



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"  
FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

TESI DI DOTTORATO IN  
SCIENZE CHIMICHE

# **Tecniche di partizione nel calcolo di biomolecole e nanomolecole**

Coordinatrice  
Prof.ssa R. Lanzetta

Tutore  
Prof. V. Barone

Relatore  
Prof. L. Mazzearella

Candidato  
Fusaro Massimo



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II" FACOLTÀ  
DI SCIENZE MM. FF. NN

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE  
CHIMICHE XIX CICLO

## **Tecniche di partizione nel calcolo di biomolecole e nanomolecole**

Coordinatrice  
Prof.ssa R. Lanzetta

Candidato  
Fusaro Massimo

Tutore  
Prof. V. Barone

Co-Tutore  
Prof. M. Causà

Relatore  
Prof. L. Mazzearella

ANNO 2003-2006

## Introduzione.

Lo scopo di questa tesi è l'analisi dei metodi di partizione nello studio degli stati elettronici di biomolecole e di nanostrutture. La procedura di calcolo trattata è un metodo "ab initio" di Hartree-Fock con campo autoconsistente sullo schema "dell'embedding", utilizzato per trattare i difetti locali nei cristalli. Sono stati messi in evidenza i limiti nella applicabilità dei metodi ONIOM per molecole ad alta delocalizzazione elettronica, quali ad esempio il fullerene (C<sub>60</sub>), nanotubi e policiclici aromatici, studiando l'energia di reazione nella formazione di fenoli, epossidi, ozonuri primari, perossil radicali e triossil diradicali. La reattività di queste molecole è stata quindi analizzata utilizzando il metodo ibrido del Funzionale Densità B3LYP con una divisione dell'insieme delle basi di valenza con funzione di polarizzazione di 6-31G(d). Le reazioni sono state simulate sia per "attacchi" "interni" ed "esterni" relative ai nanotubi e al C<sub>60</sub>. La maggior reattività dei nanotubi rispetto al C<sub>60</sub> (a parità di raggio di curvatura) e del C<sub>60</sub> rispetto ai grafeni è correlata alla variazione complessiva di carica degli atomi di carbonio.

E' stata indagata, in modo particolare, la reattività di fullereni e nanotubi nei confronti della specie OH per l'importanza di questo radicale negli stadi iniziali di molte reazioni di ossidazione in fase liquida e gassosa. Sia nel caso di nanotubi che di fullereni si è trovato un ottimo accordo tra la predizione teorica e il risultato ottenuto per via computazionale utilizzando Gaussian03 per il calcolo di cluster e Crystal03 per il calcolo periodico.

E' stata inoltre mostrata l'applicabilità delle equazioni PC a sistemi molecolari privi di simmetria traslazionale. Utilizzando il programma Embed è stata valutata la dimensione minima dei cluster al fine di

ottenere convergenza dell'energia di reazione e della struttura elettronica. Mentre la struttura elettronica converge rapidamente quasi indipendentemente dalla dimensione del cluster, l'energia di reazione presenta una convergenza più lenta che è migliore se i tagli sono effettuati in corrispondenza del legame peptidico.

Le tecniche di partizione studiate sono state infine applicate allo studio quanto-meccanico DFT del modello del sito attivo del complesso dell'enzima timidilato sintasi con dUMP-5-X ( X=OH,F,H,-OCH<sub>3</sub>,-CH<sub>2</sub>OH ).

(La parte del presente lavoro relativa all'enzima Timidilato Sintasi è stata svolta presso l'Università di Varsavia sotto la supervisione del Prof. A. Les.)

I risultati indicano che il legame tra l'atomo di zolfo della cisteina 146 e il carbonio C6 del dUMP è stabile solo se un protone è legato all'atomo di ossigeno connesso all'atomo di carbonio C4 del dUMP. Tale protone funziona come un "interruttore molecolare" determinando la stabilità del legame tra dUMP e Cys146. La stabilità di tale legame risulta poco influenzata dai sostituenti sul carbonio C5. Questo studio ha permesso anche di suggerire eventuali nuovi inibitori.

# **Parte I Metodi**

# **1) Trattazione dei difetti locali nei cristalli mediante metodo “ab initio” di Hartree-Fock su cluster perturbato**

## **1.1) Introduzione**

La procedura di calcolo trattata è un metodo “ab initio” di Hartree-Fock con campo autoconsistente sullo schema “dell’embedding”, utilizzato per trattare i difetti locali nei cristalli.

L’algoritmo è di tipo a “cluster perturbato “ (PC) nel senso che la matrice densità nella regione del difetto è ottenuta prendendo come riferimento la soluzione per un cluster molecolare che descrive la regione.

Sono aggiunti termini correttivi con lo scopo di realizzare l’accoppiamento tra il cluster e il mezzo circostante, che sono espressi in termini di densità degli stati del cristallo imperturbato.

L’approssimazione adottata assume che la densità degli stati del cristallo proiettata sulla regione di incastonatura del difetto sia solo marginalmente affetta dallo stesso.

Il metodo “ab initio” utilizzato è basato sullo schema dell’embedding con approssimazione di Hartree-Fock, combinazione lineare di orbitali atomici, campo autoconsistente e cluster perturbato (HF-LCAO-SCF-PC).

Per semplificare la notazione si considerano solo casi con spin accoppiati, ma la generalizzazione è immediata.

## 1.2) L'equazione per il cluster perturbato (PC), notazione di base e fondamenti matematici.

I due insiemi di basi utilizzati per descrivere il cristallo imperturbato e il cristallo difettivo, sono costituiti da funzioni reali generalmente non ortonormali.

Per una convenienza di tipo computazionale, le funzioni base sono espresse come combinazione lineare di orbitali di tipo Gaussiano, centrati nel nucleo (GTO). In seguito ci si riferirà ad essi come orbitali atomici (AO).

Le due basi, sono tipicamente non complete e differiscono l'un l'altra nella regione di "difetto" A, A'.

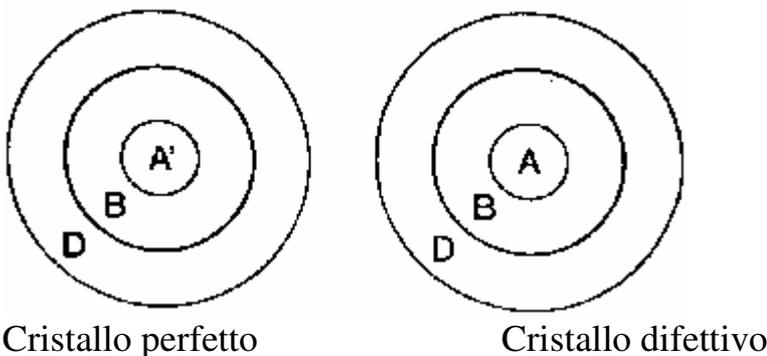


fig. 1. Schema che illustra la partizione dell'insieme delle basi per il cristallo perfetto e per quello difettivo.

A', A: regioni proprie di difetto. B: regione di confine. D: regione infinita di incastonatura del cristallo. Le circonferenze interne delimitano:

$$C' = A \cup B \text{ e } C = A \cup B.$$

Le due basi sono descritte rispettivamente da un insieme finito  $A \equiv \{\alpha\}$  o  $A' \equiv \{\alpha'\}$  per il cristallo difettivo e quello perfetto.

Si definisce anche una regione di confine  $B \equiv \{\beta\}$  e due corrispondenti “cluster”

$$C' = A \cup B \text{ e } C = A' \cup B.$$

Il resto del cristallo (il solido incastonato) è descritto da un insieme infinito di AO  $D \equiv \{\delta\}$ .

La suddivisione del sistema in un cluster e una regione complementare D, corrisponde all'ipotesi che l'effetto della perturbazione sia essenzialmente confinato alla regione del cluster.

Si noti che la suddivisione in una regione di cluster ed in una di incastonatura del cristallo non corrisponde necessariamente ad una suddivisione geometrica dello spazio.

Gli AO di “core” di certi atomi possono essere assegnati a D, mentre i corrispondenti AO di valenza possono ancora appartenere a C.

Le partizioni di C e C' in due subcluster A, B e A', B sono dovute all'utilizzazione di matrici a blocchi partizionate, ad es.  $T_{cd}$  è il blocco CD della matrice T e comprende gli elementi  $T_{\gamma\delta}$  dove  $\gamma \in C$  e  $\delta \in D$ .

Si noti anche che solo il blocco CC della matrice T corrisponde ad una matrice di dimensione finita.

Si indichi con S la matrice di sovrapposizione  $S_{\sigma\rho} = \langle \sigma | \rho \rangle$  e con F la matrice di Fock  $F_{\sigma\rho} = \langle \sigma | \hat{F} | \rho \rangle$ .

Si indichi anche con G(z) e Q(z) la matrice di Green e la sua inversa associate con un valore complesso dell'energia z con parte immaginaria non nulla e quindi non corrispondente a nessuno degli autovalori dell'energia del cristallo perfetto o difettivo.

$$(1) \quad Q_{\sigma\rho}(z) = zS_{\sigma\rho} - F_{\sigma\rho}$$

$$(2) \quad G_{\sigma\rho}(z) = [Q(z)]_{\sigma\rho}^{-1}$$

Un indice f (free) scritto sopra alla matrice indica quantità che si riferiscono al cristallo imperturbato, ad es.  $F_{DD}^f$  e  $F_{DD}$  sono le sottomatrici di Fock  $F_{DD}$  del cristallo incastonato prima e dopo che il difetto sia stato creato.

Alcune matrici che si riferiscono solo al blocco CD saranno definite da lettere maiuscole (A,B,T,...) senza ulteriori specificazioni così come le loro trasposte ( $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{T}, \dots$ ).

### 1.3) Calcolo matrici a blocchi.

Si utilizzerà, quando esplicitamente indicato, (CE) per il calcolo la convenzione di Einstein, relativa ai tensori, sulla somma degli indici ripetuti (gli indici tra parentesi sono fissi). Essa sarà opportunamente estesa al calcolo delle matrici a “blocchi” nel seguente

modo, si consideri la matrice T ripartita nei suoi blocchi:

$$AB = \begin{pmatrix} A_{CC} & A_{CD} \\ A_{DC} & A_{DD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{CC} & B_{CD} \\ B_{DC} & B_{DD} \end{pmatrix} = \text{il simbolo } T_{ic} \text{ indicherà che l'indice } i$$

(minuscolo) relativo alle righe varierà nell'intera matrice mentre quello delle colonne C (maiuscolo) varierà solo nei blocchi della prima colonna.

Tenendo conto del fatto che le proprietà formali dei blocchi sono le stesse degli elementi di una matrice la notazione di Einstein si può

facilmente estendere nel seguente modo, si consideri un prodotto di matrici:

$$D = AB = A_{ik} B_{kj} = D_{ij} = A_{iC} B_{Cj} + A_{iD} B_{Dj}$$

si consideri ad esempio il blocco CD

$$D_{CD} = A_{CC} B_{CD} + A_{CD} B_{DD}$$

il risultato è identico a quello ottenuto moltiplicando i blocchi:

$$D = AB = \begin{pmatrix} A_{CC} & A_{CD} \\ A_{DC} & A_{DD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{CC} & B_{CD} \\ B_{DC} & B_{DD} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{CC} & A_{CC} B_{CD} + A_{CD} B_{DD} \\ D_{DC} & D_{DD} \end{pmatrix}$$

#### 1.4) Funzioni di Green

Si considerino un operatore lineare  $L$  Hermitiano (cioè uguale al suo trasposto complesso coniugato  $L = \tilde{L}^* = L^\dagger$  )

Essendo  $L$  Hermitiano per ipotesi, sarà diagonalizzabile in una base ortonormale  $|n\rangle$  con autovalori reali  $\lambda_n$ .

$L$  sarà invertibile quindi avrà determinante non nullo ( $|L| \neq 0$ ) a

condizione che tutti i suoi autovalori  $\lambda_n \neq 0$ .

Infatti nella base degli autovettori  $L$  sarà rappresentato da una matrice diagonale

$$L = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & \ddots & 0 \\ \mathbf{0} & 0 & \lambda_n \end{pmatrix} = \text{diag}(\lambda_1 \dots \lambda_n) \text{ mentre in una generica base sarà}$$

esprimibile

come  $L = U \text{diag}(\lambda_1 \dots \lambda_n) U^{-1}$  con U matrice di cambio di base.

Il determinante di L sarà pertanto:

$$|L| = |U \text{diag}(\lambda_1 \dots \lambda_n) U^{-1}| = |U| |\text{diag}(\lambda_1 \dots \lambda_n)| |U^{-1}|$$

$$\text{ma } UU^{-1} = I \text{ quindi } |U| |U^{-1}| = |I| \text{ cioè } |U^{-1}| = \frac{1}{|U|}$$

$$\text{da cui: } |L| = |U| |\text{diag}(\lambda_1 \dots \lambda_n)| \frac{1}{|U|} = |\text{diag}(\lambda_1 \dots \lambda_n)| = \prod_{i=1..n} \lambda_i$$

$$\text{cioè } |L| = \prod_{i=1..n} \lambda_i \neq 0 \text{ se } \lambda_i \neq 0$$

In tale ipotesi esisterà G tale che  $LG=GL=I$  cioè  $G = L^{-1}$ ,

G è definito operatore di Green associato ad L.

Si consideri l'equazione agli autovalori di L:

$$L|n\rangle = \lambda_n |n\rangle \text{ si faccia agire l'operatore G}$$

$$GL|n\rangle = G\lambda_n |n\rangle = \lambda_n G|n\rangle$$

ma

$$GL|n\rangle = I|n\rangle = |n\rangle$$

quindi

$$\lambda_n G|n\rangle = |n\rangle$$

cioè

$$G|n\rangle = \frac{1}{\lambda_n} |n\rangle$$

quindi gli autovettori dell'operatore di Green sono gli stessi di L, gli autovalori il reciproco.

Si analizzi ora la rappresentazione matriciale dell'operatore G nella base degli autovettori ove è diagonale:

$G_{mn} = \langle m|G|n\rangle = \frac{1}{\lambda_n} \langle m|n\rangle = \frac{1}{\lambda_n} \delta_{mn}$  (autovettori corrispondenti ad autovalori distinti sono ortogonali).

$G_{mn} = \frac{1}{\lambda_n} \delta_{mn}$  è detta rappresentazione matriciale dell'operatore di Green nella base degli autovettori.

L'operatore G può quindi essere scritto nella forma:

$$G = \sum_{mn} |m\rangle \langle m|G|n\rangle \langle n| = G = \sum_{mn} |m\rangle G_{mn} \langle n| = \sum_{mn} |m\rangle \frac{1}{\lambda_n} \delta_{mn} \langle n| = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} |n\rangle \langle n|$$

cioè:

A)  $G = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} |n\rangle \langle n|$  è l'operatore di Green.

La funzione di Green  $G(x,y)$  sarà pertanto esprimibile come:

$$G(x,y) = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} \langle x|n\rangle \langle n|y\rangle = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} \psi_n(x) \psi_n^*(y)$$

con x e y variabili continue e  $\psi_n(x)$  e  $\psi_n^*(y)$  l'autofunzione rispetto all'autovalore n e la sua complessa coniugata.

Si consideri l'azione dell'operatore L (che "opera" sulla variabile x) su G:

$$\begin{aligned} L_x G(x,y) &= L_x \sum_n \frac{1}{\lambda_n} \psi_n(x) \psi_n^*(y) = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} L_x \psi_n(x) \psi_n^*(y) = \sum_n \frac{\lambda_n}{\lambda_n} \psi_n(x) \psi_n^*(y) = \\ &= \sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(y) = \sum_n \langle x|n\rangle \langle n|y\rangle = \langle x|y\rangle = \delta(x-y) \end{aligned}$$

ovvero:

$L_x G(x, y) = \delta(x - y)$  che è l'usuale definizione della funzione di Green utilizzata nelle equazioni differenziali che è pertanto equivalente a quella operatoriale  $G = L^{-1}$ .

Si riconsideri l'espressione dell'operatore di Green :

(eq. A vista in precedenza)  $G = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} |n\rangle\langle n|$  si utilizzi la stessa per

esprimere la matrice di Green in una base generica  $|i\rangle$  non

necessariamente ortonormale:

$G_{ij} = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} \langle i|n\rangle\langle n|j\rangle$ , nell'ipotesi in cui  $\lambda_n$  fosse k volte degenera

avrei k termini del tipo:

$$G_{ij} = \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha}=\lambda_n} \frac{1}{\lambda_{\alpha}} \langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle = \frac{1}{\lambda_n} \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha}=\lambda_n} \langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle$$

da cui:

$$G_{ij} = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha}=\lambda_n} \langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha}=\lambda_n} v_{i\alpha} v_{j\alpha}^*$$

con v ad esempio la base dei pseudoautovettori usati nella trattazione.

Si definisca la matrice R nel seguente modo:

$$B) R_{ij}^n = \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha}=\lambda_n} v_{i\alpha} v_{j\alpha}^*$$

quindi G sarà esprimibile come (nell'ipotesi di uno spettro discreto di autovalori):

$$C) G_{ij} = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} R_{ij}^n$$

### 1.5) Operatore $Q=zS-F$

Si consideri l'operatore lineare  $Q=zS-F$  esso è Hermitiano se  $z$  è reale:  $S, F$  sono Hermitiani (operatori associati a variabili fisiche con autovalori reali associati a grandezze fisiche es. energia).

$S$  gode della proprietà  $\bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC} \bar{V}_{CC} = I_{CC}$  equazioni di Roothaan-Hall da cui

$$(\bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC} \bar{V}_{CC})^\dagger = I_{CC}^\dagger = I_{CC} = \bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC}^\dagger \bar{V}_{CC}^{\dagger\dagger} = \bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC}^\dagger \bar{V}_{CC} \quad \text{ciò implica che}$$

$$\bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC} \bar{V}_{CC} = I_{CC} = \bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC}^\dagger \bar{V}_{CC} \quad \text{quindi } S = S^\dagger \text{) pertanto:}$$

$$S = S^\dagger \text{ e } F = F^\dagger \text{ da cui:}$$

$$Q^\dagger = (zS - F)^\dagger = z^* S^\dagger - F^\dagger = z^* S - F$$

cioè  $Q^\dagger = Q$  se  $z = z^*$  quindi  $Q$  è Hermitiano per valori di  $z$  reali (si indichino con  $x$ ).

Quindi l'operatore  $Q' = xS - F$  è Hermitiano, esisterà pertanto una base  $|\rho\rangle$

ortonormale nella quale sarà diagonalizzabile in tale base sarà esprimibile come:

$$Q'_{\sigma\rho} = xS_{\sigma\rho} - F_{\sigma\rho} = x\langle\sigma|\rho\rangle - \langle\sigma|\hat{F}|\rho\rangle = x\delta_{\sigma\rho} - \langle\sigma|\hat{F}|\rho\rangle$$

quindi in tale base:

$$Q' = xI - F \text{ e suoi autovalori } \lambda_i \text{ si calcoleranno da:}$$

$$|xI - F - \lambda I| = 0 = |(x - \lambda)I - F|$$

cioè :

$x - \lambda_i = \bar{e}_i$  da cui  $\lambda_i = x - \bar{e}_i$  con  $\bar{e}_i$  autovalori di F che sono numeri reali essendo F Hermitiano.

Nell'ipotesi in cui  $\lambda_i = x - \bar{e}_i \neq 0$  cioè  $x \neq \bar{e}_i$  (ciò è valido per x differente dagli autovettori o se questi sono continui nel "taglio analitico" della funzione) Q' sarà invertibile e

$(Q')^{-1} = G'$  fornendo l'operatore di Green associato.

Pertanto in base alle espressioni B) e C) viste in precedenza:

$$\text{B) } R_{ij}^n = \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha}=\lambda_n} v_{i\alpha} v_{j\alpha}^* \quad \text{C) } G_{ij} = \sum_n \frac{1}{\lambda_n} R_{ij}^n \text{ con } v \text{ base dei pseudoautovettori}$$

potrò

Esprimere l'operatore di Green come:

$$G'_{ij} = \sum_n \frac{1}{x - \bar{e}_n} R_{ij}^n \text{ "prolungando analiticamente" tale espressione in}$$

campo complesso avrò:

$$\text{D) } G_{ij} = Q^{-1}_{ij} = \sum_n \frac{1}{z - \bar{e}_n} R_{ij}^n \text{ con } R_{ij}^n = \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha}=\lambda_n} v_{i\alpha} v_{j\alpha}^* \text{ (nell'ipotesi di uno spettro}$$

discreto di autovalori, assenza cioè di bande).

Le zone in cui  $z = \bar{e}_n$  corrisponderanno a punti di singolarità di G per autovalori della matrice di Fock isolati, o a "tagli analitici" per uno spettro continuo degli autovalori (bande nel qual caso l'espressione D andrebbe sostituita da una analoga con la sommatoria sostituita da un integrale), entrambi si troveranno sull'asse reale (essendo gli autovalori di F reali).

## 1.6) Funzioni di Green e “matrice densità degli stati”

Si consideri un sistema multielettronico, supponiamo che ad ogni livello  $\lambda_i$  sia associato un numero di occupazione  $0 \leq n_i \leq 1$ , il quale dipenda da  $\lambda_i$  secondo una determinata “legge statistica” (es. Fermi-Dirac):

$$n_i = g(\lambda_i).$$

Il valor medio di un operatore monoelettronico F sarà dato da:

E)

$$\bar{F} = \sum_i \langle i | F | i \rangle n_i = \sum_{i, \alpha, \alpha'} \langle i | \alpha' \rangle \langle \alpha' | F | \alpha \rangle \langle \alpha | i \rangle g(\lambda_i) = \sum_{\alpha, \alpha'} F_{\alpha' \alpha} \sum_i \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle g(\lambda_i) \text{ Si}$$

definisca la “distribuzione” densità proiettiva degli stati (PDOS):

$$\rho(\alpha, \alpha', \lambda) \equiv \sum_i \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle \delta(\lambda - \lambda_i)$$

e si consideri il seguente integrale:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\alpha, \alpha', \lambda) g(\lambda) d\lambda &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle \delta(\lambda - \lambda_i) g(\lambda) d\lambda = \\ &= \sum_i \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\lambda - \lambda_i) g(\lambda) d\lambda = \sum_i \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle g(\lambda_i) = P[g]_{\alpha\alpha'} \end{aligned}$$

con  $P[g]$  “matrice densità” sostituendo nell’eq. E):

$$\bar{F} = \sum_{\alpha, \alpha'} F_{\alpha' \alpha} P[g]_{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha} (FP[g])_{\alpha} = Tr(FP[g])$$

quindi il valore medio di un operatore F è dato dalla “traccia” della matrice  $FP[g]$ .

se  $g(\lambda) = 1$  per  $E < \varepsilon_F$  (livello di Fermi) e  $g(\lambda) = 0$  per  $E > \varepsilon_F$   $P[g] = P$  che è la “normale” matrice densità in tali ipotesi:

$$P_{\alpha\alpha'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\alpha, \alpha', \lambda) g(\lambda) d\lambda = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho(\alpha, \alpha', \lambda) d\lambda = \sum_i^{\text{livellioccupati}} \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle$$

Si consideri :

$$\text{Tr}(P) = \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_i^{\text{livellioccupati}} \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha \rangle = \sum_i^{\text{livellioccupati}} \langle i | i \rangle = n_{\text{livellioccupati}}$$

la traccia di P ci fornisce il numero di livelli occupati.

Qualora considerassimo un sistema con spin accoppiati ogni livello “conterebbe doppio” (i due valori di spin antiparallelo) pertanto la nostra matrice P andrebbe moltiplicata per 2 e lo stesso dicasi quindi per  $\rho(\alpha, \alpha', \lambda)$  quindi:

$$\rho(\alpha, \alpha', \lambda)_{\text{spinaccoppiati}} = 2\rho(\alpha, \alpha', \lambda)_{\text{spindisaccoppiati}} .$$

Si definisca N(E) densità integrata degli stati (IDOS):

$$N(E) \equiv \int_{-\infty}^E \rho(\alpha, \alpha', \lambda) d\lambda \text{ se } E = \varepsilon_F \text{ e } T=0K \text{ N}(E)=P$$

ricordando l'operatore di Green eq. A):

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{z - \lambda_n} \text{ si adatti alla funzione di Green utilizzata}$$

nell'embedding:

$$\hat{G}(z) = \sum_i \frac{|i\rangle\langle i|}{z - \bar{e}_i} \text{ segue: } G(z) = G(z)_{\alpha\alpha'} = \sum_i \frac{\langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle}{z - \bar{e}_i}$$

Si consideri il seguente integrale lungo un cammino chiuso  $\gamma$ (antiorario) che contenga alcuni  $\bar{e}_i$  :

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} G(z) dz = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \sum_i \frac{\langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle}{z - \bar{e}_i} dz = \frac{1}{2\pi i} \sum_i \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle \int_{\gamma} \frac{1}{z - \bar{e}_i} dz =$$

in virtù del teorema di Cauchy l'integrale è uguale  $2\pi i \sum \text{residui}$  da cui:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} G(z) dz = \sum_i^{\text{inclusiny}} \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle =$$

Consideriamo un cammino  $\gamma(E)$  percorso in senso positivo (antiorario) nel piano complesso che includa tutti i poli e i tagli analitici con  $e < E$  segue essendo i poli reali:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma(E)} G(z) dz = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{\alpha, \alpha'}(z) dz = \sum_i^{\text{inclusiny}} \langle \alpha | i \rangle \langle i | \alpha' \rangle = \int_{-\infty}^E \rho(\alpha, \alpha', \lambda) d\lambda = N(E) c$$

he è l'IDOS (equazione di Dyson).

