

Vincenzo Schettino - CURRICULUM VITAE

CURRICULUM DI STUDI E ACCADEMICO

Data di nascita	1 ottobre 1939
Luogo di nascita	Stigliano (MT)
Studi secondari	Licenza classica, liceo Galileo Firenze 1958
Laurea in chimica	1963 Università di Firenze, tesi: <i>Proprietà magnetiche di Film di Nickel e adsorbimento</i>
1963-64	Assistente volontario di Chimica Generale e inorganica
1963-65	Borsista CNR presso università di Padova e università di Firenze
1965-67	Professore incaricato, Università di Firenze
1967-68	Fullbright Fellow, Pennsylvania State University
1968-75	Professore incaricato Università di Firenze
1971	Libera docenza in Spettroscopia Molecolare
Dal 1976	Professore ordinario di Spettroscopia Molecolare e di Chimica Fisica, Università di Firenze
Dal 2011	Professore emerito di Chimica Fisica, Università di Firenze

ATTIVITA' DIDATTICA

E' stato titolare di numerosi insegnamenti in vari corsi di laurea presso l'Università di Firenze:

Chimica Fisica	CdL in Chimica
Chimica Fisica	CdL in Fisica
Chimica ambientale	CdL in Chimica Applicata
Chimica Fisica Tecnica	CdL in Chimica
Chimica	CdL in Ingegneria Civile
Istituzioni di Chimica	CdL in Scienza per i Beni Culturali
Modellistica Chimica	CdL in Scienze Biologiche
Spettroscopia Molecolare	CdL in Chimica
Chimica Teorica	CdL in Chimica
Dinamica Chimica	CdL in Chimica

INCARICHI ACCADEMICI E SCIENTIFICI

Direttore dell'Istituto di Chimica Fisica
Presidente del Corso di Laurea in Chimica
Presidente della Facoltà di Scienze MFN
Membro del Consiglio di Amministrazione dell'Università
Rappresentante dell'Area Scientifica nel Senato Accademico

Rappresentante dell'Università nel Consiglio Direttivo del LENS
Membro del Nucleo di Valutazione Interno
Presidente del Nucleo di valutazione
Presidente della Divisione di Chimica Fisica della Società Chimica
Coordinatore del Dottorato di Ricerca in Chimica
Coordinatore del Dottorato Internazionale in Spettroscopia Atomica e Molecolare

ATTIVITA' SCIENTIFICA

L'attività di ricerca di Vincenzo Schettino si è sviluppata lungo un arco temporale di più di quaranta anni. I suoi interessi di ricerca si sono diversificati ed ampliati con una evoluzione degli approcci sperimentali, teorici e computazionali utilizzati, pur rimanendo in un settore di ricerca generale che si può definire di chimica-fisica dello stato solido. La sua attenzione si è focalizzata in particolare sugli effetti delle forze intermolecolari sulle proprietà chimiche e fisiche, strutturali e dinamiche, di materiali molecolari, anticipando in qualche modo l'interesse sullo studio delle interazioni fondamentali che, nella ricerca chimica moderna, sono alla base della chimica supramolecolare, della crystal engineering e della reattività chimica in fase solida.

Per la sua attività Vincenzo Schettino ha ricevuto nel 2005 il **Premio del Presidente della Repubblica Italiana per la Ricerca Scientifica** per l'attività svolta negli ultimi 15 anni.

In un periodo iniziale l'attività di ricerca ha riguardato principalmente lo studio degli effetti delle **forze intermolecolari** sugli spettri vibrazionali di cristalli molecolari con una duplice finalità.

Il primo obiettivo è stato l'**analisi vibrazionale** accurata di molecole complesse utilizzando un approccio combinato basato su spettri infrarossi e Raman in luce polarizzata, spettri di fluorescenza e fosforescenza, spettri di specie isotopiche e calcoli di frequenze e coordinate normali. E' stata in tal modo definita una procedura esemplare che è stata applicata a numerosi sistemi. In tempi più recenti questo tipo di ricerca si è arricchito con il ricorso a calcoli ab initio nell'approccio.

Il secondo obiettivo di questa fase iniziale è stato lo studio di **transizioni di fase** e criteri di impacchettamento in cristalli molecolari, sulla base della struttura fine degli spettri infrarossi e Raman e su connesse considerazioni di simmetria. Lo stesso approccio, completato dal calcolo degli spettri con il modello degli eccitoni vibrazionali, è stato applicato per studiare la struttura di aggregati.

