland (2015). DOI: 10.1007/978-3-319-21407-8\_23

[5] S. Falcinelli, M. Giorgini, B. Sebastiani, Phytosterols and Fatty Acids analytical determination on Lodoicea Maldivica fruit. *Applied Engineering Sciences - Proceedings of the AASRI International Conference on Applied Engineering Science, ICAES 2014*, Ed. By Wei Deng. © 2015 Taylor & Francis Group, London, Chapter 19, pp. 99-104. ISSN: 2333-8040; eBook ISBN: 978-1-315-76224-1

### **Partecipazione a recenti Progetti di Ricerca:**

- European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 811312 for the project "Astro-Chemical Origins"(ACO).
- .Life in Space Project (ASI N. 2019-3-U.O).
- 2014-2016 – Progetto (Codice 2014.0255.021 Ricerca Scientifica e Tecnologica) dal titolo: ***Studio sperimentale e teorico del ruolo delle specie ioniche nell'atmosfera terrestre e di altri pianeti del Sistema Solare.*** Ente finanziatore: Fondazione Cassa Risparmio Perugia
- 2015-2018 - Progetto di Ricerca SIR 2014 sottoposto a finanziamento dal titolo: "ORCHID is an integrated search of stereodynamical mechanisms on the ORigin of CHiral Discrimination by oriented molecular beams, synchrotron radiation, molecular dynamics and computational modeling" (Codice progetto: RBSI14U3VF);
- STARS in the CAOS (Simulation Tools for Astrochemical Reactivity and Spectroscopy in the Cyberinfrastructure for Astrochemical Organic Species) (PRIN 2015 - Protocollo: 2015F59J3R\_002).
- MIUR (PRIN 2017, MAGIC DUST, 2017PJ5XXX).

### **Recenti Convenzioni-Contratti di ricerca e consulenza:**

- 2018-2021: Convenzione-Contratto di Ricerca, Consulenza e Comodato tra l'Università degli Studi di Perugia (Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale) e la Ditta "VIS MEDICATRIX NATURAE s.r.l." Marradi (FI) avente per oggetto: ***Esecuzione di analisi di controllo sulle materie prime alimentari delle Ditte "VIS MEDICATRIX NATURAE s.r.l." e "SER-VIS s.r.l." di Marradi (FI)*** – Resp. Sci.: S. Falcinelli.