Come già detto in precedenza nel caso di spin accoppiati

(degenerazione di spin)  $\rho(\alpha, \alpha', \lambda)$

va moltiplicata per due analogamente l'integrale quindi in tale caso:

$$F) \quad \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G(z) dz = \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{\alpha, \alpha'}(z) dz = N(E)$$

## 1.7) Derivazione dell'equazione PC.

Dall'identità  $Q(z)G(z)=G(z)Q(z)=I$ , prodotto matriciale della matrice di Green e della sua inversa, esprimendo l'equazione in forma tensoriale si ottiene: (CE)

$Q_{ij}G_{jk} = \delta_{ij} = G_{ij}Q_{jk}$  considerando il blocco DC

$G_{Dj}Q_{jC} = \delta_{DC} = 0 = G_{DC}Q_{CC} + G_{DD}Q_{DC}$  da cui:

$$(3) \quad G_{DC}Q_{CC} = -G_{DD}Q_{DC}$$

considerando invece il blocco CC:

$Q_{Cj}G_{jC} = \delta_{CC} = I_{CC} = Q_{CC}G_{CC} + Q_{CD}G_{DC}$  da cui:

$$(4) \quad Q_{CC}G_{CC} = I_{CC} - Q_{CD}G_{DC}$$

Qui ed in seguito se non esplicitamente indicato le matrici Q e G sono riferite allo stesso valore di z.

Si introduce ora per un numero complesso generico z la “matrice di Green per il cluster finito”:

$$(5) \quad \bar{G}_{CC}(z) = [Q_{CC}(z)]^{-1}.$$

$\bar{G}_{CC}$  è facilmente calcolabile una volta risolto il problema molecolare per il

cluster, utilizzando le equazioni di Roothaan-Hall:

$$(6) \quad F_{CC}\bar{V}_{CC} = S_{CC}\bar{V}_{CC}\bar{E}_{CC} \text{ e } \bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC}\bar{V}_{CC} = I_{CC}$$

dove  $\bar{E}_{\alpha\alpha'} = \bar{\epsilon}_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}$  e  $\bar{V}_{CC}$  è la matrice le cui colonne sono i “pseudoautovettori”

$|\bar{v}_\alpha\rangle$  ed  $\bar{E}_{CC}$  la matrice diagonale dei “pseudoautovalori”  $\bar{\epsilon}_\alpha$ .

Raggruppando insieme tutti gli autovalori degeneri si ottiene:

(espressione D vista in precedenza)

$$7) \quad G_{ij} = Q^{-1}_{ij} = \sum_n \frac{1}{z - \bar{\epsilon}_n} R_{ij}^n \text{ ovvero: } \bar{G}_{CC}(z) = \sum_n \frac{R_{CC}^n}{z - \bar{\epsilon}_n}$$

$$8) \quad \text{con } R_{ij}^n = \sum_{\alpha}^{\lambda_\alpha = \lambda_n} \bar{v}_{i\alpha} \bar{v}_{j\alpha}^* \text{ .(Le equazioni 7),8) sono valide in quanto il}$$

“cluster finito” è un atomo o una molecola , non un cristallo, pertanto

non contiene bande ma solo livelli discreti di energia. Quindi le ipotesi di validità delle equazioni sono verificate).

Si noti che  $F_{CC}$  non descrive un cluster isolato, ma piuttosto un cluster incastonato nel mezzo circostante, dal momento che è una sottomatrice della matrice di Fock  $F$  corrispondente al cristallo difettivo.

Moltiplicando entrambi i membri dell'equazione 3) e 4) per  $\bar{G}_{CC}$  rispettivamente a destra e a sinistra e ricordando che  $\bar{G}_{CC}(z)=[Q_{CC}(z)]^{-1}$ , si ottiene:

$$G_{DC}Q_{CC}\bar{G}_{CC} = -G_{DD}Q_{DC}\bar{G}_{CC} = G_{DC}I_{CC} = G_{DC}$$

cioè:

$$9) \quad G_{DC} = -G_{DD}Q_{DC}\bar{G}_{CC} \text{ e:}$$

$$\bar{G}_{CC}Q_{CC}G_{CC} = \bar{G}_{CC}I_{CC} - \bar{G}_{CC}Q_{CD}G_{DC} \text{ da cui:}$$

$$I_{CC}G_{CC} = \bar{G}_{CC} - \bar{G}_{CC}Q_{CD}G_{DC} \text{ segue sostituendo l'espressione 9)}$$

$$G_{CC} = \bar{G}_{CC} - \bar{G}_{CC}Q_{CD}(-G_{DD}Q_{DC}\bar{G}_{CC}) \text{ da cui:}$$

$$10) \quad G_{CC} = \bar{G}_{CC} + \bar{G}_{CC}Q_{CD}G_{DD}Q_{DC}\bar{G}_{CC}.$$

Ricordando che:

$$Q(z) = zS - F \text{ si avrà:}$$

$$Q(e) = eS - F \text{ da cui: } Q(e) - eS = F \text{ quindi:}$$

$$Q(z) = zS + Q(e) - eS = Q(e) + (z - e)S \text{ cioè:}$$

$$11) \quad Q(z) = zS - F = Q(e) + (z - e)S.$$

Esplicitando la dipendenza di  $G_{CC}$  e  $G_{CD}$  da  $z$ , si otterrà, considerando il secondo termine a destra dell'eq. 10):

$$A1) \quad \Delta(z)_{CC} \equiv \bar{G}_{CC}(z)Q_{CD}(z)G_{DD}(z)Q_{DC}(z)\bar{G}_{CC}(z).$$

Utilizzando la 11) e sostituendo nella A1):

$$\Delta(z)_{CC} = \bar{G}_{CC}(z)[Q_{CD}(\bar{e}_j) + (z - \bar{e}_j)S_{CD}]G_{DD}(z)[Q_{DC}(\bar{e}_j) + (z - \bar{e}_j)S_{DC}]\bar{G}_{CC}(z)$$

esplicitando  $\bar{G}_{CC}$  mediante l'eq. 7):

$$\begin{aligned}
\Delta(z)_{CC} &= \sum_j \{R_{CC}^j \frac{[Q_{CD}(\bar{e}_j) + (z - \bar{e}_j)S_{CD}]}{z - \bar{e}_j}\} G_{DD}(z) \sum_m \{ \frac{[Q_{DC}(\bar{e}_m) + (z - \bar{e}_m)S_{DC}]}{z - \bar{e}_m} R_{CC}^m \} = \\
&= \{ \sum_j \frac{R_{CC}^j Q_{CD}(\bar{e}_j)}{z - \bar{e}_j} + \sum_j R_{CC}^j S_{CD} \} G_{DD}(z) \{ \sum_m \frac{Q_{DC}(\bar{e}_m) R_{CC}^m}{z - \bar{e}_m} + \sum_m S_{DC} R_{CC}^m \} = \\
\Delta(z)_{CC} &= \{ \sum_j \frac{R_{CC}^j Q_{CD}(\bar{e}_j)}{z - \bar{e}_j} + (\sum_j R_{CC}^j) S_{CD} \} G_{DD}(z) \{ \sum_m \frac{Q_{DC}(\bar{e}_m) R_{CC}^m}{z - \bar{e}_m} + S_{DC} (\sum_m R_{CC}^m) \}
\end{aligned}$$

A2)

Introducendo le matrici  $z$  indipendenti  $A^j \equiv A_{CD}^j$  (una per ciascun livello di energia di cluster  $\bar{e}_j$ ) e la matrice “geometrica”  $B \equiv B_{CD}$ :

$$A3) \quad A^j = R_{CC}^j Q_{CD}(\bar{e}_j) = R_{CC}^j (\bar{e}_j S_{CD} - F_{CD})$$

e (ricordando l’eq. 8)

$$\begin{aligned}
B &= (\sum_j R_{CC}^j) S_{CD} = (\sum_j \sum_{\alpha}^{\lambda_j} \bar{v}_{C\alpha} \bar{v}_{C\alpha}^*) S_{CD} = (\sum_k^{\text{tuttigli autovettori}(C)} \bar{v}_{Ck} \bar{v}_{Ck}^*) S_{CD} = \\
&= (\sum_k^{\text{tuttigli autovettori}(C)} \bar{v}_{Ck} \tilde{v}_{kC}^*) S_{CD} = (\sum_k^{\text{tuttigli autovettori}(C)} \bar{v}_{Ck} \bar{v}_{kC}^\dagger) S_{CD} = (\bar{V}_{CC} \bar{V}_{CC}^\dagger) S_{CD}
\end{aligned}$$

da cui ricordando l’eq. 6)  $\bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC} \bar{V}_{CC} = I_{CC}$  e moltiplicandola a sinistra per  $\bar{V}_{CC}^{-1}$ :

$\bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC} \bar{V}_{CC} \bar{V}_{CC}^{-1} = I_{CC} \bar{V}_{CC}^{-1} = \bar{V}_{CC}^{-1} = \bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC}$  moltiplicando gli ultimi due a destra per  $\bar{V}_{CC}$  e a sinistra per  $S_{CC}^{-1}$  si ottiene:

$$\bar{V}_{CC} \bar{V}_{CC}^{-1} S_{CC}^{-1} = \bar{V}_{CC} \bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC} S_{CC}^{-1} \text{ da cui:}$$

$$S_{CC}^{-1} = \bar{V}_{CC} \bar{V}_{CC}^\dagger \text{ sostituendo in B:}$$

$$A4) \quad B = (\sum_j R_{CC}^j) S_{CD} = S_{CC}^{-1} S_{CD} \text{ ricordando che se } AB = C \text{ si ha } \tilde{B}\tilde{A} = \tilde{C}$$

e sostituendo in A2) le espressioni A3) e A4) otteniamo:

$$\Delta(z)_{CC} = \{ \sum_j \frac{A^j}{z - \bar{e}_j} + B \} G_{DD}(z) \{ \sum_m \frac{[\tilde{R}_{CC}^m \tilde{Q}_{DC}(\bar{e}_m)]}{z - \bar{e}_m} + [(\sum_m \tilde{R}_{CC}^m) \tilde{S}_{DC}] \} \text{ da cui:}$$

$$\Delta(z)_{CC} = \left\{ \sum_j \frac{A^j}{z - \bar{e}_j} + B \right\} G_{DD}(z) \left\{ \sum_m \frac{[R_{CC}^m Q_{CD}(\bar{e}_m)]}{z - \bar{e}_m} + [(\sum_m R_{CC}^m) S_{CD}] \right\} \text{ segue:}$$

$$\Delta(z)_{CC} = \left\{ \sum_j \frac{A^j}{z - \bar{e}_j} + B \right\} G_{DD}(z) \left\{ \sum_m \frac{\tilde{A}^m}{z - \bar{e}_m} + [S_{CC}^{-1} S_{CD}] \right\} \text{ ovvero:}$$

$$\begin{aligned} \Delta(z)_{CC} &= \left\{ \sum_j \frac{A^j}{z - \bar{e}_j} + B \right\} G_{DD}(z) \left\{ \sum_m \frac{\tilde{A}^m}{z - \bar{e}_m} + \tilde{B} \right\} = \\ &= \left\{ \sum_j \frac{A^j}{z - \bar{e}_j} G_{DD}(z) + B G_{DD}(z) \right\} \left\{ \sum_m \frac{\tilde{A}^m}{z - \bar{e}_m} + \tilde{B} \right\} = \\ &= \sum_j \frac{A^j}{z - \bar{e}_j} G_{DD}(z) \sum_m \frac{\tilde{A}^m}{z - \bar{e}_m} + B G_{DD}(z) \sum_m \frac{\tilde{A}^m}{z - \bar{e}_m} + \sum_j \frac{A^j}{z - \bar{e}_j} G_{DD}(z) \tilde{B} + B G_{DD}(z) \tilde{B} = s \end{aligned}$$

egue rinominando l'indice sommato m in j:

$$A5) \quad \Delta(z)_{CC} = \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} + \sum_j \frac{B G_{DD}(z) \tilde{A}^j + A^j G_{DD}(z) \tilde{B}}{z - \bar{e}_j} + B G_{DD}(z) \tilde{B}$$

considero il termine:

$$= \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} = \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} + \sum_j \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} =$$

scomponendo il primo termine mediante l'uso dei "fratti semplici":

$$\frac{1}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} = \frac{a}{z - \bar{e}_j} + \frac{b}{z - \bar{e}_m} \text{ calcolo a, b moltiplico ambo i membri per}$$

$$z - \bar{e}_j \text{ si ottiene: } \frac{z - \bar{e}_j}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} = \frac{a(z - \bar{e}_j)}{z - \bar{e}_j} + \frac{b(z - \bar{e}_j)}{z - \bar{e}_m} =$$

$$= \frac{1}{(z - \bar{e}_m)} = a + \frac{b(z - \bar{e}_j)}{z - \bar{e}_m} \text{ facendo il limite di ambo i membri:}$$

$$\lim_{z \rightarrow \bar{e}_j} \frac{1}{(z - \bar{e}_m)} = \lim_{z \rightarrow \bar{e}_j} \left( a + \frac{b(z - \bar{e}_j)}{z - \bar{e}_m} \right) \text{ segue:}$$

$$\frac{1}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} = a \text{ per simmetria } \frac{1}{(\bar{e}_m - \bar{e}_j)} = b = -\frac{1}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} \text{ quindi:}$$

$$\frac{1}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} = \frac{1}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} \left( \frac{1}{z - \bar{e}_j} - \frac{1}{z - \bar{e}_m} \right) \text{ espressione valida se } \bar{e}_j \neq \bar{e}_m$$

sostituendo nel primo termine di A5):

$$\begin{aligned} \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} &= \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} \left( \frac{1}{z - \bar{e}_j} - \frac{1}{z - \bar{e}_m} \right) + \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)} = \\ &= \sum_{jm} \left( \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)(z - \bar{e}_j)} - \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)(z - \bar{e}_m)} \right) + \sum_j \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(z - \bar{e}_j)^2} = \end{aligned}$$

si scambino reciprocamente gli indici del secondo termine:

$$= \sum_{jm} \left( \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)(z - \bar{e}_j)} - \frac{A^m G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(\bar{e}_m - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_j)} \right) + \sum_j \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(z - \bar{e}_j)^2} =$$

$$A6) = \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m + A^m G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)(z - \bar{e}_j)} + \sum_j \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(z - \bar{e}_j)^2} = \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m}{(z - \bar{e}_j)(z - \bar{e}_m)}$$

Introducendo la matrice  $z$  indipendente  $T^j \equiv T_{CD}^j$  (una per ogni livello di energia di cluster  $\bar{e}_j$ ):

$$T^j = \sum_m^{m \neq j} \frac{A^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + B \text{ ricordando le eq. A3), A4) e sostituendo:}$$

$$T^j = \sum_m^{m \neq j} \frac{R_{CC}^m Q_{CD}(\bar{e}_m)}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + (\sum_j R_{CC}^j) S_{CD} \text{ cambiando gli indici sommati } j \text{ in } m \text{ e}$$

“raccolgendo la sommatoria”:

$$T^j = \sum_m^{m \neq j} \left( \frac{R_{CC}^m Q_{CD}(\bar{e}_m)}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + R_{CC}^m S_{CD} \right) + R_{CC}^j S_{CD} = \text{(sono sommati tutti i termini}$$

tranne il  $j$ -esimo) segue:

$$= \sum_m^{m \neq j} \frac{R_{CC}^m (Q_{CD}(\bar{e}_m) + (\bar{e}_j - \bar{e}_m) S_{CD})}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + R_{CC}^j S_{CD} = \text{ricordando l'eq. 11) segue:}$$

$$= \sum_m^{m \neq j} \frac{R_{CC}^m Q_{CD}(\bar{e}_j)}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + R_{CC}^j S_{CD} \text{ ovvero:}$$

$$A7) \quad T^j = \sum_m^{m \neq j} \frac{A^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + B = \sum_m^{m \neq j} \frac{R_{CC}^m Q_{CD}(\bar{e}_j)}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + R_{CC}^j S_{CD}$$

Considero l'eq. 9)  $G_{DC} = -G_{DD} Q_{DC} \bar{G}_{CC}$  calcolo la matrice trasposta:

$$\tilde{G}_{DC} = G_{CD} = -(G_{DD} Q_{DC} \bar{G}_{CC})^{\sim} = -\tilde{\bar{G}}_{CC} \tilde{Q}_{DC} \tilde{G}_{DD} = -\bar{G}_{CC} Q_{CD} G_{DD} \text{ cioè:}$$

$G_{CD}(z) = -\bar{G}_{CC}(z)Q_{CD}(z)G_{DD}(z)$  utilizzando l'eq. 7):

$$G_{CD}(z) = -\sum_j \frac{R_{CC}^j}{z-\hat{e}_j} Q_{CD}(z)G_{DD}(z) \text{ utilizzando l'eq.11):}$$

$$G_{CD}(z) = -\sum_j \frac{R_{CC}^j}{z-\hat{e}_j} (Q_{CD}(e) + (z-e)S_{CD})G_{DD}(z) = \text{(valida per qualunque e in}$$

particolare  $\hat{e}_j$ ):

$$= -\sum_j \frac{R_{CC}^j}{z-\hat{e}_j} (Q_{CD}(\hat{e}_j) + (z-\hat{e}_j)S_{CD})G_{DD}(z) = -\sum_j \frac{R_{CC}^j Q_{CD}(\hat{e}_j)G_{DD}(z)}{z-\hat{e}_j} - \sum_j R_{CC}^j S_{CD} G_{DD}(z) =$$

ricordando l'eq. A3) ed A4):

$$= -\sum_j \frac{R_{CC}^j Q_{CD}(\hat{e}_j)G_{DD}(z)}{z-\hat{e}_j} - \sum_j R_{CC}^j S_{CD} G_{DD}(z) = -\sum_j \frac{A^j G_{DD}(z)}{z-\hat{e}_j} - BG_{DD}(z) \text{ cio\`e:}$$

$$12) \quad G_{CD}(z) = -\sum_j \frac{A^j G_{DD}(z)}{z-\hat{e}_j} - BG_{DD}(z).$$

Si consideri l'eq. 10):  $G_{CC}(z) = \bar{G}_{CC}(z) + \bar{G}_{CC}(z)Q_{CD}(z)G_{DD}(z)Q_{DC}(z)\bar{G}_{CC}(z)$

utilizzando l'eq. A1):  $G_{CC}(z) = \bar{G}_{CC}(z) + \Delta(z)_{CC}$

utilizzando l'eq. A5):

$$G_{CC}(z) = \bar{G}_{CC}(z) + \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z)\tilde{A}^m}{(z-\bar{e}_j)(z-\bar{e}_m)} + \sum_j \frac{BG_{DD}(z)\tilde{A}^j + A^j G_{DD}(z)\tilde{B}}{z-\bar{e}_j} + BG_{DD}(z)\tilde{B} =$$

utilizzando l'eq. A6):

$$= \bar{G}_{CC}(z) + \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z)\tilde{A}^m + A^m G_{DD}(z)\tilde{A}^j}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)(z-\bar{e}_j)} + \sum_j \frac{A^j G_{DD}(z)\tilde{A}^j}{(z-\bar{e}_j)^2} +$$

$$+ \sum_j \frac{BG_{DD}(z)\tilde{A}^j + A^j G_{DD}(z)\tilde{B}}{z-\bar{e}_j} + BG_{DD}(z)\tilde{B}$$

utilizzando l'eq. 7):

$$= \sum_j \frac{R_{CC}^j}{z-\bar{e}_j} + \sum_{jm} \frac{A^j G_{DD}(z)\tilde{A}^m + A^m G_{DD}(z)\tilde{A}^j}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)(z-\bar{e}_j)} + \sum_j \frac{A^j G_{DD}(z)\tilde{A}^j}{(z-\bar{e}_j)^2} +$$

$$+ \sum_j \frac{BG_{DD}(z)\tilde{A}^j + A^j G_{DD}(z)\tilde{B}}{z-\bar{e}_j} + BG_{DD}(z)\tilde{B}$$

raccogliendo il termine : “ $\sum_j \frac{1}{z-\bar{e}_j}$ ” si ottiene:

$$\begin{aligned}
&= \sum_j \frac{1}{z-\bar{e}_j} [R_{CC}^j + \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(z-\bar{e}_j)} + \sum_m^{m \neq j} \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^m + A^m G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + \\
&+ B G_{DD}(z) \tilde{A}^j + A^j G_{DD}(z) \tilde{B}] + B G_{DD}(z) \tilde{B} = \sum_j \frac{1}{z-\bar{e}_j} [R_{CC}^j + \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(z-\bar{e}_j)} + \\
&+ B G_{DD}(z) \tilde{A}^j + A^j G_{DD}(z) \tilde{B} + A^j G_{DD}(z) (\sum_m^{m \neq j} \frac{\tilde{A}^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)}) + (\sum_m^{m \neq j} \frac{A^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)}) G_{DD}(z) \tilde{A}^j] + \\
&+ B G_{DD}(z) \tilde{B} = \sum_j \frac{1}{z-\bar{e}_j} [R_{CC}^j + \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(z-\bar{e}_j)} + A^j G_{DD}(z) (\sum_m^{m \neq j} \frac{\tilde{A}^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + \tilde{B}) + \\
&+ (\sum_m^{m \neq j} \frac{A^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + B) G_{DD}(z) \tilde{A}^j] + B G_{DD}(z) \tilde{B} =
\end{aligned}$$

ricordando l'eq. A7):  $T^j = \sum_m^{m \neq j} \frac{A^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + B$  e la sua trasposta

$$\tilde{T}^j = \sum_m^{m \neq j} \frac{\tilde{A}^m}{(\bar{e}_j - \bar{e}_m)} + \tilde{B} \text{ e sostituendo:}$$

13)

$$G_{CC}(z) = \sum_j \frac{1}{z-\bar{e}_j} [R_{CC}^j + \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(z-\bar{e}_j)} + A^j G_{DD}(z) \tilde{T}^j + T^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j] + B G_{DD}(z) \tilde{B}$$

Le matrici  $z$  indipendenti  $A^j \equiv A_{CD}^j$  e  $T^j \equiv T_{CD}^j$  (una per ogni livello di energia di cluster  $\bar{e}_j$ ) e la matrice “geometrica”  $B \equiv B_{CD}$ , sono matrici ausiliarie dipendenti solo dalla matrice di Fock del cristallo, dalle “soluzioni molecolari” del cluster (autovalori, autovettori) e dalla “base” utilizzata.

La matrice  $B$  diventa nulla nel caso di basi ortonormali, infatti, per l'eq.

$$A4) \quad B = (\sum_j R_{CC}^j) S_{CD} = S_{CC}^{-1} S_{CD} \text{ e } S_{\sigma\rho} = \langle \sigma | \rho \rangle = \delta_{\sigma\rho} \text{ cioè in (CE)}$$

$$B = S_{CC}^{-1} S_{CD} = (\delta_{CC})^{-1} \delta_{CD} = I_{CC} 0 = 0.$$

In questo caso, gli ultimi termini in entrambe le equazioni 12),13) diventano nulli (termini metrici).

Le equazioni 12),13) sono esatte, i blocchi CC e CD della matrice di Green ( $G_{CC}(z)$  e  $G_{CD}(z)$ ) sono le più affette dalla presenza del difetto espresso dal blocco DD ( $G_{DD}(z)$ ) e dalle matrici ausiliarie.

Per il resto le due espressioni implicano una somma di termini, uno per ciascun livello  $\bar{e}_j$  del cluster C.

A causa del “range” finito, delle matrici F e S nell’insieme delle basi delle funzioni locali,  $A^j, T^j$ , B sono di fatto delle matrici rettangolari di dimensione finita.

Quindi solo un sottoinsieme finito  $D^*$  di funzioni  $\delta^* \in D$  (in prossimità del cluster C) sono coinvolte nelle moltiplicazioni di matrici.

La struttura delle equazioni 12),13) è adatta per introdurre l’assunzione di base,

ovvero il blocco  $G_{DD}(z)$  non è modificato in modo essenziale dalla presenza del difetto.

In ogni modo, se si assume di conoscere  $G_{DD}(z)$ , le equazioni 12),13) possono essere risolte utilizzando una procedura autoconsistente.

Ciò è dovuto al fatto che i termini  $R_{CC}^j, A^j$  e  $T^j$  dipendono dalle matrici  $F_{CC}$  e  $F_{CD}$  le quali a loro volta sono funzioni della matrice densità P del cristallo difettivo.

A causa del ruolo chiave rivestito da P è conveniente esplicitare dalle equazioni 12),13) la dipendenza dalla densità integrata degli stati (IDOS) N(E).

Ricordando l’equazione F):

$$\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G(z) dz = \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{\alpha, \alpha'}(z) dz = N(E)$$

la sua deduzione e il fatto che essa è stata ricavata nel caso di “degenerazione di spin” con un cammino di integrazione (positivo) che deve essere tale da includere tutti i poli e i “tagli analitici” di G con energia  $e < E$ , si considerino i cammini di integrazione riportati in Fig. 2.