In una fase successiva l'attività di ricerca si è sviluppata lungo tre filoni principali, peraltro tra loro variamente connessi, che vengono descritti brevemente.

a) Reattività chimica ad altissime pressioni

Particolarmente rilevanti i risultati ottenuti in questo settore con pubblicazioni sulle più importanti riviste scientifiche come **Science**, **Nature Materials**, **PNAS**, **Chemical Society Reviews**. E' stata messa a punto una complessa strumentazione basata sulla cella ad incudine di diamante per lo studio di reazioni chimiche ad altissime pressioni e temperature variabili (1-100 GPa e 10-1000K) con un monitoraggio in situ delle trasformazioni con metodi spettroscopici lineari e non lineari e per mezzo di diffrazione X convenzionale e con luce di

sincrotrone. Le ricerche ad alte pressioni sono di interesse in molti settori incluse la geochimica e le scienze planetarie, la scienza dei materiali oltre che per la ricerca fondamentale. E' stato in questo modo costituito un gruppo di ricerca che è di riferimento a livello internazionale per la reattività chimica ad altissime pressioni. Nel caso specifico sono state studiate numerose reazioni di condensazione, polimerizzazione, amorfizzazione, oltre alle transizioni di fase frequenti alle alte pressioni. I risultati ottenuti si sono dimostrati di interesse generale per lo studio della reattività chimica in fase solida, dimostrando che i vari modelli teorici (il principio topochimico, il phonon assistance model, il modello della pressione chimica o della cavità di reazione) non possono essere considerati come modelli alternativi ma concorrono simultaneamente a determinare i percorsi di reazione peculiari osservati ad alte pressioni. Nella reazione di amorfizzazione del benzene, ed in molti altri casi, è stato mostrato che il pompaggio in appropriati stati elettronici eccitati abbassa considerevolmente la soglia di pressione per la reazione, dimostrando il coinvolgimento degli stati elettronici eccitati nelle reazioni ad altissime pressioni. Sulla base di una accurata determinazione sperimentale della equazione di stato è stato dimostrato che in tutte le condizioni di pressione e temperatura la amorfizzazione del benzene si innesca solo quando il contatto C-C intermolecolare scende al di sotto di una soglia di 2.6 Å: una splendida esemplificazione del principio topochimico supportata anche da calcoli di dinamica molecolare ab initio. Tuttavia è stato chiaramente mostrato che la soglia del contatto C-C viene raggiunta solo grazie alle oscillazioni atomiche (la cui ampiezza dipende dalla temperatura) associate ai fononi reticolari. Il coinvolgimento degli stati eccitati nelle reazioni ad alte pressioni è stato studiato specificamente implementando per la prima volta nella cella ad incudine di diamante un sistema per spettri di eccitazione e fluorescenza indotta a due fotoni che ha permesso la caratterizzazione del primo stato eccitato del benzene. Dalla variazione della progressione di Franck-Condon è stato dimostrato che le strutture dello stato fondamentale e dello stato eccitato diventano progressivamente più simili ad alte pressioni. Questo è all'origine della formazione ad alte pressioni, come dimostrato dalla evoluzione della fluorescenza indotta, di eccimeri strutturali che costituiscono i germi iniziatori della reazione di amorfizzazione. Calcoli di dinamica molecolare ab initio hanno mostrato che nel caso del benzene, ed in molti altri casi, le reazioni di polimerizzazione ad alte pressioni avvengono con un meccanismo prevalente di tipo ionico, che è comunque una dimostrazione delle profonde trasformazioni della struttura elettronica ad alte pressioni.

E' stato dimostrato che ad alte pressioni le reazioni di condensazione o polimerizzazione possono essere estremamente selettive con percorsi di reazione molto diversi da quelli in condizioni normali, particolarmente quando la pressurizzazione è accompagnata da un irraggiamento laser selettivo. Nella reazione del butadiene trans in fase liquida è stato mostrato che la semplice pressurizzazione a circa 1 GPa produce selettivamente il dimero vinilcicloesene. Il simultaneo irraggiamento con assorbimento a due fotoni nel primo stato eccitato inibisce completamente la dimerizzazione producendo un polibutadiene trans puro. L'irraggiamento funziona quindi autenticamente come un switch fotochimico che determina il percorso di reazione. Lo studio della reazione nello stato cristallino e la determinazione della variazione della costante di velocità con la pressione hanno permesso di ipotizzare un meccanismo per la reazione di dimerizzazione del butadiene.