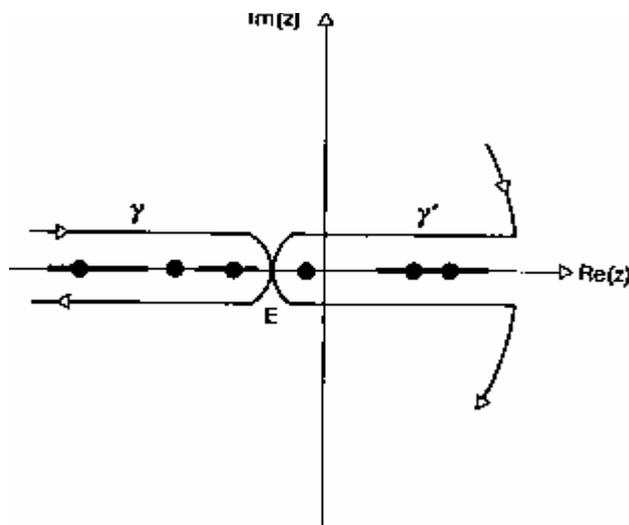


fig. 2 cammini di integrazione nel piano complesso  $z$  ( $\gamma$  o  $\gamma'$ ) per ottenere  $N(E)$ .

Le linee calcate sull'asse reale corrispondono alle bande del cristallo (tagli analitici) i punti agli autovalori  $\bar{e}_j$ .

Come indicato dalla Fig. 2 i cammini  $\gamma$  e  $\gamma'$  sono percorsi in senso orario (negativo) pertanto l'integrale precedente assume la forma:

$$14) \quad -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G(z) dz = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{\alpha, \alpha'}(z) dz = N(E).$$

Si integrino a membro a membro le equazioni 12), 13)

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{CD}(z) dz &= -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \left( -\sum_j \frac{A^j G_{DD}(z)}{z - \bar{e}_j} - B G_{DD}(z) \right) dz = \\ &= N_{CD}(E) = -\sum_j A^j \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - \bar{e}_j} dz \right) + \frac{1}{\pi i} B \int_{\gamma(E)} G_{DD}(z) dz = \\ &= -\sum_j A^j \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - \bar{e}_j} dz \right) - B N_{DD}(E) = \\ &= -\sum_j A^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) - B N_{DD}(E) \end{aligned}$$

cioè:

$$15) \quad N_{CD}(E) = -\sum_j A^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) - B N_{DD}(E) \text{ dove con si è introdotto}$$

$$G) \quad M_{DD}(\bar{e}_j, E) = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - \bar{e}_j} dz \quad \text{“matrice di accoppiamento”}.$$

Integrando analogamente l'eq. 13) si ottiene:

H)

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{CC}(z) dz = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \sum_j \frac{1}{z - \bar{e}_j} [R_{CC}^j + \frac{A^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j}{(z - \bar{e}_j)} + A^j G_{DD}(z) \tilde{T}^j + T^j G_{DD}(z) \tilde{A}^j] dz + \\
& -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} B G_{DD}(z) \tilde{B} dz = \\
& = N_{CC}(E) = \sum_j [R_{CC}^j (-\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{z - \bar{e}_j} dz) + A^j (-\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{(z - \bar{e}_j)^2} dz) \tilde{A}^j + \\
& + A^j (-\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - \bar{e}_j} dz) \tilde{T}^j + T^j (-\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - \bar{e}_j} dz) \tilde{A}^j + B (-\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{DD}(z) dz) \tilde{B}] = \\
& = \sum_j [R_{CC}^j (-\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{z - \bar{e}_j} dz) + A^j M'_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{A}^j + A^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{T}^j + \\
& + T^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{A}^j + B N_{DD}(E) \tilde{B}] = N_{CC}(E)
\end{aligned}$$

dove si è introdotto la matrice ausiliaria:

$$\text{I) } M'_{DD}(\bar{e}_j, E) = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{(z - \bar{e}_j)^2} dz = \frac{\partial}{\partial \bar{e}_j} (-\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - \bar{e}_j} dz) = \frac{\partial}{\partial \bar{e}_j} M_{DD}(\bar{e}_j, E)$$

Il teorema di Cauchy ci assicura che il valore di un integrale (in campo complesso) lungo un percorso chiuso non varia se deformiamo il cammino senza attraversare singolarità della funzione integranda.

Pertanto i “percorsi”  $\gamma$  e  $\gamma'$  (fig. 2) “chiusi all’infinito” (per  $\gamma$  le due semirette parallele si “incontrano all’infinito”.  $\gamma'$  è chiuso da un cerchio di “raggio infinito”) sono equivalenti.

Essi rimangono equivalenti anche al “limite” quando i due segmenti di integrazione ,paralleli all’asse reale, sono “infinitamente” vicini l’un l’altro (purché non si “attraversino” singolarità lungo il cammino di integrazione,

ovvero non si incontrino livelli “e” di energia di “cluster finito”, autovalori).

A tale scopo si sceglie come cammino di integrazione  $\gamma$  se  $e > E$  (le singolarità sono a destra di  $E$  il cammino a sinistra fig. 2)) mentre se  $e < E$  si sceglie  $\gamma'$

(singolarità a sinistra cammino a destra).

Si rammenti inoltre che su  $\gamma'$  il contributo del “cerchio infinito” è nullo perché

$$\frac{G_{\delta\delta'}(z)}{z-e} \text{ è “asintoticamente proporzionale” a } \frac{1}{|z|^2}.$$

Consideriamo l'integrale “non calcolato” nell'eq. H):

$$-\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{z-e} dz$$

Vista l'equivalenza dei cammini di integrazione consideriamo la seguente deformazione di  $\gamma$  fig. 3):

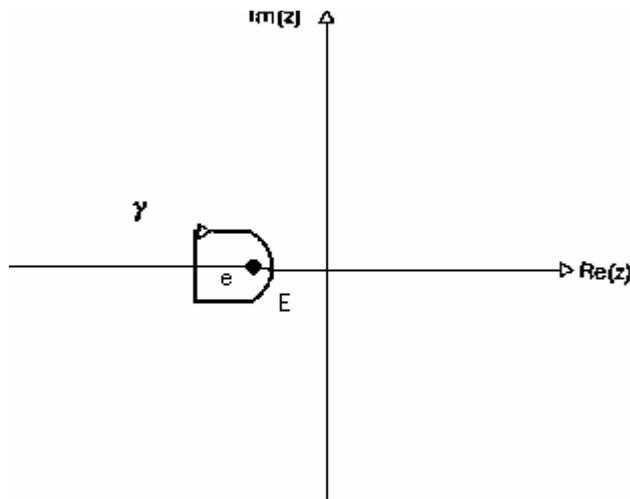


fig. 3) il polo  $e$  di  $\frac{1}{z-e}$  è “aggirato” da un cammino chiuso equivalente a  $\gamma$  di fig. 2).

In virtù del “calcolo dei residui” tale integrale sarà nullo se “ $e$ ” è esterno a  $\gamma$  ( $e > E$ ) e varrà, tenendo conto che il “cammino” è in senso orario (negativo):

$$-\frac{1}{\pi i}(-2\pi i \text{Re } s(e)) = 2 \lim_{\delta z \rightarrow e} \frac{1}{z-e} (z-e) = 2 \text{ se “}e\text{” è interno a } \gamma \text{ (}e < E\text{)}.$$

Si deve tenere inoltre conto dell’ipotesi di “degenerazione di spin” che porterebbe

erroneamente a calcolare due volte nella sommatoria l’integrale relativo allo stesso OM  $e$ . Pertanto si porrà il valore dell’integrale =1 anziché 2.

Utilizzando per comprendere i due casi la “distribuzione” gradino unitario di Heaviside  $\theta(x)$  seguirà:

$$L) \quad -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{z-e} dz = \theta(E-e)$$

sostituendo nell’eq. H) seguirà:

16)

$$N_{CC}(E) = \sum_j [\theta(E - \bar{e}_j) R_{CC}^j + A^j M'_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{A}^j + \\ + A^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{T}^j + T^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{A}^j + BN_{DD}(E) \tilde{B}]$$

Si vuole evidenziare il fatto che le eq. 15) e 16) includono tutte le interazioni tra la regione difettiva e il cristallo incastonato, incluse la polarizzazione del mezzo, il trasferimento di carica tra le due regioni, e gli effetti dell'interazione di Coulomb a lungo raggio.

Tali equazioni sono state utilizzate con successo per studiare i difetti nei cristalli.

Si analizzeranno ora nel dettaglio la “matrice ausiliaria” introdotte nell'eq. G) e l'eq. 14):

$$\text{Si consideri l'eq. 14) } -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G(z) dz = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{\alpha, \alpha'}(z) dz = N(E)$$

con il cammino di integrazione  $\gamma$  evidenziato in fig. 2).

Poiché la funzione  $G_{DD}(z)$  relativa al cristallo (non quella relativa al “cluster isolato”) presenta dei “tagli analitici” lungo l'asse reale (bande) è pertanto discontinua. Dalla teoria delle funzioni in variabile complessa si potranno definire due distribuzioni:

$$G^+(x) = \lim_{\delta s \rightarrow 0} G(z) = \lim_{\delta s \rightarrow 0} G(x + is) \text{ (per la semiretta di } \gamma \text{ nel semipiano superiore) e}$$

$$G^-(x) = \lim_{\delta s \rightarrow 0} G(z) = \lim_{\delta s \rightarrow 0} G(x - is) \text{ (per la semiretta di } \gamma \text{ nel semipiano inferiore).}$$

$G^-(x) \neq G^+(x)$  a causa dei “tagli analitici” pertanto nel nostro caso:

$$\begin{aligned}
\text{M)} \quad N_{DD}(E) &= -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{DD}(z) dz = -\frac{1}{\pi i} \left( \int_{-\infty}^E G_{DD}^+(x) dx + \int_E^{-\infty} G_{DD}^-(x) dx \right) = \\
&= \int_{-\infty}^E -\frac{G_{DD}^+(x) - G_{DD}^-(x)}{\pi i} dx
\end{aligned}$$

### 1.8) Definizione “operatoriale” di $G^\pm(z)$

Si consideri la definizione dell'operatore :

$$\hat{G}(z) = (z\hat{S} - \hat{L})^{-1} = \frac{1}{z\hat{S} - \hat{L}} \text{ “formalmente”}$$

In una base ortonormale essa diventa:

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z\hat{I} - \hat{L}} \text{ considerando l'equazione agli autovalori (base$$

ortonormale)

si ha:

$$\begin{aligned}
\hat{G}(z)|n\rangle &= \frac{1}{z\hat{I} - \hat{L}}|n\rangle = \frac{1}{1 - (1 + \hat{L} - z\hat{I})}|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} (1 + \hat{L} - z\hat{I})^k |n\rangle = \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} (1 + \lambda_n - z)^k |n\rangle = \frac{1}{1 - (1 + \lambda_n - z)}|n\rangle = \frac{1}{z - \lambda_n}|n\rangle
\end{aligned}$$

da cui:

$$G_{mn}(z) = \langle m | \hat{G}(z) | n \rangle = \langle m | \frac{1}{z - \lambda_n} | n \rangle = \frac{\delta_{mn}}{z - \lambda_n}$$

segue:

$$G_{mn}(z) = \langle m | \hat{G}(z) | n \rangle = \langle m | \frac{1}{z - \lambda_n} | n \rangle = \frac{\delta_{mn}}{z - \lambda_n}$$

Quindi formalmente l'operatore G sarà esprimibile come:

$$\hat{G}(z) = \sum_{m,n} |m\rangle \langle m | \hat{G}(z) | n \rangle \langle n| = \sum_{m,n} |m\rangle \frac{\delta_{mn}}{z - \lambda_n} \langle n| = \sum_n \frac{|n\rangle \langle n|}{z - \lambda_n}$$

Perciò in una base generica non necessariamente ortonormale (lettere greche):

$$G_{\alpha\beta}(z) = \langle \alpha | \hat{G}(z) | \beta \rangle = \langle \alpha | \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{z - \lambda_n} | \beta \rangle = \sum_n \frac{\langle \alpha | n \rangle \langle n | \beta \rangle}{z - \lambda_n}$$

(risultati analoghi a quelli dedotti in precedenza)

quindi:

$$G^\pm(x) = G_{\alpha\beta}^\pm(x) = \lim_{s \rightarrow 0} \sum_n \frac{\langle \alpha | n \rangle \langle n | \beta \rangle}{x \pm is - \lambda_n} = \sum_n \frac{\langle \alpha | n \rangle \langle n | \beta \rangle}{x \pm i0^+ - \lambda_n}$$

da cui in virtù delle formule di Plemelj:

$$G^\pm(x) = \sum_n \frac{\langle \alpha | n \rangle \langle n | \beta \rangle}{x \pm i0^+ - \lambda_n} = \sum_n P \frac{\langle \alpha | n \rangle \langle n | \beta \rangle}{x - \lambda_n} \mp 2\pi i \sum_n \langle \alpha | n \rangle \langle n | \beta \rangle \delta(x - \lambda_n) \text{ segue:}$$

$$-\frac{G_{\alpha\beta}^+(x) - G_{\alpha\beta}^-(x)}{\pi i} = 2 \sum_n \langle \alpha | n \rangle \langle n | \beta \rangle \delta(x - \lambda_n) = 2\rho_{\text{spindisaccoppiati}}(\alpha, \beta, x) =$$

$$= \rho_{\text{spinaccoppiati}}(\alpha, \beta, x) = \rho(\alpha, \beta, x)$$

Sostituendo nell'integrale M) segue:

$$N_{DD}(E) = \int_{-\infty}^E -\frac{G_{DD}^+(x) - G_{DD}^-(x)}{\pi i} dx = \int_{-\infty}^E \rho_{DD}(x) dx$$

Ritornando all'eq. G) analogamente:

se  $e > E$  “cammino”  $\gamma$  Fig. 2)

$$M_{DD}(e, E) = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - e} dz = \int_{-\infty}^E \frac{\rho_{DD}(x)}{x - e} dx$$

mentre se  $E > e$  “cammino”  $\gamma'$  Fig.2) segue che:

$$M_{DD}(e, E) = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma'(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - e} dz = -\frac{1}{\pi i} \left( \int_{-\infty}^E \frac{G_{DD}^+(x)}{x - e} dx + \int_E^{\infty} \frac{G_{DD}^-(x)}{x - e} dx \right) =$$

$$= \int_{-\infty}^E -\frac{G_{DD}^+(x) - G_{DD}^-(x)}{\pi i(x - e)} dx = \int_{-\infty}^E \frac{\rho_{DD}(x)}{x - e} dx = -\int_E^{\infty} \frac{\rho_{DD}(x)}{x - e} dx$$

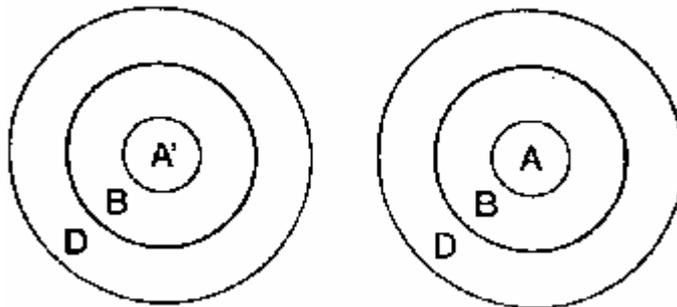
raccordando i due casi in un'unica equazione:

$$M_{DD}(e, E) = \theta(e - E) \int_{-\infty}^E \frac{\rho_{DD}(x)}{x - e} dx - \theta(E - e) \int_E^{\infty} \frac{\rho_{DD}(x)}{x - e} dx \quad [1]$$

## 2) Trattazione dei “difetti molecolari” mediante l’equazione PC.

Utilizzando le stesse ipotesi del cap. 1 si estenderà l’equazione PC al caso di una molecola, con “incastonata” una molecola di maggiori dimensioni.

L’analogo della fig. 1 del capitolo precedente diverrà:



molecola di partenza

molecola con incastonatura

fig. 1. Schema che illustra la partizione dell'insieme delle basi per la "molecola di partenza" e per quella "incastonata".

$A'$ ,  $A$ : regioni proprie di difetto.  $B$ : regione di confine.  $D$ : regione finita d'incastonatura della molecola. Le circonferenze interne delimitano:  $C' = A \cup B$  e  $C = A \cup B$ .

Le due basi sono descritte rispettivamente da un insieme finito  $A \equiv \{\alpha\}$  o  $A' \equiv \{\alpha'\}$  per la molecola incastonata e quella di partenza.

Si definisce anche una regione di confine  $B \equiv \{\beta\}$  e due corrispondenti "cluster"

$$C' = A \cup B \text{ e } C = A \cup B.$$

Il resto della molecola (incastonata) è descritto da un insieme finito di OM  $D \equiv \{\delta\}$ .

La suddivisione del sistema in un cluster e una regione complementare  $D$ , corrisponde all'ipotesi che l'effetto della perturbazione sia essenzialmente confinato alla regione del cluster.

Si noti che la suddivisione in una regione di cluster ed in una di incastonatura del non corrisponde necessariamente ad una suddivisione geometrica dello spazio.

Il ruolo del livello di Fermi sarà in questo caso svolto dall'HOMO. Essendo valide tutte le ipotesi del precedente capitolo (compresa la trattazione nel caso di spin accoppiati), le equazioni "esatte" (PC) eq. 15),16) del precedente capitolo continueranno ad essere valide (compresa la definizione delle "matrici ausiliarie" che andranno adattate al nostro caso).

Si noti inoltre che trattando delle molecole e non dei cristalli vi saranno degli OM e non delle bande, pertanto le funzioni  $G(z)$  non

presenteranno “tagli analitici” ma soltanto poli in corrispondenza dei livelli energetici degli OM.

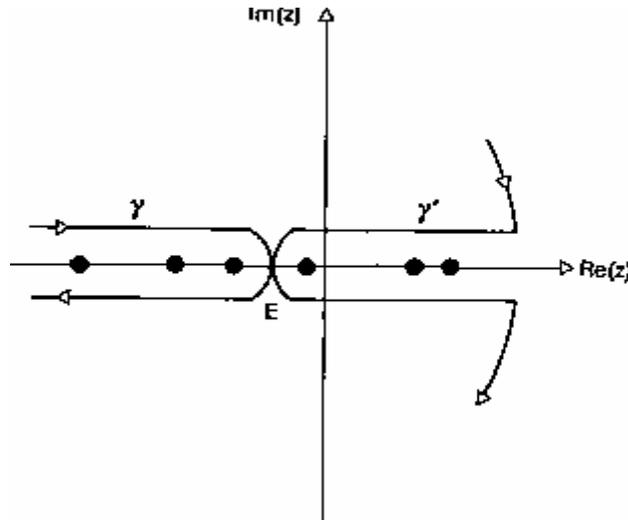


fig. 2 cammini di integrazione nel piano complesso  $z$  ( $\gamma$  o  $\gamma'$ ) per ottenere  $N(E)$ . I punti sull'asse reale corrispondono agli autovalori ( $e$ ).

Per tale ragione i cammini di integrazione  $\gamma$  e  $\gamma'$  del Fig. 2) del capitolo precedente saranno relativi a un dominio senza bande del tipo illustrato in figura 2).

Si ricorda inoltre che non essendovi “bande” ma solo autovalori tutte le funzioni di Green e non solo quella di cluster isolato, saranno sviluppabili secondo equazioni analoghe alle eq.7),8) del precedente capitolo:

$$1) G_{ij} = Q^{-1}_{ij} = \sum_n \frac{1}{z - e^{(ij)}_n} R^n_{ij} \text{ con } R^n_{ij} = \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha} = \lambda_n} v^{(ij)}_{i\alpha} v^{(ij)*}_{j\alpha} \text{ es.:}$$

$$G_{DD} = Q^{-1}_{DD} = \sum_n \frac{1}{z - e^{(DD)}_n} R^n_{DD} \quad \text{con} \quad R^n_{DD} = \sum_{\alpha}^{\lambda_{\alpha} = \lambda_n} v^{(DD)}_{D\alpha} v^{(DD)*}_{D\alpha}$$

dove relativamente (in questo caso di esempio) alla “sottomatrice” DD gli  $e^{(DD)}_n$  saranno i pseudoautovalori e  $v^{(DD)}_{D\alpha}$  i relativi pseudoautovettori.

Per il “cluster isolato” si lascia invariata la simbologia adottata nel precedente capitolo ( $\bar{e}_j$  e  $\bar{v}$  pseudoautovalori e pseudoautovettori di “cluster isolato”).

Richiamando le equazioni di PC e la definizione delle “matrici ausiliarie”:

$$2) N_{CD}(E) = -\sum_j A^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) - B N_{DD}(E) \quad \text{con}$$

$$3) M_{DD}(\bar{e}_j, E) = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{G_{DD}(z)}{z - \bar{e}_j} dz \quad \text{e}$$

$$4) N_{CC}(E) = \sum_j [\theta(E - \bar{e}_j) R^j_{CC} + A^j M'_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{A}^j + A^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{T}^j + T^j M_{DD}(\bar{e}_j, E) \tilde{A}^j + B N_{DD}(E) \tilde{B}]$$

con:

$$5) M'_{DD}(\bar{e}_j, E) = \frac{\partial}{\partial \bar{e}_j} M_{DD}(\bar{e}_j, E)$$

Si ricordi inoltre che (eq. 14) del precedente capitolo

$$6) -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G(z) dz = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{\alpha, \alpha'}(z) dz = N_{\alpha, \alpha'}(E).$$

Sostituendo nell’eq. 6) l’eq. 1) seguirà:

$$N_{\alpha, \alpha'}(E) = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} G_{\alpha, \alpha'}(z) dz = -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \sum_n \frac{1}{z - e^{(\alpha, \alpha')}_{\alpha, \alpha'}_n} R^n_{\alpha, \alpha'} dz = \sum_n R^n_{\alpha, \alpha'} - \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{z - e^{(\alpha, \alpha')}_{\alpha, \alpha'}_n} dz =$$

Ricordando l’eq. L) del precedente capitolo e la relativa discussione segue (nel caso di “spin accoppiati”):

7)  $N_{\alpha,\alpha'}(E) = \sum_n \theta(E - e^{(\alpha,\alpha')_n}) R_{\alpha,\alpha'}^n$  che esprime la “matrice densità” nel

caso trattato. In particolare:

$$N_{DD}(E) = \sum_n \theta(E - e^{(DD)_n}) R_{DD}^n$$

Dall’eq. 3) analogamente seguirà:

$$M_{DD}(\bar{e}_j, E) = \sum_n R_{DD}^n \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{(z - \bar{e}_j)(z - e^{(DD)_n})} dz \right) dz =$$

8)  $\sum_n^{\bar{e}_j \neq e^{(DD)_n}} R_{DD}^n \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{(z - \bar{e}_j)(z - e^{(DD)_n})} dz \right) dz +$  Si analizzino

$$+ \sum_n^{\bar{e}_j = e^{(DD)_n}} R_{DD}^n \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{(z - \bar{e}_j)(z - e^{(DD)_n})} dz \right) dz =$$

separatamente le due sommatorie:

nell’ipotesi  $\bar{e}_j \neq e^{(DD)_n}$  (autovalori di cluster isolato differenti da quelli della molecola incastonata non interagente con il cluster) seguirà con il calcolo dei fratti semplici:

$$\sum_n^{\bar{e}_j \neq e^{(DD)_n}} \frac{R_{DD}^n}{(\bar{e}_j - e^{(DD)_n})} \left[ \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{(z - \bar{e}_j)} dz \right) - \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{(z - e^{(DD)_n})} dz \right) \right] =$$

Applicando l’eq. L) del capitolo precedente (spin accoppiati) segue:

$$= \sum_n^{\bar{e}_j \neq e^{(DD)_n}} \frac{R_{DD}^n}{(\bar{e}_j - e^{(DD)_n})} [\theta(E - \bar{e}_j) - \theta(E - e^{(DD)_n})]$$

Mentre caso in cui  $\bar{e}_j = e^{(DD)_n}$ :

$$\sum_n^{\bar{e}_j = e^{(DD)_n}} R_{DD}^n \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{(z - \bar{e}_j)(z - e^{(DD)_n})} dz \right) dz = \sum_n^{\bar{e}_j = e^{(DD)_n}} R_{DD}^n \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{(z - \bar{e}_j)^2} dz \right) dz =$$

$$= \sum_n^{\bar{e}_j = e^{(DD)_n}} R_{DD}^n \frac{\partial}{\partial \bar{e}_j} \left( -\frac{1}{\pi i} \int_{\gamma(E)} \frac{1}{(z - \bar{e}_j)} dz \right) dz = \sum_n^{\bar{e}_j = e^{(DD)_n}} R_{DD}^n \frac{\partial}{\partial \bar{e}_j} [\theta(E - \bar{e}_j)] =$$

$$= -\delta(E - \bar{e}_j) \sum_n^{\bar{e}_j = e^{(DD)_n}} R_{DD}^n$$

Sostituendo nell’eq. 8) seguirà:

9)

$$M_{DD}(\bar{e}_j, E) = \sum_n^{\bar{e}_j \neq e^{(DD)}_n} \frac{R_{DD}^n}{(\bar{e}_j - e^{(DD)}_n)} [\theta(E - \bar{e}_j) - \theta(E - e^{(DD)}_n)] - \delta(E - \bar{e}_j) \sum_n^{\bar{e}_j = e^{(DD)}_n} R_{DD}^n$$

Se  $E = \bar{e}_j$  questa espressione “diverge”, se  $E \neq \bar{e}_j$  segue:

$$10) M_{DD}(\bar{e}_j, E) = \sum_n^{\bar{e}_j \neq e^{(DD)}_n} \frac{R_{DD}^n}{(\bar{e}_j - e^{(DD)}_n)} [\theta(E - \bar{e}_j) - \theta(E - e^{(DD)}_n)] \text{ se } E \neq \bar{e}_j$$

mentre sostituendo l’eq. 10) nell’eq. 5) si ottiene:

$$\begin{aligned} M'_{DD}(\bar{e}_j, E) &= \frac{\partial}{\partial \bar{e}_j} M_{DD}(\bar{e}_j, E) = \\ &= \frac{\partial}{\partial \bar{e}_j} \sum_n^{\bar{e}_j \neq e^{(DD)}_n} \frac{R_{DD}^n}{(\bar{e}_j - e^{(DD)}_n)} [\theta(E - \bar{e}_j) - \theta(E - e^{(DD)}_n)] = \\ &= - \sum_n^{\bar{e}_j \neq e^{(DD)}_n} \frac{R_{DD}^n}{(\bar{e}_j - e^{(DD)}_n)^2} [\theta(E - \bar{e}_j) - \theta(E - e^{(DD)}_n)] - \sum_n^{\bar{e}_j = e^{(DD)}_n} \frac{R_{DD}^n}{(\bar{e}_j - e^{(DD)}_n)} \delta(E - \bar{e}_j) \end{aligned}$$

Anche in questo caso si ha una “divergenza” se  $E \neq \bar{e}_j$  segue:

11)

$$M'_{DD}(\bar{e}_j, E) = \sum_n^{\bar{e}_j \neq e^{(DD)}_n} \frac{R_{DD}^n}{(\bar{e}_j - e^{(DD)}_n)^2} [\theta(E - e^{(DD)}_n) - \theta(E - \bar{e}_j)] \text{ se } E \neq \bar{e}_j$$

## 2.1) Applicazione delle equazioni PC al caso di una molecola “lineare”

Si consideri l’inserimento di un cluster in una molecola lineare non ripiegata su sé stessa le regione D sarà suddivisa in due “sottoregioni” a destra e a sinistra del cluster, identificate rispettivamente da:  $D^R$  e  $D^L$  con  $D = D^R \cup D^L$  e  $D^R \cap D^L = 0$ .

Le due “sottoregioni”  $D^R, D^L$  non interagiscono tra loro perché per ipotesi non sono interagenti con il “cluster”, che si trova in mezzo, e a maggior ragione non interagiscono (per questa via tra loro).

In altro modo non possono interagire perché per ipotesi la molecola non è ripiegata (le estremità sono lontane), pertanto  $D^R$  e  $D^L$  sono due sistemi non interagenti (si suppongono essere assenti interazioni in tale caso interazioni a lungo range tra la subunità destra e sinistra).

Si consideri generiche matrice a blocchi (relativa alla regione D) per un generico operatore X in questa forma:

$$X = \begin{pmatrix} X_{RR} & X_{RL} \\ X_{LR} & X_{LL} \end{pmatrix}$$

Si consideri l’equazione di Roothaan-Hall, nella forma a blocchi:

$$\begin{pmatrix} F_{RR} & F_{RL} \\ F_{LR} & F_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{RR} & V_{RL} \\ V_{LR} & V_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{RR} & S_{RL} \\ S_{LR} & S_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{RR} & V_{RL} \\ V_{LR} & V_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{RR} & 0 \\ 0 & E_{LL} \end{pmatrix}$$

Non essendo le regioni  $D^R$  e  $D^L$  interagenti segue:

$$F_{RL} = F_{LR} = S_{RL} = S_{LR} = 0 \text{ da cui:}$$

$$\begin{pmatrix} F_{RR} & 0 \\ 0 & F_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{RR} & V_{RL} \\ V_{LR} & V_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{RR} & 0 \\ 0 & S_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{RR} & V_{RL} \\ V_{LR} & V_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{RR} & 0 \\ 0 & E_{LL} \end{pmatrix} = \text{segue:}$$

$$\begin{pmatrix} F_{RR}V_{RR} & F_{RR}V_{RL} \\ F_{LL}V_{LR} & F_{LL}V_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{RR}V_{RR} & S_{RR}V_{RL} \\ S_{LL}V_{LR} & S_{LL}V_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{RR} & 0 \\ 0 & E_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{RR}V_{RR}E_{RR} & S_{RR}V_{RL}E_{LL} \\ S_{LL}V_{LR}E_{RR} & S_{LL}V_{LL}E_{LL} \end{pmatrix}$$

ovvero:

$$\begin{pmatrix} F_{RR}V_{RR} & F_{RR}V_{RL} \\ F_{LL}V_{LR} & F_{LL}V_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{RR}V_{RR}E_{RR} & S_{RR}V_{RL}E_{LL} \\ S_{LL}V_{LR}E_{RR} & S_{LL}V_{LL}E_{LL} \end{pmatrix}$$

I blocchi lungo la diagonale principale corrispondono all'equazione di Roothaan-Hall, riferita ai due sottosistemi indipendenti  $D^R$  e  $D^L$ , mentre gli altri elementi

Forniscono due equazioni:

$$12) F_{LL}V_{LR} = S_{LL}V_{LR}E_{RR} \text{ e } F_{RR}V_{RL} = S_{RR}V_{RL}E_{LL}$$

Si ricordi inoltre che:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{CC}^\dagger S_{CC} \bar{V}_{CC} &= I_{CC} = \begin{pmatrix} V_{RR}^* & V_{LR}^* \\ V_{RL}^* & V_{LL}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{RR} & 0 \\ 0 & S_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{RR} & V_{RL} \\ V_{LR} & V_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} V_{RR}^* S_{RR} & V_{LR}^* S_{LL} \\ V_{RL}^* S_{RR} & V_{LL}^* S_{LL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{RR} & V_{RL} \\ V_{LR} & V_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{RR}^* S_{RR} V_{RR} + V_{LR}^* S_{LL} V_{LR} & V_{RR}^* S_{RR} V_{RL} + V_{LR}^* S_{LL} V_{LL} \\ V_{RL}^* S_{RR} V_{RR} + V_{LL}^* S_{LL} V_{LR} & V_{RL}^* S_{RR} V_{RL} + V_{LL}^* S_{LL} V_{LL} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

ma  $V_{RR}^* S_{RR} V_{RR} = I$  e  $V_{LL}^* S_{LL} V_{LL} = I$  equazioni di Roothaan-Hall per i due “sottodomini “ indipendenti  $D^R$  e  $D^L$  segue:

$$13) \begin{pmatrix} V_{LR}^* S_{LL} V_{LR} & V_{RR}^* S_{RR} V_{RL} + V_{LR}^* S_{LL} V_{LL} \\ V_{LL}^* S_{LL} V_{LR} + V_{RL}^* S_{RR} V_{RR} & V_{RL}^* S_{RR} V_{RL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

per qualunque  $S_{LL}$ ,  $V_{LL}$ ,  $S_{LL}$ ,  $V_{LL}$  in particolare da:

$V_{RR}^* S_{RR} V_{RL} + V_{LR}^* S_{LL} V_{LL} = 0$  ponendo  $S_{RR} = 0$  e  $S_{LL} = V_{LL} = I$  segue:  $V_{LR}^* = 0$  da cui:  $V_{LR} = 0$  analogamente segue:  $V_{RL} = 0$  tali soluzioni soddisfano entrambe le eq. 12),13).

Se ne deduce pertanto che:

$$14) V = \begin{pmatrix} V_{RR} & 0 \\ 0 & V_{LL} \end{pmatrix} \text{ e } E = \begin{pmatrix} E_{RR} & 0 \\ 0 & E_{LL} \end{pmatrix}$$

con:

$$\begin{pmatrix} F_{RR} V_{RR} & 0 \\ 0 & F_{LL} V_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{RR} V_{RR} E_{RR} & 0 \\ 0 & S_{LL} V_{LL} E_{LL} \end{pmatrix} \text{ e}$$

$$\begin{pmatrix} V_{RR}^* S_{RR} V_{RR} & 0 \\ 0 & V_{LL}^* S_{LL} V_{LL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} \text{ e}$$

$$E_{RR} = \text{diag}(e_{RR}) , E_{LL} = \text{diag}(e_{LL}) .$$

Pertanto è possibile risolvere le equazioni di Roothaan-Hall per i due sottodomini indipendenti separatamente e costruire le matrici

V(diagonale a blocchi) ed E (diagonale) per l'intero dominio D  
successivamente.

### **3) Metodo ab inizio del modello di potenziale e orbitali ottimizzati per la configurazione del campo autoconsistente multiconfigurazionale e approccio alle interazioni.**

L'idea di riconoscere differenti gruppi di elettroni negli atomi, molecole e solidi è stata ben recepita ed ampiamente utilizzata in chimica e fisica. Poiché gli elettroni sono indistinguibili la separazione in differenti gruppi è ottenuta specificando la caratteristica spaziale della funzione d'onda elettronica.

L'espressione matematica della separazione adottata nel metodo del modello a potenziale è la condizione di forte ortogonalità [5].

La caratterizzazione spaziale dei differenti gruppi di elettroni nel metodo è effettuata in spazi funzionali definiti da appropriati insiemi di funzioni spin-orbita  $\{\varphi_{a,i}\}, \{\varphi_{b,i}\}, \dots$

definite per i gruppi A, B, ....

Se le funzioni appartengono a gruppi differenti sono definite mutuamente ortogonali:

$\{\varphi_{a,i}\} \perp \{\varphi_{b,i}\}$  così che la condizione di forte ortogonalità sia soddisfatta.

Allo scopo di assicurare l'ortogonalità tra differenti insiemi di funzioni, utilizziamo un gruppo di operatori shift energia che possono essere convenientemente chiamati operatori di Kleiner-McWeeny (KMW).

### 3.1) Prodotti generalizzati e condizione di forte ortogonalità

Consideriamo un insieme di funzioni:

$$\varphi_A(i), \varphi_B(i), \varphi_C(i), \dots \quad (1)$$

(in linea di principio infinite), che è completo nel senso che una funzione arbitraria delle coordinate spaziali e di spin di un elettrone, simbolizzate da  $i$ , può essere espressa con la desiderata accuratezza nelle forma:

$$f(i) = \sum_R c_R \varphi_R(i) \quad (2)$$

Questa funzione monoelettronica è di spin-orbita.

La totalità dei prodotti  $N$  elettronici del tipo:

$$\varphi_P(1)\varphi_Q(2)\varphi_R(3)\dots\varphi_X(N),$$

dove le funzioni  $\varphi_P, \varphi_Q, \dots, \varphi_X$  sono estratte dall'insieme (1) in tutti i modi possibili è un insieme completo per le funzioni delle variabili degli  $N$  elettroni.

Come Slater puntualizzò per primo ogni funzione d'onda può essere espansa nella forma:

$$\psi(1, \dots, N) = \sum_{PQ\dots X} C_{PQ\dots X} \Phi_{PQ\dots X}(1, \dots, N) \quad (3)$$

dove

$$\Phi_{PQ\dots X}(1, \dots, N) = M \hat{A} \varphi_P(1)\varphi_Q(2)\dots\varphi_X(N) \quad (4)$$

dove  $\hat{A}$  è l'antisimmetrizzatore :  $\hat{A} = \sum_P (-1)^P \hat{P}$  (5)

la somma P è estesa a tutte le N! permutazioni delle variabili 1,...N.

M è una costante di normalizzazione.

La funzione (4) che può essere scritta come un determinante (determinante di Slater), è specificata dall'assegnazione della configurazione spin orbita e la (3) può essere abbreviata come:

$$\psi(1, \dots, N) = \sum_k C_k \Phi_k(1, \dots, N) \text{ dove } k \text{ denota la configurazione } k=(PQ\dots X).$$

### 3.2) Prodotti generalizzati di funzioni.

In molti sistemi multielettronici può essere possibile individuare vari gruppi di elettroni.

La teoria molecolare e dello stato solido spesso utilizza un modello nel quale un gruppo contiene un numero relativamente piccolo di elettroni.

La naturale generalizzazione del prodotto orbitale antisimmetrico (4),

$$\Phi_{Aa, Bb\dots}(1, \dots, N) = M \hat{A} \varphi_{Aa}(1) \varphi_{Bb}(2) \dots, \quad (7)$$

è il prodotto antisimmetrico:

$$\Phi_{Aa, Bb\dots}(1, \dots, N) = M' \hat{A}' \Phi_{Aa}(1, \dots, N_A) \Phi_{Bb}(N_A + 1, \dots, N_A + N_B) \dots \quad (8)$$

Chiamiamo  $\Phi_{Aa}(1, \dots, N_A)$  un gruppo di funzioni per gli  $N_A$  elettroni del gruppo A ed utilizziamo il pedice a per indicare il particolare stato di questo gruppo.

Similmente  $\Phi_{Bb}$  descrive un secondo gruppo di elettroni nello stato b e così via.

Si assume che le funzioni del gruppo siano individualmente antisimmetrizzate e normalizzate come in (4).

Quindi l'antisimmetrizzatore  $\hat{A}'$  in (8) è una somma di trasposizioni che scambiano variabili tra gruppi differenti ed M' è una costante di normalizzazione.

La funzione (8) è chiamata prodotto generalizzato di funzioni.

Si considera anche una combinazione lineare di siffatte funzioni essendo permessa una varietà di stati per ciascun gruppo elettronico per dare una funzione d'onda del tipo:

$$\psi(1, \dots, N) = \sum_{a,b,\dots} C_{ab\dots} \Phi_{Aa,Bb\dots}(1, \dots, N) \quad (9)$$

I prodotti generalizzati di funzioni possono essere manovrati con la stessa facilità dei prodotti spin-orbita se imponiamo certi requisiti di ortogonalità chiamati condizioni di ortogonalità forte:

$$\int \Phi_{Rr}^*(1, i, j, \dots) \Phi_{Ss}(1, k, l, \dots) d\tau_1 = 0 \quad (R \neq S) \quad (10)$$

Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniano tra i prodotti orbitali antisimmetrizzati come (7)

(di Slater) sono stati generalizzati da McWeeny a funzioni di tipo (8), nelle quali ciascun gruppo comprende ogni elettrone descritto da una

delle varietà di gruppi antisimmetrizzati di funzioni le quali sono soggette al requisito (10) altrimenti non specificato (1).

### 3.3) Caso di due gruppi elettronici

Per semplicità si tratterà un sistema elettronico consistente in solo due gruppi di funzioni:  $\Phi_A(1, \dots, N_A)$  e  $\Phi_B(N_A + 1, \dots, N_A + N_B)$  le lettere minuscole a e b sono soppresse.

La condizione di forte ortogonalità è:

$$\int \Phi_A^*(1, i, j, \dots) \Phi_B(1, k, l, \dots) d\xi_l = 0 \quad \text{dove } \xi \equiv (r_\mu, \sigma_\mu) \quad (11)$$

sono coordinate spaziali e di spin dell'elettrone  $\mu$ .

L'Hamiltoniano del sistema totale può essere scritto come:

$$H = H^A + H^{AB} + H^B + V^N \quad (12)$$

dove:

$$H^{AB} = \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (13)$$

è il termine di interazione Coulombiana tra gli elettroni del gruppo A e quelli del gruppo B.

$$H^A = \sum_{\mu \in A} h(\mu) + \sum_{\mu > \nu; \mu, \nu \in A} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (14)$$

$$H^B = \sum_{\mu \in B} h(\mu) + \sum_{\mu > \nu; \mu, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (15)$$

Nelle eq. (14) e (15) i secondi termini rappresentano l'interazione Coulombiana tra gli elettroni appartenenti al gruppo stesso, il termine  $h(\mu)$  rappresenta nell'approssimazione di Schroedinger l'Hamiltoniano monoelettronico:

$h(\mu) = -\frac{1}{2}\Delta_\mu + V(\mu)$  il primo rappresenta il contributo dell'energia

cinetica all'Hamiltoniano, mentre  $V(\mu) = -\sum_{\alpha \in A} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha\mu}}$  (16)

rappresenta l'interazione Coulombiana con i nuclei, ovvero è l'energia potenziale dell'elettrone  $\mu$  nel campo nucleare del sistema totale.

$$V^N = \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (17)$$

è la repulsione nucleare del sistema totale.

Usando la condizione di forte ortogonalità (11) e le condizioni di normalizzazione (riassumibili formalmente come  $\langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = \delta_{AB}$ ), possiamo scrivere l'energia del sistema totale nella forma:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad \text{dove per l'eq. (8)}$$

$$\Phi = M' \hat{A}' \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) = M' (\Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) - \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\mu))$$

imponendo la normalizzazione:

$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$  segue che :

$$1 = \langle \Phi | \Phi \rangle = \int M'^* (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu) - \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu)) \\ M' (\Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) - \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\mu)) d\xi_\mu d\xi_\nu =$$

$$\begin{aligned}
&= |M'|^2 \left( \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \right. \\
&\quad - \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu) \Phi_A(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&\quad - \int \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu) \Phi_A(\xi_\mu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&\quad \left. + \int \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\mu) d\xi_\mu d\xi_\nu \right) =
\end{aligned}$$

utilizzando la relazione  $\langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = \delta_{AB}$  segue che:

$$1 = |M'|^2 (1+0+0+1) = 2|M'|^2 \text{ quindi per il fattore di normalizzazione } M'$$

possiamo scegliere il seguente valore  $M' = \frac{1}{\sqrt{2}}$  (a meno di un

arbitrario fattore di fase), sostituendo nella definizione di  $\Phi$  segue che:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) - \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\mu))$$

introducendo inoltre l'operatore di permutazione  $P(\mu, \nu)$  che scambia le coordinate  $\xi_\mu$  in  $\Phi_A$  con  $\xi_\nu$  in  $\Phi_B$  possiamo scrivere anche:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) - P(\mu, \nu) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu))$$

ritornando all'espressione dell'energia:

$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$  sostituendo in essa l'espressione (12) dell'Hamiltoniano segue che:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | H^A | \Phi \rangle + \langle \Phi | H^{AB} | \Phi \rangle + \langle \Phi | H^B | \Phi \rangle + \langle \Phi | V^N | \Phi \rangle$$

il termine:

$\langle \Phi | V^N | \Phi \rangle = V^N \langle \Phi | \Phi \rangle = V^N$  in quanto per la (17)  $V^N$  non dipende dalle coordinate elettroniche ma da quelle nucleari.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | H^B | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu) - \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu)) H^B \\
&((\Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) - \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\mu)) d\xi_\mu d\xi_\nu = \\
&= \frac{1}{2} (\int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu) H^B \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&-\int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu) \Phi_A(\xi_\nu) H^B \Phi_B(\xi_\mu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&-\int \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu) \Phi_A(\xi_\mu) H^B \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&+\int \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu) H^B \Phi_B(\xi_\mu) d\xi_\mu d\xi_\nu) =
\end{aligned}$$

considerando che l'operatore  $H^B$  agisce solo sulle autofunzioni del gruppo B ed utilizzando la condizione  $\langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = \delta_{AB}$  segue che:

$$= \frac{1}{2} (\langle \Phi_B | H^B | \Phi_B \rangle + 0 + 0 + \langle \Phi_B | H^B | \Phi_B \rangle) = \langle \Phi_B | H^B | \Phi_B \rangle$$

Analoghe considerazioni valgono per  $H^A$  pertanto:

$$\langle \Phi | H^A | \Phi \rangle = \langle \Phi_A | H^A | \Phi_A \rangle$$

riassumendo:

$$E = \langle \Phi_A | H^A | \Phi_A \rangle + \langle \Phi | H^{AB} | \Phi \rangle + \langle \Phi_B | H^B | \Phi_B \rangle + V^N$$

Analizziamo in dettaglio il secondo termine del secondo membro utilizzando l'espressione esplicita dell'Hamiltoniano (13):

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | H^{AB} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu) - \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu)) \\
&\left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) ((\Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) - \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\mu)) d\xi_\mu d\xi_\nu = \\
&= \frac{1}{2} \left( \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu)) \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \right. \\
&- \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu)) \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\mu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&- \int \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu) \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&\left. + \int \Phi_A^*(\xi_\nu) \Phi_B^*(\xi_\mu) \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\mu) d\xi_\mu d\xi_\nu \right) =
\end{aligned}$$

eseguendo uno scambio di variabili tra  $\mu$  e  $\nu$  si nota che il secondo e il terzo integrale sono identici così pure il primo e l'ultimo segue che:

$$\begin{aligned}
&= \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu)) \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&- \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu)) \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \Phi_A(\xi_\nu) \Phi_B(\xi_\mu) d\xi_\mu d\xi_\nu =
\end{aligned}$$

utilizzando inoltre l'operatore di permutazione P ne risulta che:

$$\begin{aligned}
&= \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu)) \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu + \\
&- \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu)) \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) P(\mu, \nu) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu = \\
&= \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu)) \left[ \left( \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) - \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} P(\mu, \nu) \right] \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu =
\end{aligned}$$

raccogliendo la sommatoria sui termini appartenenti ad A:

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mu \in A} \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \Phi_B^*(\xi_\nu) [(\sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) - \sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}] P(\mu, \nu)) \Phi_A(\xi_\mu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\mu d\xi_\nu = \\
&= \sum_{\mu \in A} \int (\Phi_A^*(\xi_\mu) \{ \int \Phi_B^*(\xi_\nu) [(\sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) - \sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}] P(\mu, \nu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\nu \} \Phi_A(\xi_\mu) d\xi_\mu = \\
&= \sum_{\mu \in A} \langle \Phi_A | \{ \int \Phi_B^*(\xi_\nu) [(\sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) - \sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}] P(\mu, \nu) \Phi_B(\xi_\nu) d\xi_\nu \} | \Phi_A \rangle = \\
&= \sum_{\mu \in A} \langle \Phi_A | \langle \Phi_B | (\sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) - \sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}} P(\mu, \nu) | \Phi_B \rangle | \Phi_A \rangle = \\
&= \sum_{\mu \in A} (\langle \Phi_A | \langle \Phi_B | (\sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) | \Phi_B \rangle | \Phi_A \rangle - \langle \Phi_A | \langle \Phi_B | (\sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) P(\mu, \nu) | \Phi_B \rangle | \Phi_A \rangle) =
\end{aligned}$$

ponendo:

$$J^B(\mu) = \langle \Phi_B | (\sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) | \Phi_B \rangle \quad \text{e} \quad K^B(\mu) = \langle \Phi_B | (\sum_{\nu \in B} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) P(\mu, \nu) | \Phi_B \rangle \quad (20) \quad \text{e} \quad (21)$$

segue:

$$= \sum_{\mu \in A} (\langle \Phi_A | J^B(\mu) | \Phi_A \rangle - \langle \Phi_A | K^B(\mu) | \Phi_A \rangle) = \langle \Phi | H^{AB} | \Phi \rangle$$

riassumendo l'energia può essere scritta come:

$$E = \langle \Phi_A | H^A | \Phi_A \rangle + \sum_{\mu \in A} (\langle \Phi_A | J^B(\mu) | \Phi_A \rangle - \langle \Phi_A | K^B(\mu) | \Phi_A \rangle) + \langle \Phi_B | H^B | \Phi_B \rangle + V^N$$

ovvero:

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Phi_A | H^A + \sum_{\mu \in A} (J^B(\mu) - K^B(\mu)) | \Phi_A \rangle + \langle \Phi_B | H^B | \Phi_B \rangle + V^N = \frac{1}{2} \quad (18) \\
&= \langle \Phi_A | \tilde{H}^A | \Phi_A \rangle + \langle \Phi_B | H^B | \Phi_B \rangle + V^N
\end{aligned}$$

dove :

$\tilde{H}^A = H^A + \sum_{\mu \in A} (J^B(\mu) - K^B(\mu)) =$  sostituendo l'eq. (14) segue:

$$\tilde{H}^A = \sum_{\mu \in A} (h(\mu) + J^B(\mu) - K^B(\mu)) + \sum_{\mu > \nu; \mu, \nu \in A} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (19)$$

$\tilde{H}^A$  è l'Hamiltoniano effettivo per gli elettroni A quando le condizioni di forte ortogonalità sono garantite.

E' inoltre possibile per simmetria ricavare un'analogia espressione dell'energia per B che si può semplicemente ottenere sostituendo B ad A nelle equazioni precedenti.

Se le condizioni di forte ortogonalità sono soddisfatte dalle caratteristiche di simmetria spaziale di

$\Phi_A$  e  $\Phi_B$  la precedente formulazione è identica al sistema Hamiltoniano di core-peel per gli elettroni  $\sigma$  e  $\pi$  come dimostrato da Lycos e Parr.

Tuttavia in un caso più generale le condizioni di forte ortogonalità non sono automaticamente rispettate per ragioni di simmetria.