Di notevole interesse, anche per le possibilità applicative, è la reazione ad alta pressione dell'etilene. E' stato dimostrato che la pressurizzazione e l'irraggiamento producono un polietilene perfettamente cristallino e quindi con proprietà chimiche e meccaniche di notevole interesse: il materiale è stato caratterizzato mediante diffrazione X con luce di sincrotrone oltre che con spettroscopia infrarossa e Raman. Sono attualmente in corso tentativi di definire le condizioni per lo sfruttamento sintetico di questa reazione.

Le caratteristiche generali della chimica ad altissime pressioni sono state analizzate in alcune review ad invito e in un volume edito dalla Imperial College Press.

b) Anarmonicità e rilassamenti vibrazionali in cristalli molecolari

L'attività di ricerca iniziale sugli effetti delle forze intermolecolari ha avuto un naturale sviluppo nello studio degli effetti dell'anarmonicità (intra ed intermolecolare) sulla struttura delle bande vibrazionali e sui processi di rilassamento e defasamento vibrazionale. Questo problema è stato studiato sia teoricamente (dinamica reticolare anarmonica) che sperimentalmente con spettroscopia ad alta risoluzione e spettroscopia CARS cw e a risoluzione temporale. Gli aspetti generali del problema sono stati trattati in un libro ed in articoli di review. Particolare attenzione è stata dedicata al problema della risonanza di Fermi, peraltro già affrontato in studi iniziali di semplici ioni in matrici, e delle transizioni vibrazionali multiple e cioè di spettri a 2- o più fononi: lo studio delle transizioni a due o più fononi in cristalli molecolari ha costituito un originale campo di ricerca sviluppato compiutamente. Per la interpretazione della struttura delle bande e dei processi di defasamento di stati legati a più fononi è stata messa a punto una apposita teoria che considera simultaneamente l'anarmonicità intra ed intermolecolare ed è basata sulle funzioni di Green ritardate in cui si effettua la somme complete di alcune serie di diagrammi di Feynman. Questi studi hanno permesso di ottenere importanti informazioni di carattere generale sui contributi intrinseci (omogenei) ed estrinseci (inomogenei), dovuti alla presenza di difetti ed impurezze, al defasamento ed all'allargamento delle righe.

c) Dinamica molecolare classica e ab initio

La attività teorica e computazionale iniziale (calcoli di frequenze normali e dinamica reticolare armonica e anarmonica) si è progressivamente trasformata in una intensa attività nel campo della dinamica molecolare di sistemi condensati. Questa attività, inizialmente connessa a delle specifiche problematiche sperimentali, si sviluppata poi autonomamente per affrontare anche aspetti metodologici. Nell'approccio classico il metodo è stato utilizzato per lo studio della struttura e della dinamica di liquidi associati per legame a idrogeno. Questi studi hanno mostrato i forti effetti di polarizzazione che accompagnano la formazione di legami a idrogeno: pertanto successivi studi di processi di solvatazione sono stati affrontati con metodi ab initio nell'approccio Car-Parrinello.

Da un punto di vista metodologico, particolare attenzione è stata rivolta ai problemi di superamento di barriere di potenziale nel campionamento dello spazio delle fasi. Per lo studio di reazioni chimiche in fase gassosa o liquida si è fatto ricorso all'uso dell'insieme blue moon: in questi studi particolare attenzione è stata rivolta agli effetti della solvatazione. Per lo studio di transizioni di fase ad alte pressioni si è invece fatto ricorso al metodo della metadinamica opportunamente adattato al problema in studio definendo la cella elementare come coordinata collettiva.

Interessanti risultati sono stati ottenuti usando la dinamica molecolare classica, con minimizzazione locale ab initio a livello MP2, per lo studio di interazioni fondamentali tra residui aromatici in proteine. Questo ha permesso di razionalizzare la statistica di interazioni tra residui aromatici in basi di dati di proteine in funzione della esposizione al solvente e di calcolare con vari approcci il potenziale di forza media tra varie coppie di residui. Interessanti

sono studi più complessi di dinamica molecolare condotti per ottenere informazioni sugli stadi iniziali del processo di degenerazione in proteine prioniche.