Senza nessuna perdita di generalità si può assumere che  $\Phi_A$  e  $\Phi_B$  siano nella forma di una funzione d'onda determinante di Slater o loro combinazione lineare.

$$\Phi_A = \sum_I \Phi_{A,I} \quad \text{e} \quad \Phi_B = \sum_J \Phi_{B,J} \quad (22) \quad (22')$$

si può inoltre assumere che  $\Phi_{A,I}$ ,  $\Phi_{B,J}$  e quindi  $\Phi_A$ ,  $\Phi_B$  siano espressi in termini di gruppi distinti di funzioni monoelettroniche:

$$\Phi_A : \{\varphi_{a,i}\} \quad \text{e} \quad \Phi_B : \{\varphi_{b,i}\} \quad (23)$$

che soddisfano le condizioni di ortonormalità

$$\langle \varphi_{a,i} | \varphi_{b,j} \rangle = \delta_{a,b} \delta_{i,j}. \quad (24)$$

queste condizioni sono sufficienti sebbene non necessarie per la condizione di forte ortogonalità

(in quanto  $\Phi_A$  e  $\Phi_B$  sono combinazioni lineari di prodotti delle suddette funzioni ortonormali) .

### 3.4) Equazioni di Hartree Fock

L'approccio base è l'ottenere un'equazione per determinare la funzione monoelettronica ottimale  $\varphi_{a,i}$  o  $\varphi_{b,j}$  con il metodo SCF.

A tale scopo utilizziamo la tecnica dell'operatore di shift dell'energia di KMW al fine di mantenere l'ortogonalità tra i due spazi funzionali

$$\{\varphi_{a,i}\} \perp \{\varphi_{b,j}\}.$$

Definiamo l'operatore monoelettronico di KMW:

$$\sum_{\mu \in A} \sum_j b_j |\varphi_{b,j}(\mu)\rangle \langle \varphi_{b,j}(\mu)| \quad (26) \quad \text{dove } \{b_j\} \text{ sono costanti positive con la}$$

dimensione dell'energia i cui valori possono essere assunti in funzione dell'effetto desiderato dell'operatore.

Addizioniamo questo operatore all'Hamiltoniano originale effettivo per

A ottenendo un nuovo Hamiltoniano effettivo artificiale:

$$\hat{H}^A = \tilde{H}^A + \sum_{\mu \in A} \sum_j b_j |\varphi_{b,j}(\mu)\rangle \langle \varphi_{b,j}(\mu)| \quad (27) \quad \text{ovvero:}$$

$$\hat{H}^A = \sum_{\mu \in A} \hat{h}(\mu) + \sum_{\mu > \nu; \mu, \nu \in A} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (28) \quad \text{dove per l'eq (19) e (27)}$$

$$\hat{h}(\mu) = h(\mu) + J^B(\mu) - K^B(\mu) + \sum_j b_j |\varphi_{b,j}(\mu)\rangle \langle \varphi_{b,j}(\mu)| \quad (29)$$

$$\text{con dall'eq. (16)} \quad h(\mu) = -\frac{1}{2} \Delta_\mu - \sum_{\alpha \in A} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha\nu}} \quad (30)$$

L'effetto del termine addizionale di KMW nella (27) diviene ovvio nel trattamento variazionale del valore atteso dell'energia per gli elettroni A:

$$\begin{aligned} E_A &= \langle \Phi_A | \hat{H}^A | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_A | \tilde{H}^A | \Phi_A \rangle + \langle \Phi_A | \sum_j b_j |\varphi_{b,j}(\mu)\rangle \langle \varphi_{b,j}(\mu)| | \Phi_A \rangle = \\ &= \langle \Phi_A | \tilde{H}^A | \Phi_A \rangle + \sum_j b_j \left| \langle \Phi_A | \varphi_{b,j}(\mu) \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (31)$$

$\sum_j b_j \left| \langle \Phi_A | \varphi_{b,j}(\mu) \rangle \right|^2 \geq 0$  in quanto  $b_j \geq 0$  per ipotesi quindi:

$$E_A \leq \langle \Phi_A | \tilde{H}^A | \Phi_A \rangle \quad \text{dove } E_A = \langle \Phi_A | \hat{H}^A | \Phi_A \rangle \text{ se } \langle \Phi_A | \varphi_{b,j}(\mu) \rangle = 0$$

se sono soddisfatte le condizioni di ortogonalità (25).

Dall'eq. (18) concludiamo che l'energia totale calcolata con l'Hamiltoniano modificato (27) fornisce un limite superiore all'energia totale del sistema.

Analogia trattazione può essere effettuata per gli elettroni B.

Assumiamo di avere un insieme iniziale di  $\{\varphi_{a,i}\}, \{\varphi_{b,j}\}$  e di mantenere  $\{\varphi_{b,j}\}$  fisso.

L'applicazione del metodo variazionale all'eq. (31)  $E_A = \langle \Phi_A | \hat{H}^A | \Phi_A \rangle$

conduce alle equazioni di HF per  $\{\varphi_{a,i}\}$  rispetto all'operatore  $\hat{H}^A$ .

Assumendo per semplicità che gli elettroni A e B abbiano una struttura doppiamente occupata

a shell chiusa:

$$\Phi_A = M_A \hat{A}_A [\varphi_{a,1}(r_1) \alpha(\sigma_1) \varphi_{a,1}(r_2) \beta(\sigma_2) \dots \varphi_{a,(N_A/2)}(r_{N_A-1}) \alpha(\sigma_{N_A-1}) \varphi_{a,(N_A/2)}(r_{N_A}) \beta(\sigma_{N_A})]$$

$$\Phi_B = M_B \hat{A}_B [\varphi_{b,1}(r_{N_A+1}) \alpha(\sigma_{N_A+1}) \varphi_{b,1}(r_{N_A+2}) \beta(\sigma_{N_A+2}) \dots \varphi_{b,(N_B/2)}(r_{N_A+N_B}) \alpha(\sigma_{N_A+N_B}) \varphi_{b,(N_B/2)}(r_{N_A+N_B+1}) \beta(\sigma_{N_A+N_B+1})]$$

(33) (34)

quindi le equazioni di HF per  $\{\varphi_{a,i}\}$  rispetto all'operatore  $\hat{H}^A$  sono:

$$\hat{F}^A |\phi_{a,i}\rangle = \varepsilon_{a,i} |\phi_{a,i}\rangle \quad (35) \text{ dove:}$$

$$\hat{F}^A = \hat{h}_a(\mu) + \sum_{k=1}^{N_A/2} [2\hat{J}_{a,k}(\mu) - \hat{K}_{a,k}(\mu)] \quad (36)$$

$$\hat{h}_a(\mu) = h(\mu) + \sum_{l=1}^{N_B/2} [2\hat{J}_{b,l}(\mu) - \hat{K}_{b,l}(\mu)] + \sum_{j=1}^{N_B/2} b_j |\varphi_{b,j}(\mu)\rangle \langle \varphi_{b,j}(\mu)| \quad (37)$$

Analoghe equazioni si ottengono eseguendo un'analogha procedura per b che sono identiche alle precedenti con l'avvertenza di scambiare b con a e B con A.

Partendo da una stima iniziale  $\{\varphi_{a,i}\}, \{\varphi_{b,j}\}$  si risolve l'eq. (35) e

l'analogha per B congelando alternativamente  $\{\varphi_{a,i}\}, \{\varphi_{b,j}\}$  fino a che il processo non converge.

Alla convergenza la soluzione sarà la soluzione di HF per l'intero sistema

# **Parte II Applicazioni**

## **4) Verifica delle equazioni ottenute relative “all’embedding molecolare”, studio di fattibilità.**

### **4.1) Introduzione**

Al fine di verificare l’applicabilità computazionale delle equazioni ottenute, visto che l’implementazione dell’algoritmo di calcolo richiederebbe circa tre anni uomo, si è effettuato un test di fattibilità utilizzando il programma Embed01 [2].

Tale programma, il cui codice sorgente è in Fortran 77 usa il metodo del cluster perturbato (PC) per studiare i difetti locali nei cristalli.

L’approccio PC è formulato nello schema della combinazione lineare di orbitali di Hartree-Fock (LCAO-HF) ed è basato sulla seguente sequenza di passi:

- a) suddividere l’intera regione difettiva in un cluster molecolare (C) contenente il difetto, e una regione esterna (D), il cristallo incastonato fig. 1;

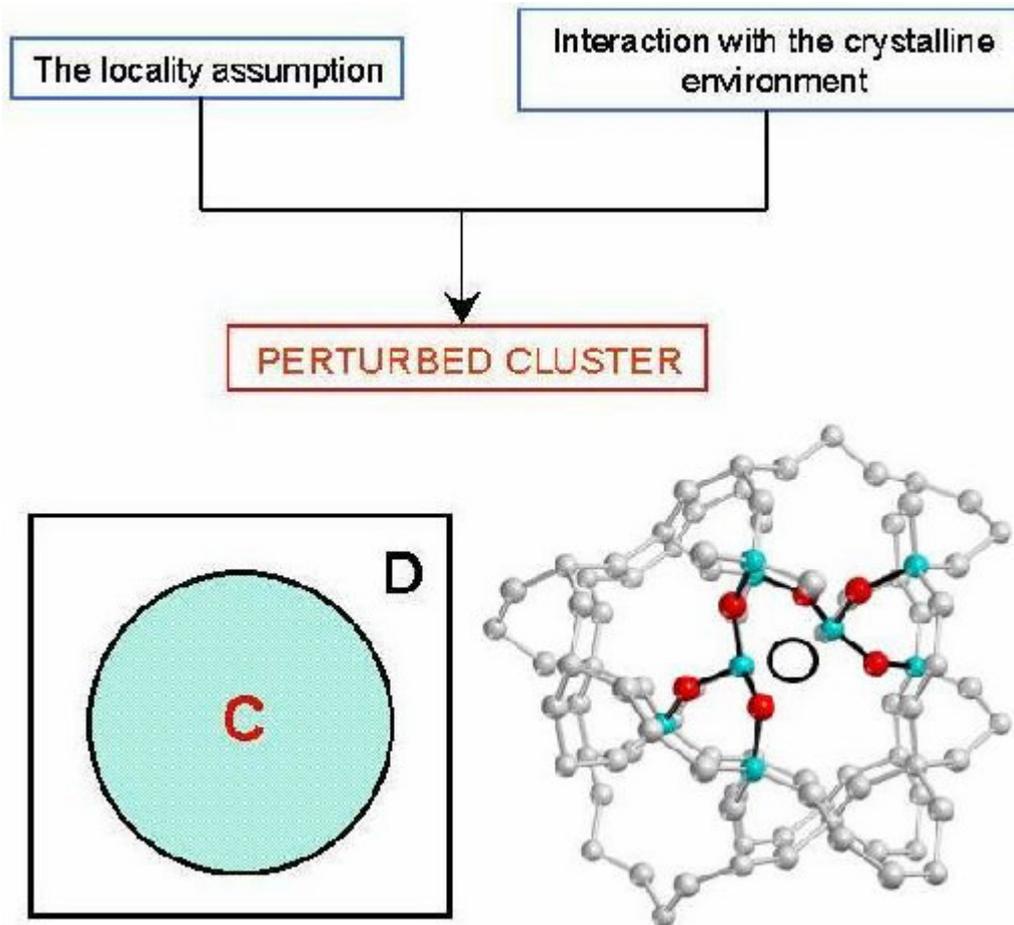


fig. 1 [2] Metodo del cluster perturbato basato sull'assunzione di località e di interazione con l'ambiente cristallino.

Regione esterna (D) (in bianco e nero) e regione del cluster (C) (a colori).

- b) calcolare la funzione d'onda per il cluster molecolare nel campo del cristallo incastonato;
- c) correggere la soluzione del cluster, per permettere la propagazione della funzione d'onda nel cristallo incastonato, mentre si genera la matrice densità del sistema difettivo.

Gli step b e c sono ripetuti fino ad autoconsistenza.

I termini correttivi dello step c sono valutati assumendo che la densità degli stati proiettata sul cristallo incastonato sia la stessa del cristallo non difettivo (approssimazione fondamentale).

Queste procedure sono illustrate nella fig. 2.

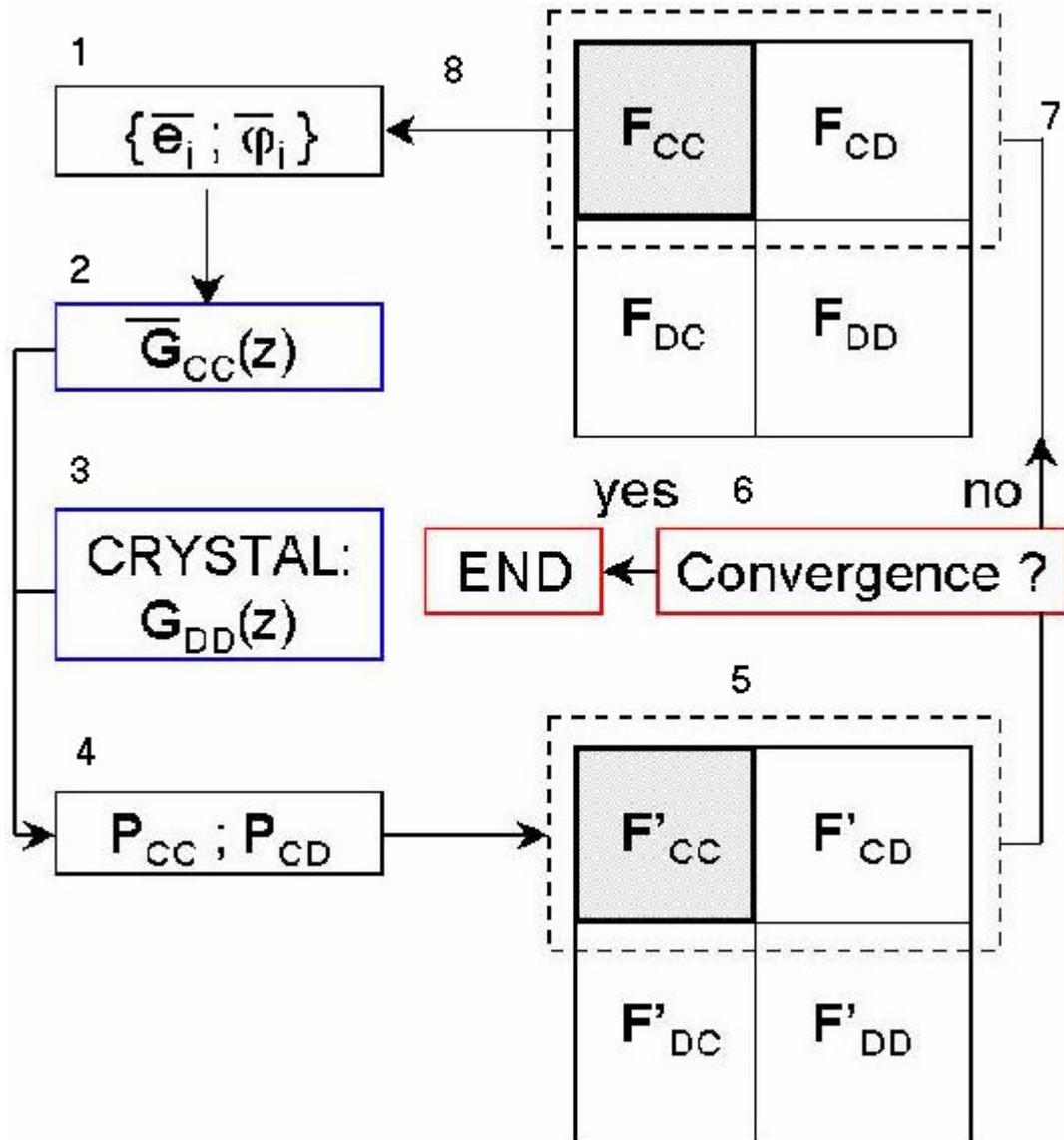


fig. 2 [2] Schema a blocchi dell' algoritmo PC su cui si basa Embed01

- 1) calcolo della funzione d'onda per il cluster molecolare nel campo del cristallo incastonato (nella prima iterazione il calcolo è effettuato per il cluster imperturbato).
- 2) Calcolo della matrice di Green relativa al cluster.
- 3) Calcolo della matrice di Green relativa alla regione esterna D utilizzando l'output di Crystal.
- 4) Calcolo della matrice densità.
- 5) Calcolo della matrice di Fock.
- 6) Controllo di convergenza.
- 7) ritorno allo step 1

Rispetto alla tecnica standard per i cristalli molecolari l'approccio PC presenta i seguenti vantaggi:

1) si fa esplicito riferimento alla soluzione periodica per il cristallo imperturbato ottenuta utilizzando il programma Crystal98 [3].

In particolare il soddisfare la condizione di autoconsistenza del self-embedding che è in assenza di difetti significa che la struttura elettronica della regione cluster coincide con quella del cristallo imperturbato;

2) non è necessario saturare i legami incompleti;

3) Le costanti geometriche e il campo di Madelung sono automaticamente inclusi;

4) con riferimento alla tecnica della supercella l'approccio PC non presenta il problema dell'interazione tra difetti nelle differenti supercelle, permette una più precisa definizione del sottospazio dei cluster e permette lo studio di difetti elettricamente carichi

#### 4.2) Studio di fattibilità ( “finto periodico unidimensionale”)

Il programma Embed01 è stato creato per studiare difetti localizzati in strutture periodiche mentre il nostro scopo è verificare il funzionamento delle equazioni PC nello studio del raccordo di parti molecolari ovvero di difetti localizzati in strutture localizzate.

Si sono a tal fine utilizzati due sistemi test basati su strutture polimeriche:

- 1) polietilene saturato a 3 subunità nel quale un H è stato sostituito da Cl (difetto) fig. 3,4.

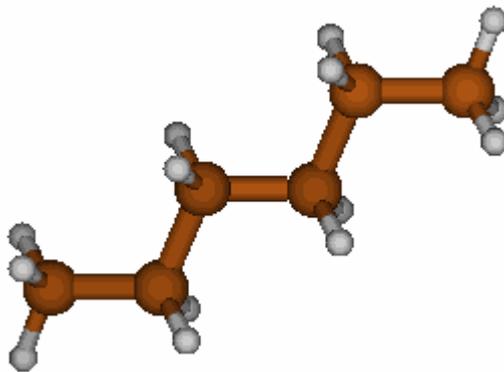


fig. 3 polietilene saturato (3 subunità, esano)

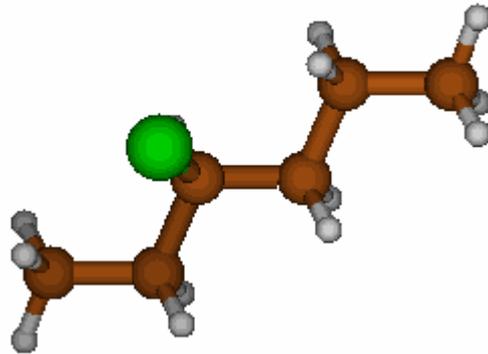


fig. 4 polietilene (3 subunità) saturato e clorurato (3 cloro-esano)

2) polipeptide poliglicina a tre amminoacidi (GGG) Fig.5

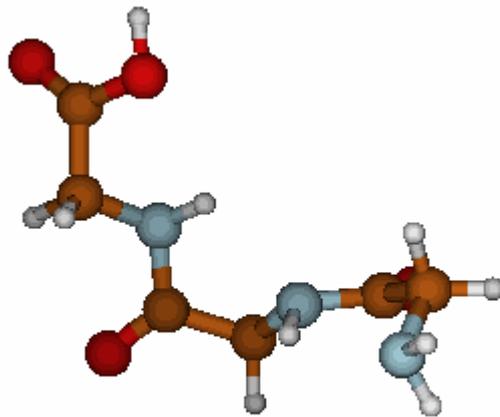


fig. 5 polipeptide poliglicina (GGG), parte N terminale a destra.

Nella poliglicina sono state effettuate due sostituzioni:

- 1) H sostituito dal gruppo metilico (difetto) ottenendo il polipeptide valina-glicina-glicina (VGG) Fig. 6.

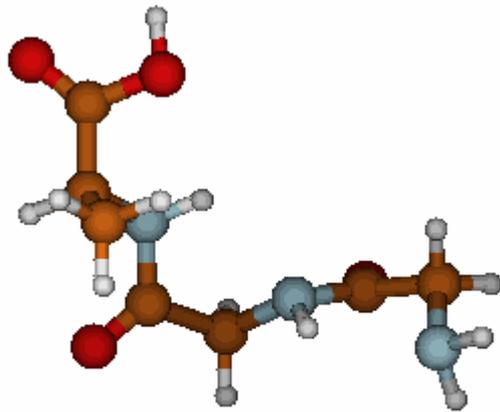


fig. 6 polipeptide VGG.

2) H del gruppo N terminale di GGG sostituito dal residuo C terminale della glicina (difetto) e formazione del tetrapeptide GGGG  
Fig. 7

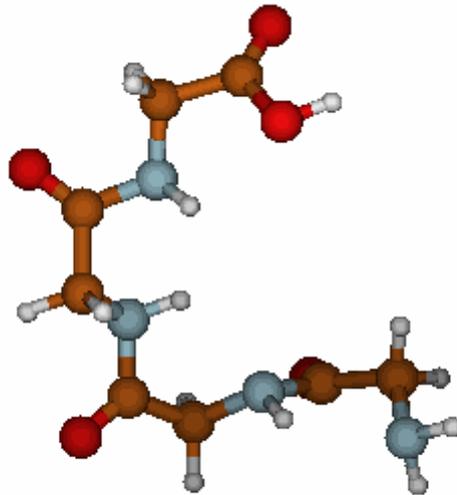


fig. 7 tetrapeptide GGGG.

Dovendo i sistemi test presentare struttura periodica a causa della struttura del programma Embed01 (zona D cristallo imperturbato), si è utilizzato il seguente artificio si sono forniti i polimeri in input separati da una regione vuota di dimensione tale che la successiva unità ripetuta periodicamente non risenta, di fatto, della presenza della precedente Fig.8 (l'input è quindi un cristallo "monodimensionale" e può pertanto essere trattato con Embed01).

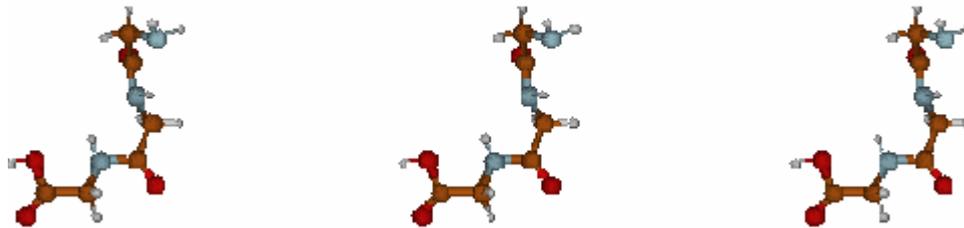


fig. 8 “cristallo monodimensionale” di GGG.

Per quanto riguarda il polipeptide si è verificato che il programma converge in maniera migliore se il bordo del cluster si trova in corrispondenza del legame peptidico (ammidico), mentre per il polietilene (saturato) clorurato il cluster è quello riportato in Fig. 9.

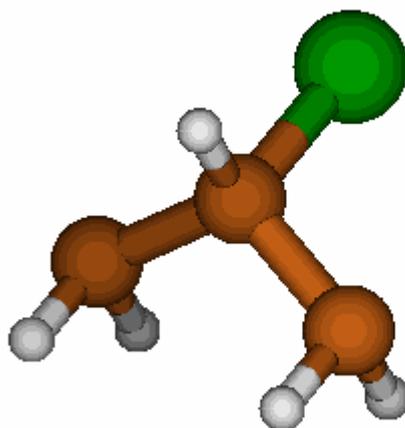


fig. 9 cluster relativo al calcolo sul polietilene (saturato) clorurato.

Si può rilevare inoltre che con tale procedura tutti i contributi di interazione della molecola sono inglobati

Mediante un procedimento di “auto-embedding” si è eseguita la correzione dei valori di energia di formazione, (sui due sistemi test ottenuti), mediante il calcolo del potenziale elettrochimico, l’equazione utilizzata dal programma Embed01 è la seguente:

$$\Delta E_{cor} = \mu(q_f - q_n)$$

dove:  $\mu$  è il potenziale elettrochimico e  $q_f - q_n$  la differenza tra la carica formale e quella netta del difetto.

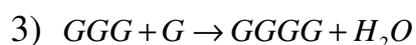
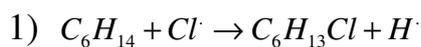
Nel trattamento PC i termini di accoppiamento tra il cluster e la regione esterna permettono un flusso di carica tra loro descrivendo pertanto l’effetto di polarizzazione indotto dal difetto.

I valori di energia di formazione forniti da Embed01 sono in Hartree (UHF unity Hartree-Fock), il valore di riferimento 0 è lo stato nel quale gli elettroni e i nuclei sono a distanza infinita.

(1 Hartree è il doppio dell’energia necessaria a ionizzare un atomo di H che si trova nel suo stato fondamentale).

### 4.3) Calcolo energia di reazione (1D).

Abbiamo confrontato i risultati forniti da Embed01 (cluster più regione imperturbata) con il calcolo di insieme della molecola eseguito con Gaussian [4] confrontando le energia di formazione e calcolando da esse quelle di reazione per i seguenti casi:



Il programma Embed01 è stato utilizzato come programma di test Gaussian come programma di confronto.

I risultati ottenuti sono riportati nelle seguenti tabelle:

Energia di Formazione (UHF)	$C_6H_{14}$	$Cl \cdot$	$C_6H_{13}Cl$	$H \cdot$
Embed	-116.218740		-572.017749	
Gaussian	-232.627054	-454.542192	-686.628478	-0.466582

tab. 1 Energia di formazione in UHF per i composti implicati nella reazione 1.

	Energia di reazione UHF per la reazione 1
Embed	-1.723399
Gaussian	0.074186

tab. 2 Energia di reazione per la reazione 1

Errore relativo= -2423%

Energia di Formazione (UHF)	<i>GGG</i>	<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>VGG</i>	<i>H·</i>
Embed	-279.740513		-319.125089	
Gaussian	-687.392945	-39.077009	-725.974867	-0.466582

tab. 3 Energia di formazione in UHF per i composti implicati nella reazione 2.

	Energia di reazione UHF per la reazione 2
Embed	-0.77214
Gaussian	0.028505

tab. 4 Energia di reazione per la reazione 2

Errore relativo= 2809%

Energia di Formazione (UHF)	<i>GGG</i>	<i>G</i>	<i>GGGG</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>
Embed	-279.740513		-826.589779	
Gaussian	-687.392945	-279.116780	-891.525557	-74.965901

tab. 5 Energia di formazione in UHF per i composti implicati nella reazione 3.

	Energia di reazione UHF per la reazione 2
Embed	-342.698387
Gaussian	0.018267

tab. 6 Energia di reazione per la reazione 3

Errore relativo  $-1.88 \cdot 10^6\%$

#### **4.4) Studio di fattibilità ( “finto periodico bidimensionale”)**

Viste le enormi discrepanze riscontrate nel caso “finto periodico unidimensionale”, ed imputando esse ad un problema software legato al fatto che il programma Embed è stato sviluppato per strutture cristalline, si è pensato di ripetere l’elaborazione nel caso di un sistema “finto periodico bidimensionale”.

Analogamente a quanto illustrato nel precedente paragrafo si utilizzerà come input un cristallo “bidimensionale” come illustrato in fig. 10.

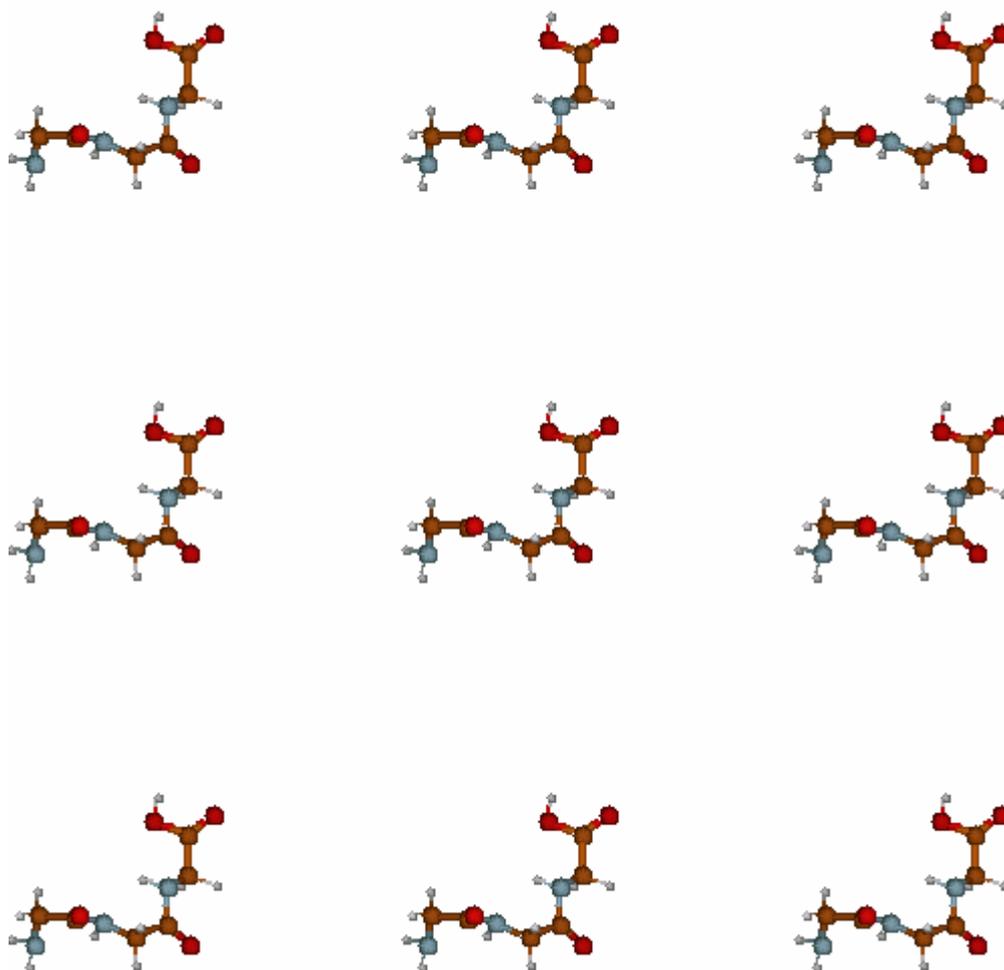
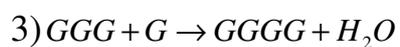
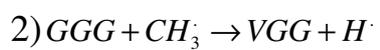


fig. 10 “cristallo bidimensionale” di GGG.

Le reazioni studiate, sono come illustrato nel precedente paragrafo, le seguenti:



Il programma Embed01 è stato utilizzato come programma di test Gaussian come programma di confronto.

I risultati ottenuti sono riportati nelle seguenti tabelle:

Energia di Formazione (UHF)	<i>GGG</i>	<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>VGG</i>	<i>H·</i>
Embed	-278.772384		-317.353541	
Gaussian	-278.772384	-39.077009	-317.353541	-0.466582

tab. 7 Energia di formazione in UHF per i composti implicati nella reazione 2. (distanza “zona vuota” 15 Å°)

	Energia di reazione UHF per la reazione 2
Embed	0.028505
Gaussian	0.028505

tab. 8 Energia di reazione per la reazione 2 (17.89 Kcal/mol)

Errore relativo = 0%

Si è a questo punto valutato per la reazione 3 la convergenza dell'energia di reazione in funzione della dimensione del cluster utilizzato e la carica elettronica di ogni atomo.

I cluster sono rappresentati nelle figure seguenti: (la valutazione è stata eseguita utilizzando come distanza nella struttura periodica uno spazio di 15 e 30 Angstrom).

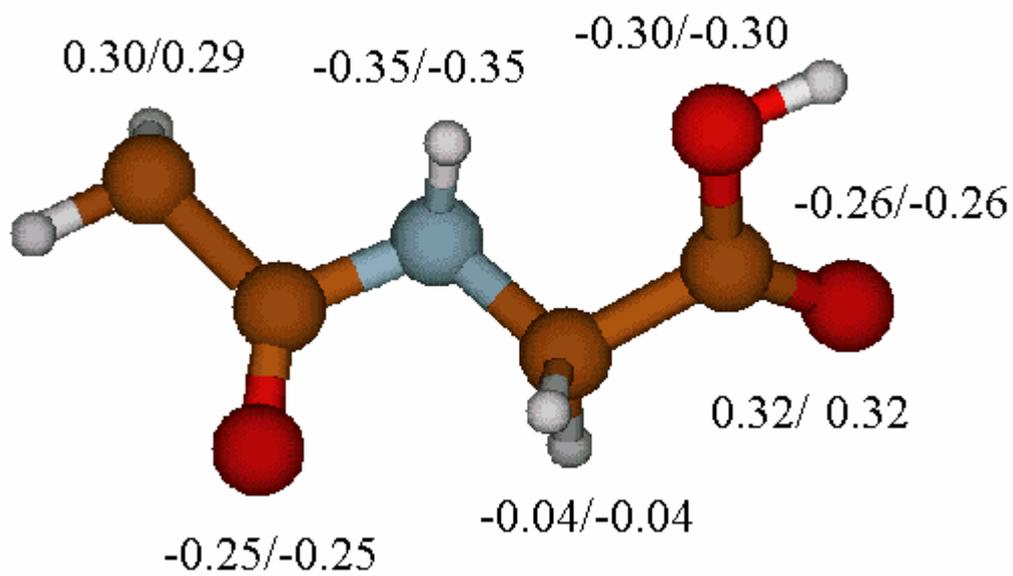


fig. 11 cluster (a) e relativa densità elettronica (Gaussian/Embed)

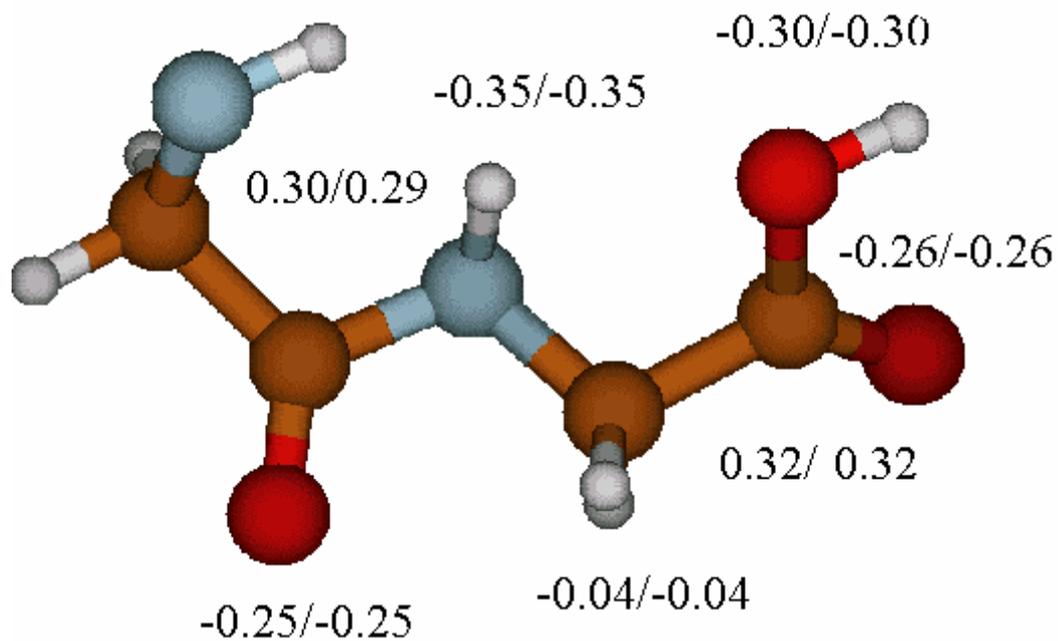


fig. 12 cluster (b) e relativa densità elettronica (Gaussian/Embed)

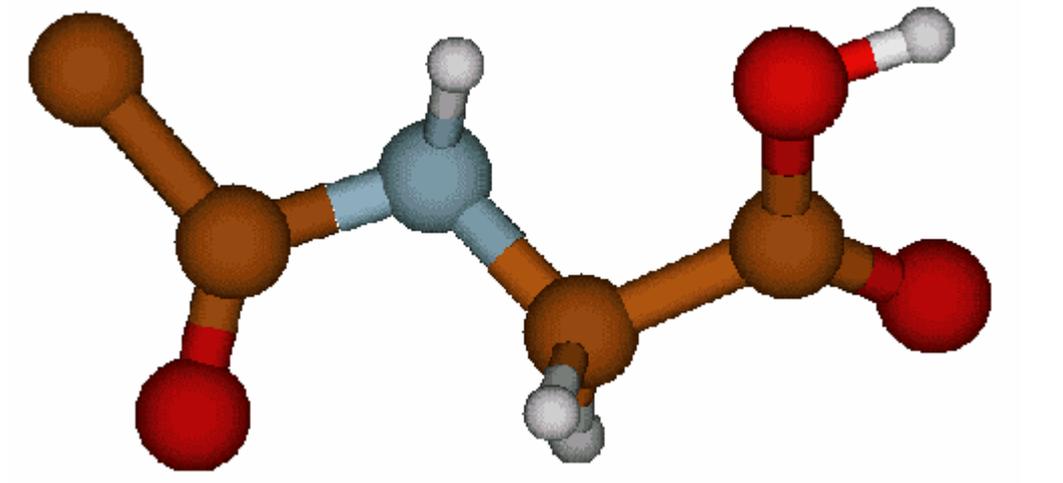


fig. 13 cluster (c)

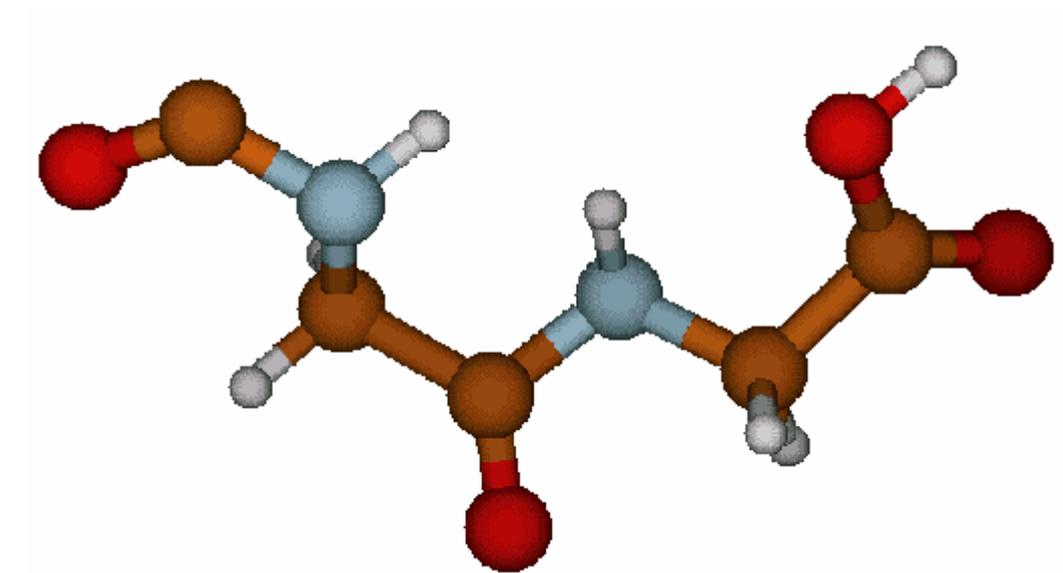


fig. 14 cluster (d)

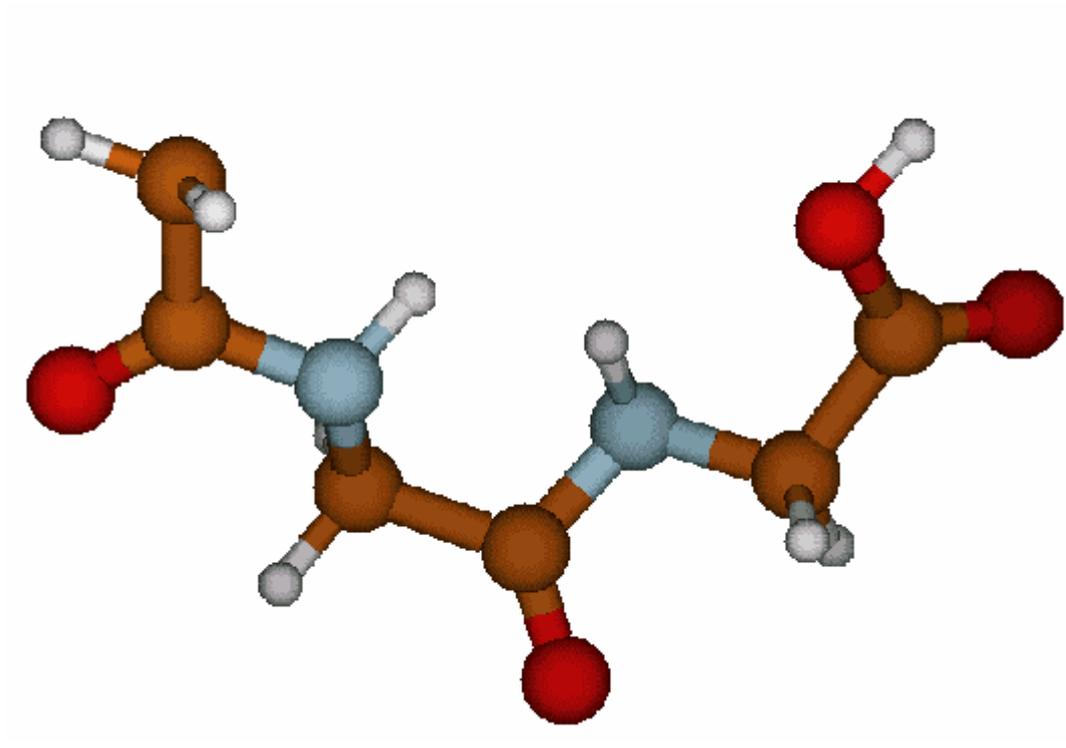


fig. 15 cluster (e)

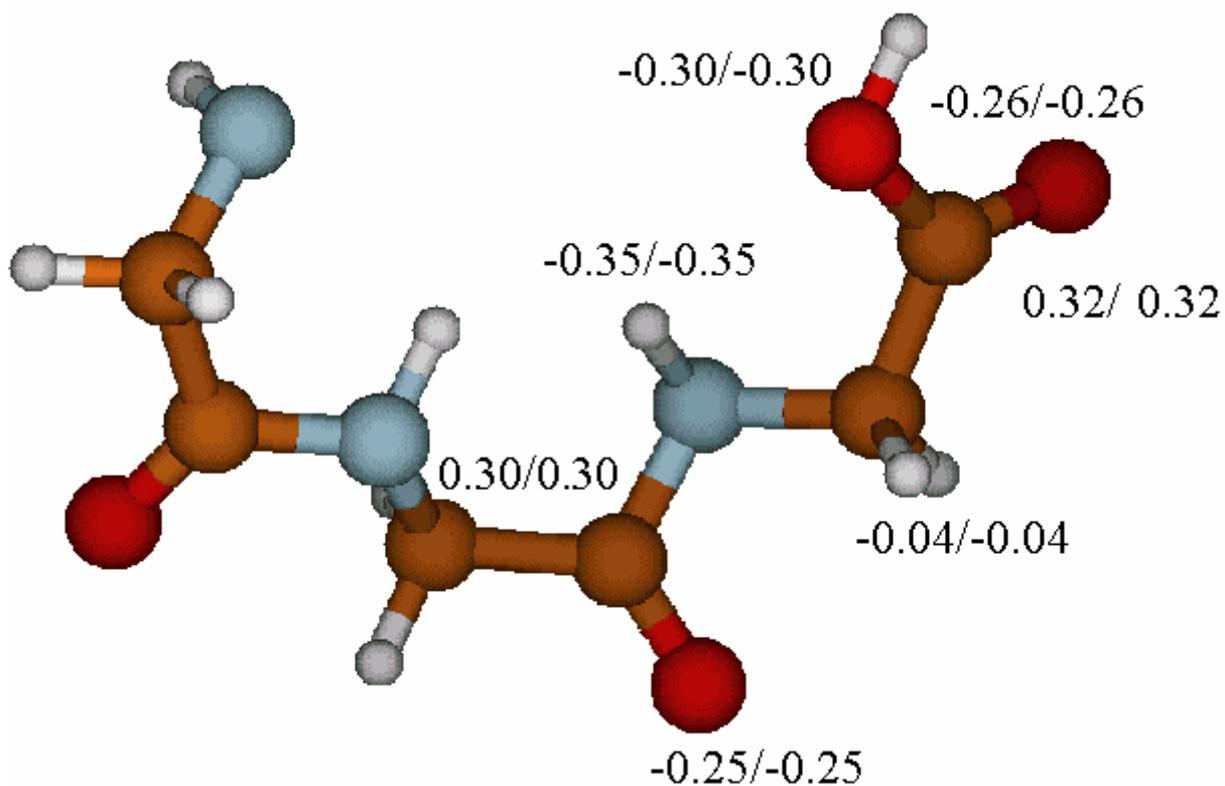


fig. 16 cluster (f)

Le energie di reazione (reazione 3) in funzione della distanza “vuota” del sistema "pseudoperiodico" e del tipo di cluster sono riportati in Tab. 9.

E Kcal/mol	a	b	c	d	e	f
15 A°	17.24	14.69	N.C.	14.30	13.36	14.70
30 A°	17.02	14.40	N.C.	14.06	13.05	13.40

tab. 9 il cluster c non converge

Energia calcolata con Gaussian 11.46 Kcal/mol

Energia calcolata con Crystal 11.41 Kcal/mol

Si evidenzia che la struttura elettronica converge rapidamente mentre l'energia di reazione converge più lentamente come evidenziato dalla tab. 9, si ha inoltre migliore convergenza se il “taglio” del cluster è effettuato in corrispondenza del legame peptidico.

## 5) Studio computazionale di composti ad alta delocalizzazione elettronica.

### 5.1) Calcolo delle strutture

Mediante l'uso di Gaussian03 [4] si sono studiati dal punto di vista computazionale numerosi composti a elevata delocalizzazione elettronica.

Si sono analizzati i seguenti composti fullerene (C60), nanotubi (t0,t3,t3a,t3z3,t2,t1,t1a,t2a,t1g,t2g) e policiclici aromatici (G3,G4,P33) studiando l'energia di reazione nella formazione di fenoli (reazione con OH radicale, id), epossidi (epo), ozonuri primari (po), perossil radicali (pe) e triossil diradicali (tod) i cui risultati sono riportati in Tab.1.

Composto	Raggio di curvatura A°	Formula bruta	Numero “anelli” /struttura gap precursore
Fullerene-C60	3.55	C60	/semic.
t0 (8,0)	3.13 / ∞	C48H16	2 /zig-zag/semic.(eV)
t3 (9,0)	3.53 / ∞	C54H18	2 /zig-zag /semic.(meV)
t3z3 (9,0)	3.53 / ∞	C72H18	3 /zig-zag /semic.(meV)
t3z4 (9,0)	3.53 / ∞	C90H18	4 /zig-zag /semic.(meV)
t3a (5,5)	3.39 / ∞	C60H20	2 /armchair /met.
t2 (13,0)	5.09 / ∞	C78H26	2 /zig-zag /semic. (eV)
t1 (26,0)	10.18 / ∞	C156H52	2 /zig-zag /semic. (eV)
t1a (15,15)	10.18 / ∞	C180H60	2 /armchair /met.
t2a (7,7)	4.75 / ∞	C84H28	2 /armchair /met.
t1g (24,0)	9.40 / ∞	C144H48	2 /zig-zag /semic.(meV)
t2g (12,0)	4.70/ ∞	C72H24	2 /zig-zag /semic.(meV)
t1-2 (19,0)	7.44/ ∞	C114H38	2 /zig-zag/semic.(eV)
t1-2g (18,0)	7.05/ ∞	C108H36	2 /zig-zag /semic.(meV)
t1-2a (11,11)	7.48/ ∞	C132H44	2 /armchair /met.
G3	∞	C24H12	
G4	∞	C42H16	
P33	∞	/	periodico

tab. 1, si riporta per i succitati composti la formula bruta, il raggio di curvatura e nel caso dei nanotubi il numero “anelli” /struttura/(metallico o semiconduttore) del nanotubo “precursore” non saturato con H.

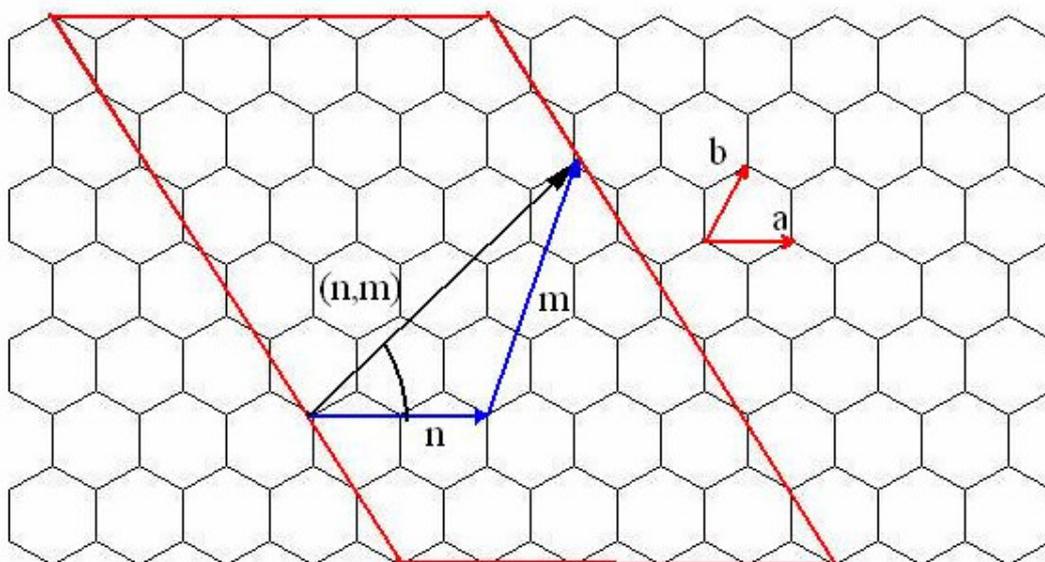


fig.1 struttura dei nanotubi in funzione del vettore chirale  $(n,m)$

Il significato del vettore chirale è illustrato in Fig.1.

Per quanto riguarda i composti C<sub>60</sub>,t<sub>3</sub>, G<sub>3</sub>,G<sub>4</sub>,P<sub>33</sub>, si sono studiate le energie di tutte le reazioni sopra citate mediante ricerca di un minimo di energia utilizzando il metodo di calcolo B3LYP e come insieme base il 631G(d). Si è inoltre valutata la frazione di energia di reazione imputabile alla deformazione geometrica del substrato, mediante calcolo “single point” sul substrato deformato dall’ottimizzazione geometrica.

Ove possibile si sono trovati sia i minimi di energia sulla superficie esterna (C<sub>60</sub>,t<sub>3</sub>) e su quella interna (t<sub>3</sub>i,C<sub>60</sub>i con raggio di curvatura negativo).

Nel caso di addotti “bidentati” (epossidi, ozonuri primari e diossotani) relativi al C<sub>60</sub> si sono valutate le energie relative alla formazione del legame sia sull’anello a 5 che a 6 atomi di C.

I risultati ottenuti,energia di reazione, di deformazione (E<sub>def.</sub>, valutata con un calcolo single point del substrato deformato), molteplicità di

spin (/molteplicità) e differenza della due (Energia di legame Eleg.) sono riportati nelle tabelle seguenti le energie sono in (kcal./mol), (X= non possibile, N non stabile).

#### Diossetani tab. 2

/molt.	T3	Edef.	Eleg.	T3i	Edef.	Eleg.
Di05/1	X			X		
Di06 /3	-3.9	32.1	-36			

/molt.	C60	Edef.	Eleg.	G3	G4	P33
Di05/1	34	29.4	4.6	X	X	X
Di06 /3				N	N	N

Per quanto riguarda i diossetani la ricerca del minimo è risultata poco agevole ed i dati sono insufficienti per un raffronto di energie di reazione.

#### Epossidi tab. 3

/molt.	T3	Edef.	Eleg.	T3i	Edef.	Eleg.
Epo5 /3	X			X		
Epo6 /3	-64.3	17.5	-81.8	-32.4	29.7	-62.1

/molt.	C60	Edef.	Eleg.	G3	G4	P33
Epo5 /3	-21.9	15.2	-37.1	X	X	X
Epo6 /3	-23.6	19.1	-42.7	-15.0	-23.9	-23.4

#### Perossil radicali tab. 4 .

/molt.	T3	Edef.	Eleg.	C60	Edef.	Eleg.
Pe /3	-7.5	21.5	-29.0	25.5	13.9	11.6

/molt.	Eleg.	G3	P33
Pe /3		-0.8	-2.9

## Ozonuri primari tab. 5

/molt.	T3	Edef.	Eleg.	T3i	C60	Edef.	Eleg.	
Po5 /3	X			X	-17.0	36.1	-53.1	
Po6 /3		-48.7	41.4	-90.0		-9.4	40.6	-49.9

/molt.	G3	G4	P33	
Po5 /3	X	X	X	
Po6 /3		17.4	5.1	-4.0

## Triossil diradicali tab. 6

/molt.	T3	Edef.	Eleg.	C60	Edef.	Eleg.	
Tod /3		-43.8	27.2	-71.0	-14.6	21.8	-36.4

/molt.	G3	G4	P33	
Tod /3		16.8	11.4	16.3

## Fenoli (reazione con OH radicale) tab. 7

/molt.	T3	Edef.	Eleg.	C60	Edef.	Eleg.	
Id /2		-72.3	27.6	-99.9	-36.6	20.6	-57.2

/molt.	G3	G4	P33	
Id /2		-10.9	-16.7	-15.2

### 5.2) Analisi dei risultati

L'analisi dei dati calcolati consente di affermare che la reattività del C60 è maggiore di quella della grafite (simulata da G3,G4 e P33) ma è a sua volta minore di quella di t3 che presenta una elevatissima energia di reazione. La componente dell'energia di reazione per C60 e t3 dovuta alla deformazione "meccanica" risulta simile.

Risulta invece piuttosto differente la variazione complessiva di carica di Mulliken per t3 (che è un conduttore), mentre è pressoché nulla per C60. Tale variazione è evidenziata da diagrammi su scala cromatica

(dove il nero indica elettroneutralità il verde carica positiva e il rosso negativa relativi alla formazione di fenoli (radicale reazione con OH radicale) fig. 2 e 3).

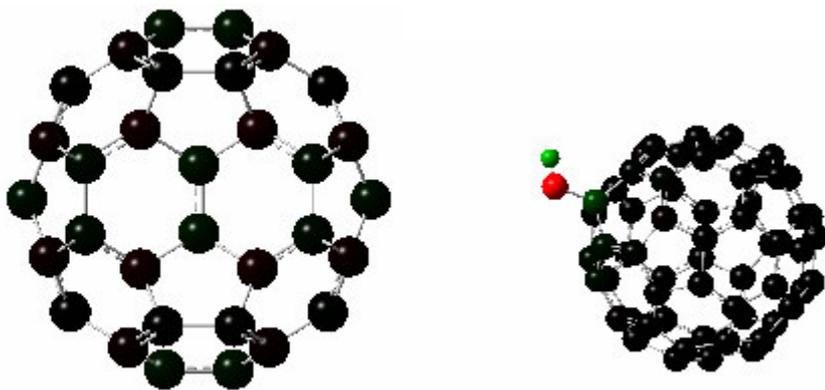


Fig. 2 variazione cromatica di distribuzione di carica del C60 nella formazione del fenolo (reazione con OH radicale) risulta di piccola entità.

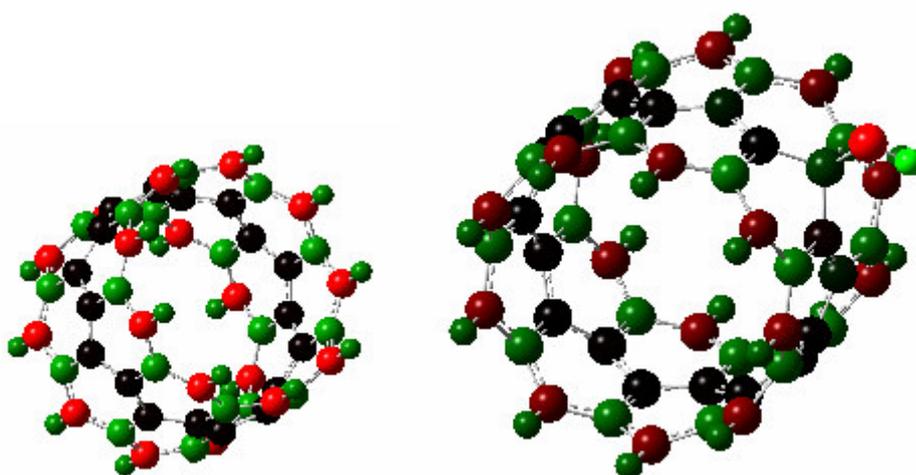


fig. 3 Si evidenzia una variazione di carica per il t3 relativa alla formazione del fenolo che interessa l'intera struttura e non solo la parte circostante il gruppo fenolico.

Si sono quindi analizzate nel dettaglio distanze di legame carica di Mulliken/densità di spin per i due succitati composti come evidenziato dalle figure seguenti.

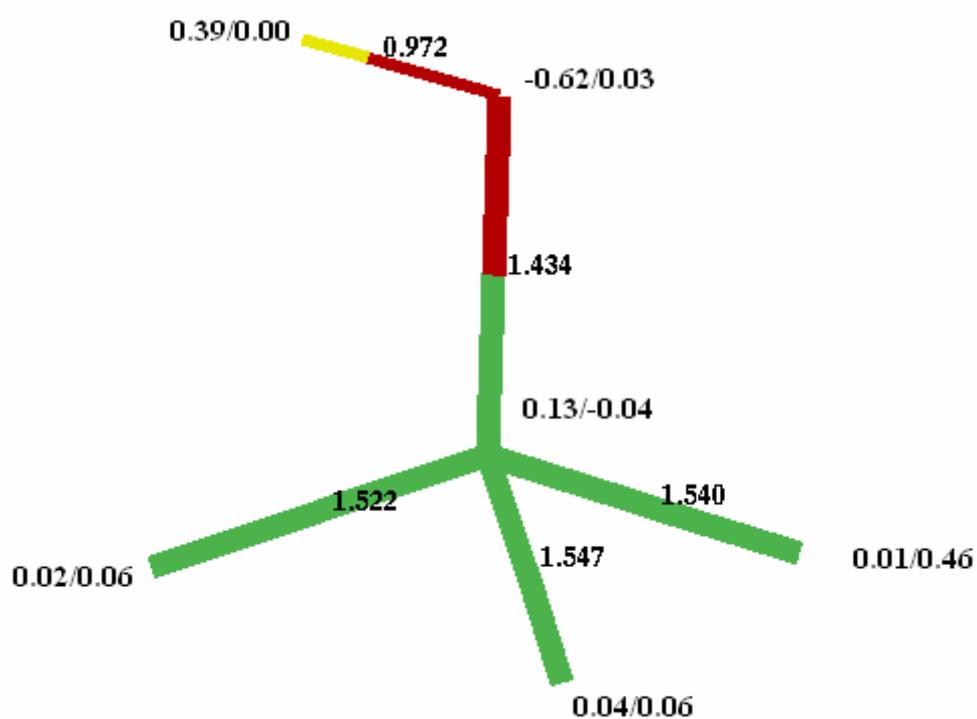


fig. 4 carica di Mulliken / densità di spin e distanza di legame per C60-OH (parte limitrofa gruppo OH)

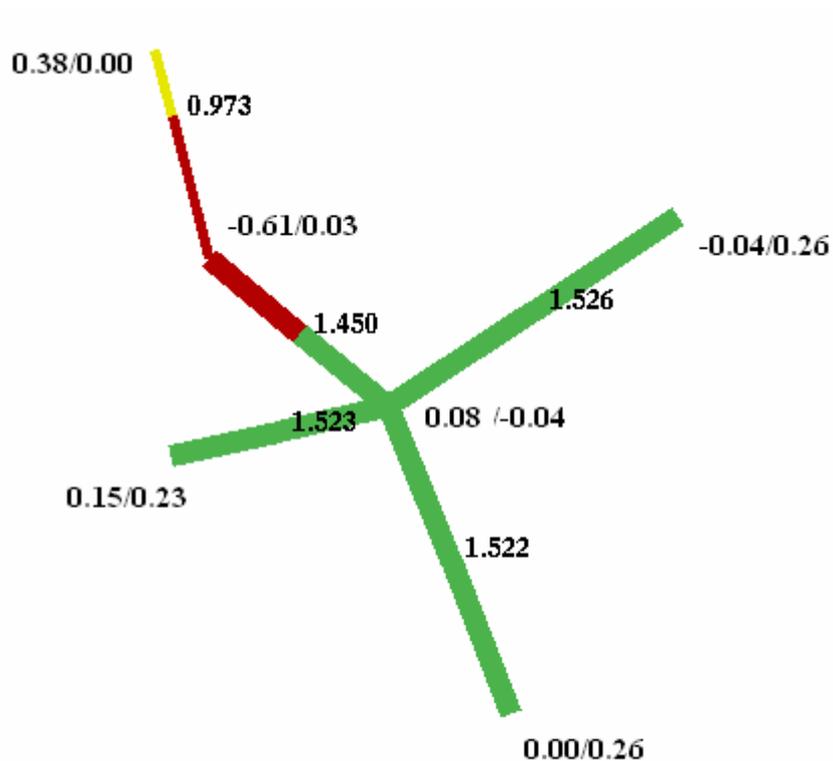


fig. 5 carica di Mulliken / densità di spin e distanza di legame per t3-OH (parte limitrofa gruppo OH)

Si nota che le distanze di legame sono simili così come la carica e la densità di spin relativa al gruppo OH.

Risultano invece differenti le cariche e le densità di spin per i carboni vicini.

Si conclude pertanto che una componente importante alla differenza di energia di formazione del

t3-OH e del C60-OH è dovuta alla variazione della distribuzione di carica

Si evidenzia inoltre che per il G4 analogamente al C60 si ha una variazione della distribuzione di carica piccola nella formazione del

triossil diradicale (come evidenziato dalle figure seguenti), ma tale variazione nel caso del G4 interessa solo una porzione limitata . Questa differenza fornisce un contributo nella maggior reattività del C60 rispetto ai grafeni.

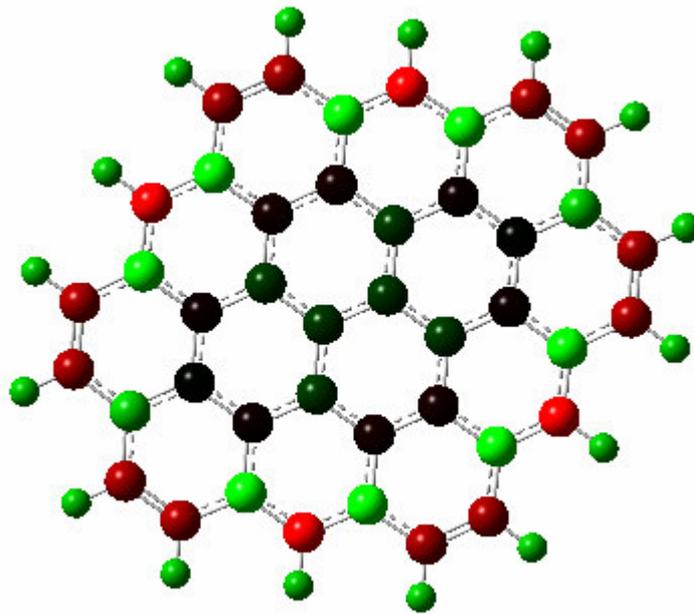


fig. 6 Distribuzione cromatica di carica per G4.

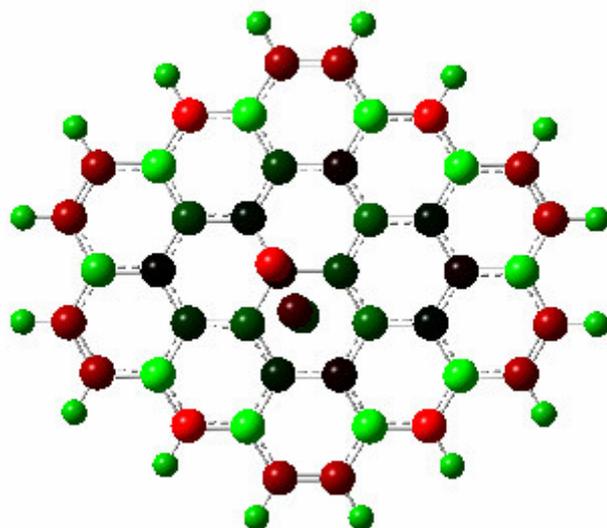


fig. 7 Distribuzione cromatica di carica per G4-tod. si evidenzia una variazione cromatica intorno all'addotto che riguarda però solo un ipotetico pirene "ritagliato all'interno".

Per quanto riguarda la formazione dell'eossido per il t3 si evidenzia che quello esterno risulta più stabile di quello interno di circa 32Kcal/mol di cui solo circa 12Kcal/mol giustificabili dalla maggior tensione meccanica dell'eossido interno dovuto al raggio di curvatura negativo.

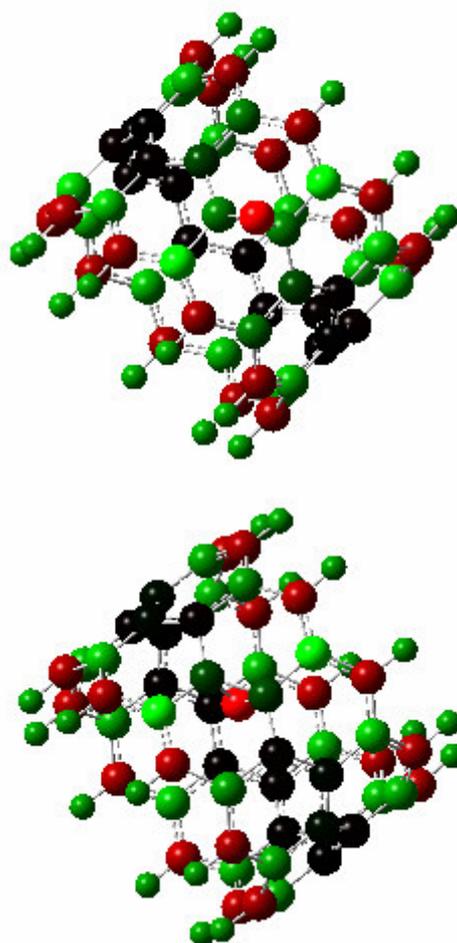


fig. 8 Rappresentazioni su scala cromatica delle cariche di Mulliken relative a t3-epo (in alto) e t3-epoi (in basso).

Si nota che nell'eossido "esterno" la variazione cromatica interessa 4 atomi contro i due dell'"interno".

Anche in questo caso alla maggior stabilità dell'eossido "esterno" contribuisce una maggior variazione della distribuzione di carica come evidenziato anche dalle successive immagini in dettaglio.

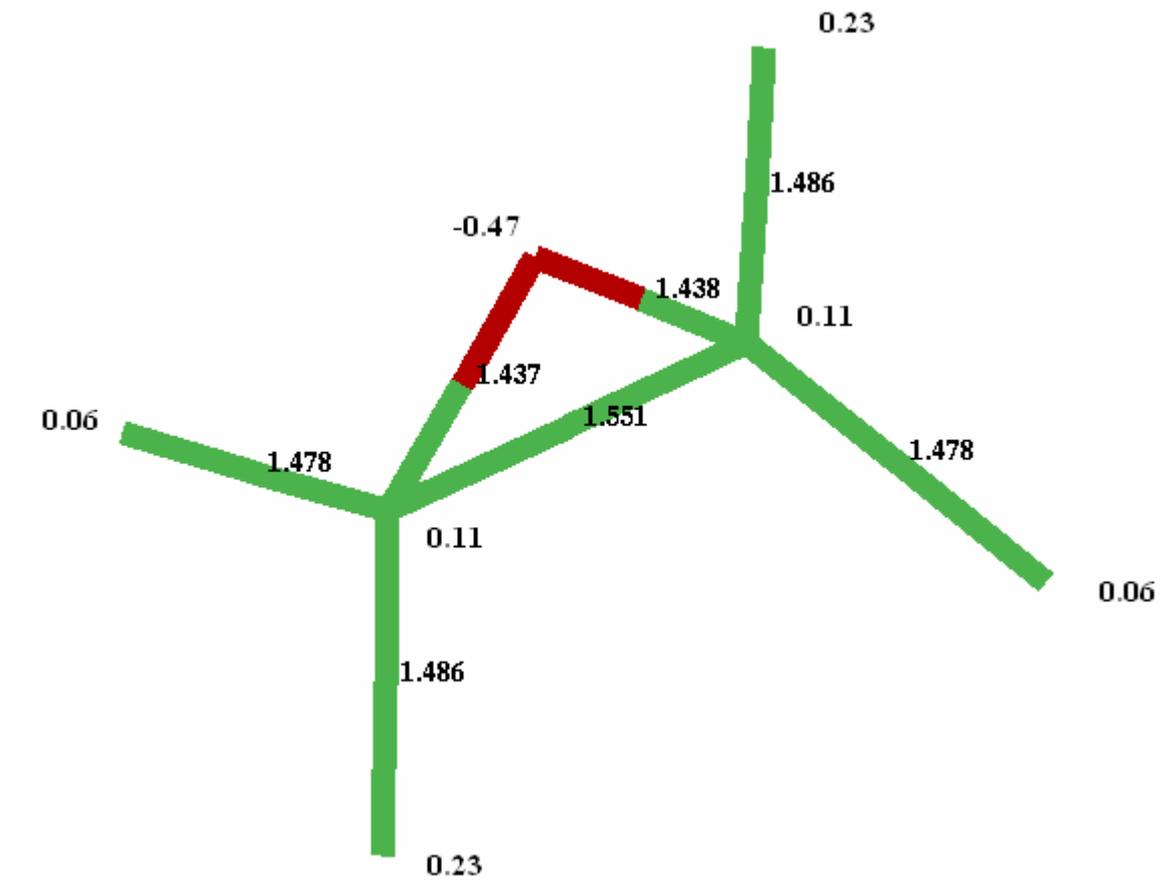


fig. 9 t3epo "esterno"

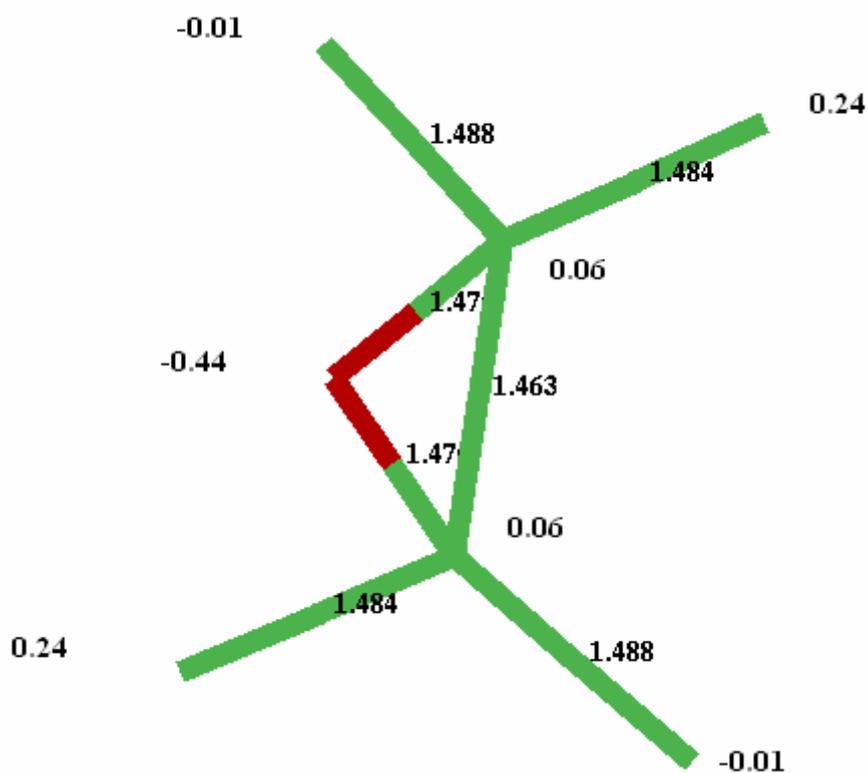


fig. 10 t3epo “interno”

Si è riscontrata inoltre un'anomalia nel valore dell'energia di reazione relativa alla formazione del perossil radicale del C60 con circa 25 Kcal/mol (mentre i valori per t3,G4 etc. sono negativi).

Si tratta presumibilmente di un minimo relativo ad elevata energia infatti da un confronto la geometria dell'addotto risulta differente da quella del perossil radicale del t3.( $dCO\ t3 > dCO\ C60$ )

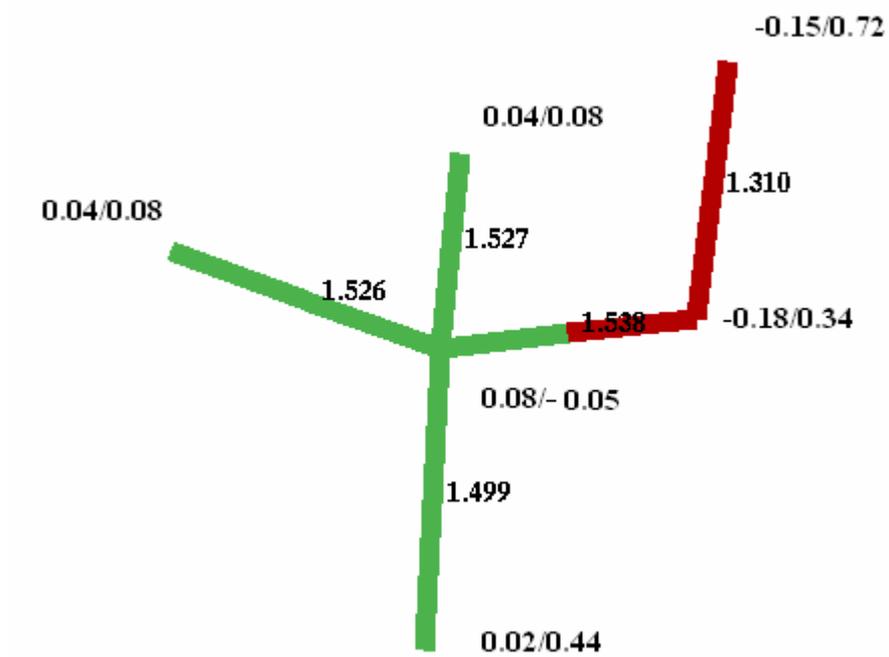


fig. 11 C60 perossil radicale

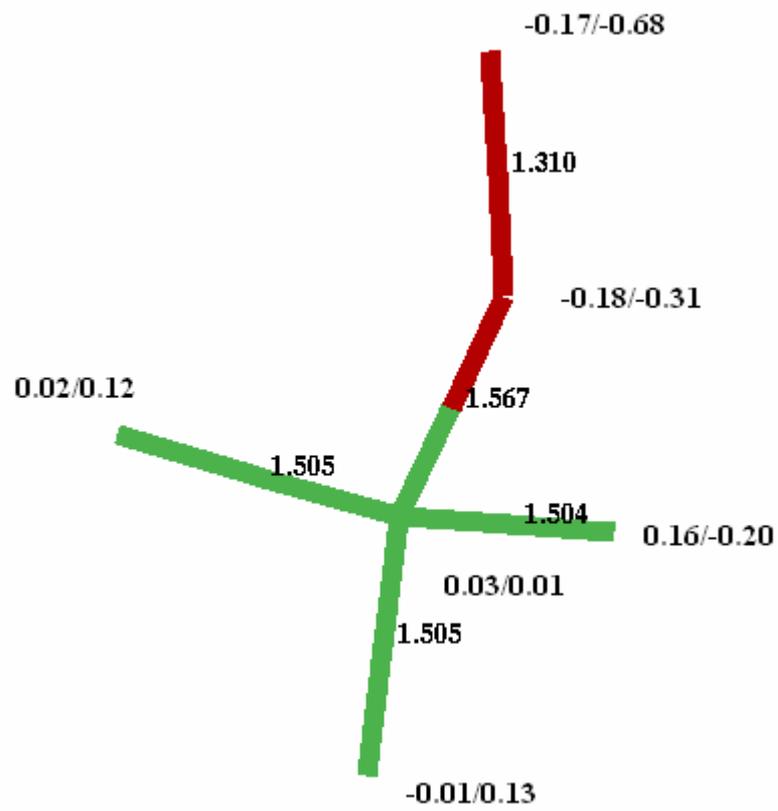


fig. 12 t3 perossil radicale

Si evince inoltre che l'energia di reazione per i composti trattati è pressoché indipendente dalla distribuzione di spin.

Si è inoltre valutata la possibile esistenza di stati di W.d.W relativi alla formazione di addotti con la molecola di O<sub>2</sub>.

Si è posta quindi la suddetta molecola ad una distanza di 3Å° sia per il C<sub>60</sub> che per il t<sub>3</sub>.

Si è trovata la presenza di due minimi la cui geometria è riportata nelle figure seguenti:

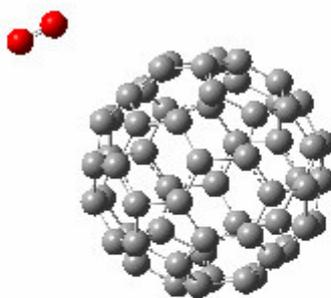


fig. 13 addotto C<sub>60</sub>-O<sub>2</sub>

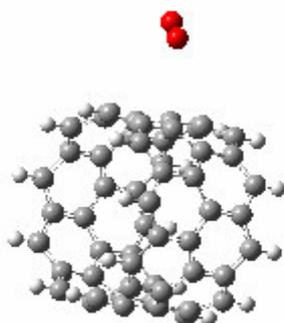


fig. 14 addotto t<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>

Tali stati corrispondono per il C60 ad una energia -0.5 Kcal/mol con una distanza C-O di 3.38 Å ed una distanza O-O di 1.21 Å.

Mentre per il t3 si ha una energia -15.2 Kcal/mol con una distanza C-O di 3.19 Å ed una distanza O-O di 1.21 Å.

Si è inoltre calcolata l'energia media di legame C-C e C-H sui policiclici aromatici, sul C60 e sulle famiglie di nanotubi in oggetto (le cui energie sono valutate con il metodo classico)

L'energia è stata valutata nel modo seguente

$$E_{atomizzazione} = E_{tot} - mE_C - nE_H = n_{C-C}\bar{E}_{C-C} + n_{C-H}\bar{E}_{C-H}$$

dove i termini partendo da sinistra corrispondono rispettivamente all'energia di atomizzazione,

di formazione del composto, il numero di atomi di C e la loro energia di "formazione", il numero di atomi di H e la loro energia di "formazione", il numero di legami C-C, l'energia media di legame C-C, il numero di legami C-H, l'energia media di legame C-H.

I composti in oggetto sono del tipo  $C_mH_n$

$$n_{C-H} = n \quad e \quad n_{C-C} = \frac{3(m-n) + 2n}{2} = \frac{3m-n}{2}$$

In quanto in tale tipologia di composti se un C è legato ad un H si lega con due ulteriori carboni mentre in caso contrario a causa dell'aromaticità è legato con tre ulteriori C come si evince dalla figura seguente:

fenantrene

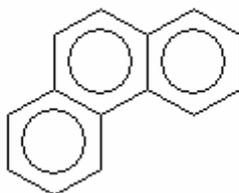


fig. 15 fenantracene

Il fattore 2 a denominatore serve per non contare i legami due volte.  
 I valori medi dell'energia a parte il C60 che è un caso banale, sono stati valutati mediante regressione lineare sulle varie famiglie di composti con l'ausilio del metodo dei minimi quadrati.  
 I risultati ottenuti sono i seguenti:

Famiglia di composti	$\bar{E}_{C-C}$ Kcal/mol	$\bar{E}_{C-H}$ Kcal/mol
Policiclici aromatici	-114.4	-115.0
C60	-108.4	/
nanotubi	-110.9	-111.0

tab. 8 energia di legame C-C e C-H Kcal/mol

Si conclude pertanto che tra le varie famiglie di composti per quanto riguarda l'energia media di legame non esistono differenze apprezzabili e pertanto la differente reattività non è imputabile a tale ragione.

### 5.3) Test del metodo di calcolo oniom su composti ad alta delocalizzazione elettronica.

Si è deciso quindi di concentrarsi sui fenoli (reazione con OH radicale) dei nanotubi trattando anche t0,t3a,t3z3,t2,t1 utilizzando però le tecniche oniom (oniom2) visto l'elevato numero di atomi di questi composti e al fine di valutare l'efficacia di tali tecniche su composti altamente delocalizzati.

Come sistema test di base si è utilizzato il G4 utilizzando come parte a "livello di calcolo alto"

un ipotetico pirene interno con l'addotto.

Si è analizzato per vari metodi di calcolo il G4-tod paragonandone geometria e energia di formazione con un'ottimizzazione standard dello stesso ottenuta senza l'uso del metodo oniom.

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella.

Basi	Energia Kcal/mol	days/geom.cicl.	D C-O A°	Commenti
B3LYP/6-31G(d)	11.60	0.96	1.49	
B3LYP/6-31G(d): b3lyp/STO-3g	10.92	0.17	1.48	
B3LYP/6-31G(d): pm3	16.23	N.C.	1.49	N.C.
B3LYP/6-31G(d):LSDA/STO-3g	4.73	N.C.	N.C.	Si stacca O2
B3LYP/6-31G(d):HF/STO-3g	24.53	N.C.	1.49	
B3LYP/6-31G(d):HF/3-21G	26.22	0.13	1.49	

tab. 9 Reazione di formazione di G4-tod, l'energia è in Kcal/mol (N.C.= non converge) sono è riportato inoltre il rapporto tempo di calcolo su cicli geometrici e la distanza di legame C-O.

L'analisi dei risultati consente di affermare che al fine di valutare l'energia di reazione in modo corretto non si può variare metodo di calcolo ma al più l'insieme base utilizzando per la parte a "livello basso" STO-3g.

Per quanto riguarda la distanza di legame C-O del triossil diradicale tutti i metodi testati risultano equivalenti.

Per quanto riguarda il G4-epo che è “bidentato” i risultati ottenuti con la tecnica oniom

B3LYP/6-31G(d): b3lyp/STO-3g non sono risultati buoni come da tabella seguente.

Basi	Energia	days/geom.cicl.	Chpro
B3LYP/6-31G(d): b3lyp/STO-3g	-51.2329	0.4	16
B3LYP/6-31G(d)	-23.9	0.17	16

tab. 10 Reazione di formazione di G4-epo.

Si nota inoltre che per l’epossido si ha una maggiore variazione della distribuzione di carica (relativa al G4) rispetto al triossil diradicale, come evidenziato dalle figure seguenti in scala cromatica di carica. Ciò potrebbe giustificare il “peggiore” risultato oniom.

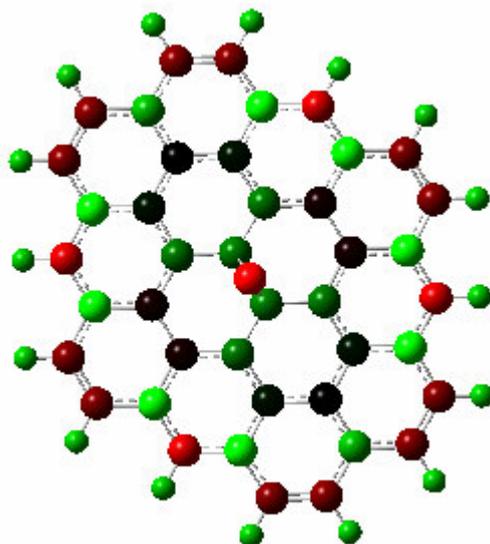


fig.16 G4-epo

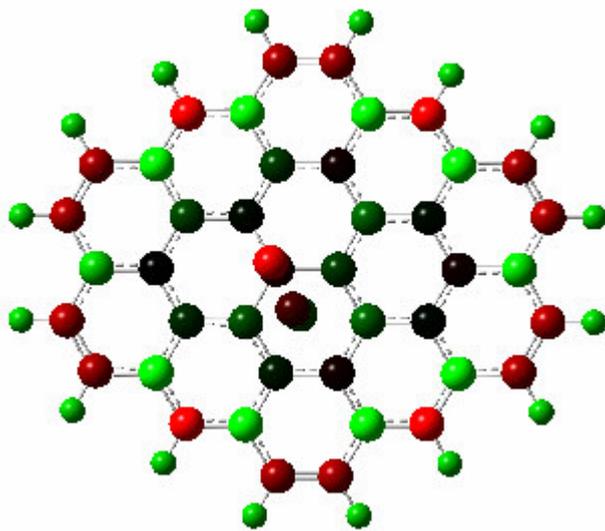


fig. 17 G4-tod

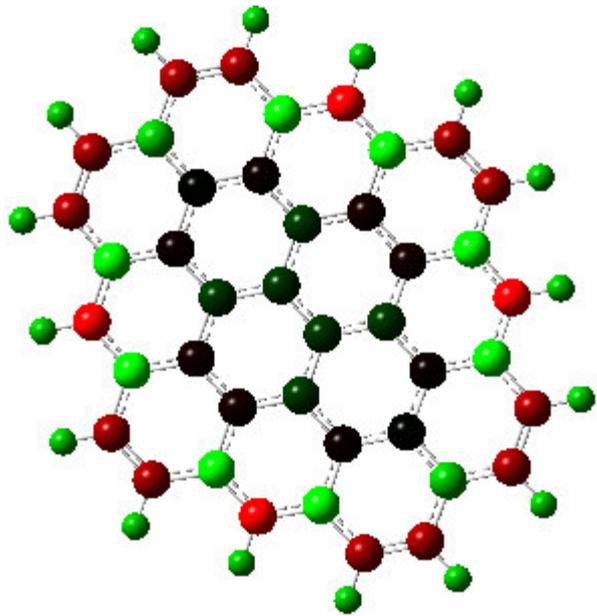


fig. 18 G4

Alla luce dei test preliminari ottenuti con la tecnica oniom 2 si analizzeranno i fenoli (reazione con OH radicale) dei nanotubi trattando anche t0,t3a,t3z3,t2,t1 (“monodentato”) con la tecnica: B3LYP/6-31G(d): b3lyp/STO-3g.

(che consente rispetto al calcolo standard una riduzione del tempo macchina di circa 1/6).

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle seguenti:

T0	Edef.	Eleg.	T0o	Edef.	Eleg.
-60.2	25.5	-85.6	-58.5		
T3a	Edef.	Eleg.	T3ao	Edef.	Eleg.
-43.9	13.3	-57.2	-47.8	5.5	-53.4
T3z3	Edef.	Eleg.	T3z3o	Edef.	Eleg.
-59.8	26.3	-86.1	-71.8	34.5	-106.2
T1o	Edef.	Eleg.	T2o	Edef.	Eleg.
-112.4	35.7	-148.2	-91.5	27.9	-119.5
T3	Edef.	Eleg.	T2go	Edef.	Eleg.
-72.3	27.6	-99.9	-69.1	33.2	-102.3
T1ao	Edef.	Eleg.	T2ao	Edef.	Eleg.
-8.5	165.0	-173.5	-15.5	29.9	-45.3
T1go	Edef.	Eleg.	T1-2o	Edef.	Eleg.
-110.0	32.4	-142.4	-103.5	35.9	-139.4
T1-2go	Edef.	Eleg.	T1-2ao	Edef.	Eleg.
-73.8			-10.7		

tab. 11 energia di formazione dei fenoli con substrato ad armchair (reazione con OH radicale Kcal/mol).

T3z3	Edef.	Eleg.	T3	Edef.	Eleg.
-59.8	26.3	-86.1	-72.3	27.6	-99.9
T3z4	Edef.	Eleg.			
-58.3					

tab. 12 energia di formazione dei fenoli con substrato a zig-zag (reazione con OH radicale Kcal/mol).

L'analisi dei risultati ottenuti consente di affermare che a parità di raggio di curvatura (3.53 Å t3 e t3z3, metallici) e di tipologia di nanotubo (zig-zag) l'energia di reazione dipende dal numero di celle unitarie (variazione dell'energia dello 17 % aggiungendo una cella unitaria con aumento del 33 % degli atomi di C). Si nota inoltre che l'energia di deformazione dipende poco dal numero di celle unitarie.

Anche in questo caso si nota una forte variazione della distribuzione cromatica di carica a seguito dall'attacco di OH radicale come evidenziato dalle fig. 19 e 20.

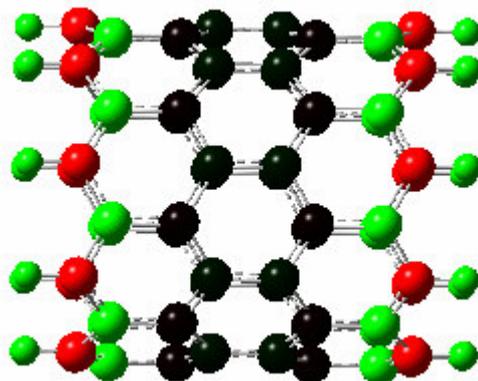


fig. 19 t3z3 (substrato)

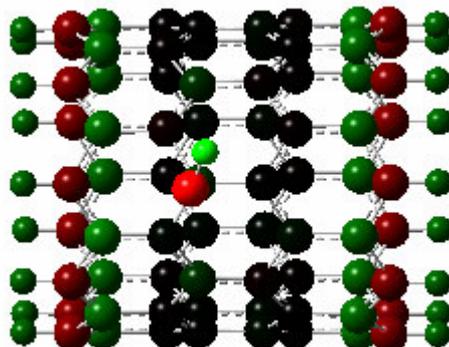


fig. 20 t3z3-OH

Se invece si passa da una struttura t3 ad una t3a da zig-zag a armchair con raggio di curvatura simile (3.53 contro 3.39 Å° riduzione del 4%

aumento degli atomi di C del 10% entrambi metallici), l'energia di formazione dei fenoli (reazione con OH radicale) passa da -72.3 a -47.8 Kcal/mol (variazione del 33 %).

Si nota inoltre che l'energia di deformazione subisce una variazione del 5% come evidenziato in Tab. 13.

T3	Edef.	Eleg.	T3a	Edef.	Eleg.
-72.3	27.6	-99.9	-43.9	13.3	-57.2

tab. 13 energia di formazione dei fenoli con substrato a zig-zag ed armchair per la stessa tipologia di nanotubo (reazione con OH radicale Kcal/mol).

Pertanto vi è una forte dipendenza dell'energia dal tipo di struttura del nanotubo in oggetto.

Si è valutato inoltre l'errore dovuto al calcolo oniom rispetto a quello classico per varie tipologie di nanotubi come illustrato in Tab. 14 :

T0	Edef.	Eleg.	T0o	Edef.	Eleg.
-60.2	25.5	-85.6	-58.5		
T3a	Edef.	Eleg.	T3ao	Edef.	Eleg.
-43.9	13.3	-57.2	-47.8	5.5	-53.4
T3z3	Edef.	Eleg.	T3z3o	Edef.	Eleg.
-59.8	26.3	-86.1	-71.8	34.5	-106.2

tab. 14 energia di formazione dei fenoli (reazione con OH radicale Kcal/mol) con substrato a zig-zag ed armchair calcolo non oniom e oniom (pedice o).

Si conclude che la tecnica oniom fornisce per le reazioni in oggetto (formazione di fenoli), una differente reattività rispetto al metodo di calcolo standard, la discrepanza aumenta all'aumentare del numero di atomi.

Il metodo oniom sui sistemi delocalizzati dà risultati al di fuori della "precisione chimica" (2 Kcal/mol), pertanto risulta in tali casi di tipo "semiquantitativo".

Si è quindi rappresentata graficamente l'energia di reazione del substrato con OH radicale in funzione del raggio di curvatura come riportato in fig. 21.

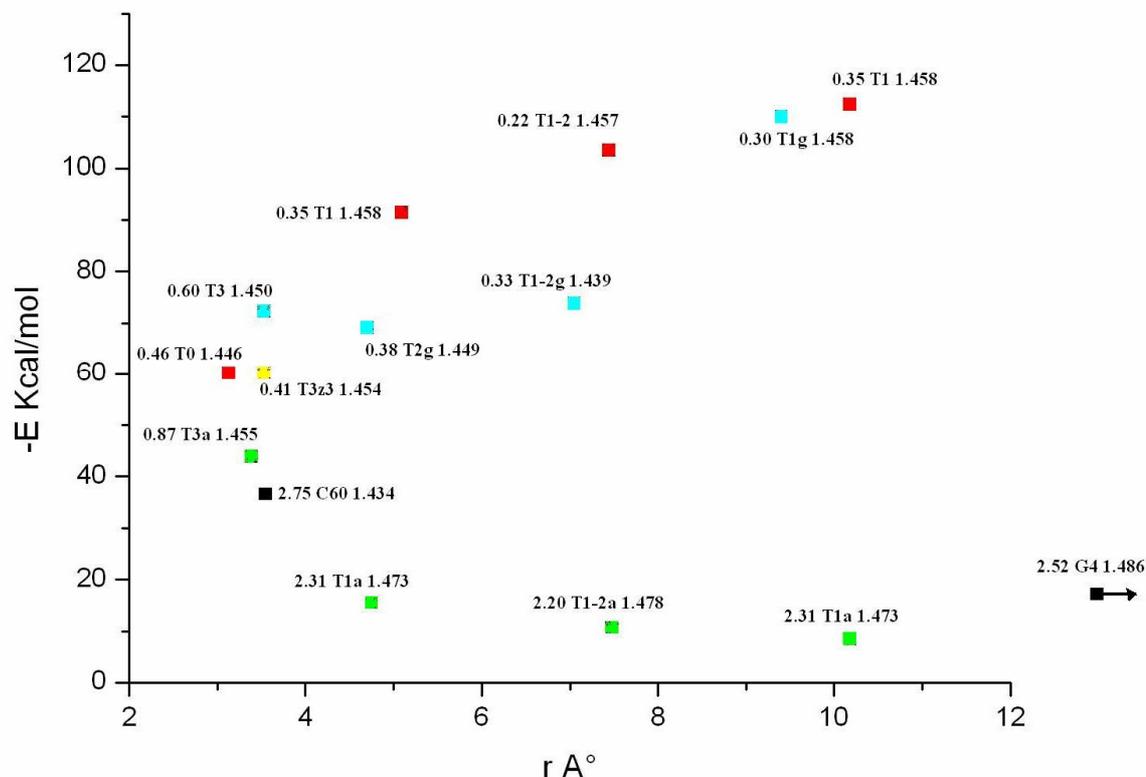


fig. 21 il grafico riporta gap (eV del substrato) nome del composto di C-O in Å e l'energia di reazione Kcal/mol per la reazione con OH radicale in funzione del raggio di curvatura. In colore nero è rappresentato il C60 e il grafene G4 planare (raggio di curvatura infinito). In colore verde sono rappresentati i nanotubi ad armchair (2 cinture di anelli benzenici) il cui substrato nel caso periodico è metallico.

In colore azzurro sono rappresentati i nanotubi a zig zag (2 cinture di anelli benzenici) il cui substrato nel caso periodico è un semiconduttore a basso gap (meV). In colore rosso sono rappresentati i nanotubi a zig-zag (2 cinture di anelli benzenici) il cui substrato nel caso periodico è un semiconduttore (gap dell'ordine dell' eV). In giallo è rappresentato il nanotubo a zig-zag t3-z3 (3 cinture di anelli benzenici) [14,15,16].

## **6) Studio DFT della reattività di nanotubi di carbonio e fullereni.**

### **6.1) introduzione**

I fullereni e i nanotubi sono molecole molto singolari : essi sono oggetto di un largo numero di lavori sperimentali [6]. La ragione della loro importanza è a) perché hanno proprietà potenziali che sono interessanti per le applicazioni b) la loro natura chimica e la loro struttura è molto ben definita rispetto all'insieme dei materiali carbonacei come la fuliggine il carbone e i poliareni [7]. Uno dei problemi che la chimica sintetica deve affrontare è la solubilizzazione dei nanotubi e dei fullereni [8]. La solubilizzazione è ottenuta mediante una funzionalizzazione di questi materiali, che se ossidati posseggono gruppi polari legati alle superfici grafeniche. Uno step necessario ma relativamente lento dell'ossidazione di molti materiali organici è l'attacco dello stabile idrossil radicale al sistema elettronico  $\Pi$  [9]. Lo step di reazione è sempre esoergonico e non possiede barriere energetiche. D'altro canto il profilo di energia libera, relativo alla traiettoria di minima energia, mostra un massimo: la teoria generalizzata dello stato di transizione [10] può così essere applicata. La fig. 1 mostra il profilo di energia per l'OH radicale legato a un piccolo cluster di nanotubo (8,0) composto di due " cinture " di anelli benzenici .

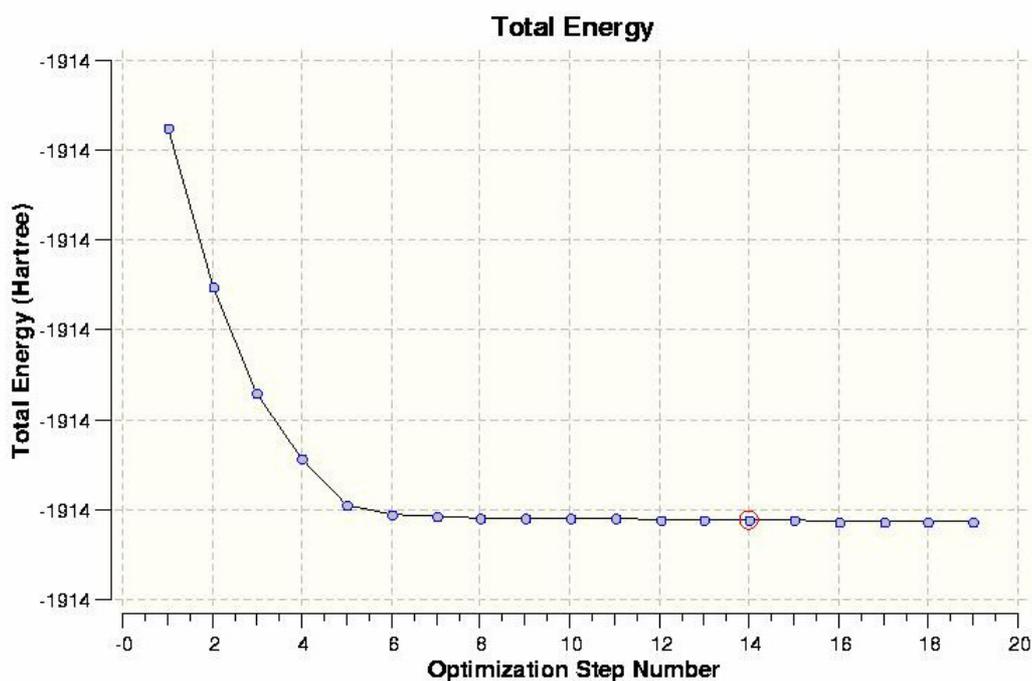
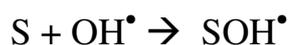


fig. 1 profilo di energia per l'OH radicale legato a un piccolo cluster di nanotubo (8,0) composto di due “ cinture “ di anelli benzenici in funzione del numero di step di ottimizzazione.

Esiste una grande correlazione tra l'energia di reazione DE e la barriera di energia libera . L'energia di reazione DE può anche essere utilizzata per ottenere informazioni sulla termodinamica e la cinetica dei processi di funzionalizzazione .

## 6.2) Metodi computazionali

Si analizzerà la seguente reazione:



dove S è un substrato, che può essere un nanotubo, un fullerene, una molecola poliaromatica o grafite, e  $SOH^{\bullet}$  è il complesso “intermedio”, un minimo della superficie di energia potenziale.

Si utilizzerà il metodo ibrido del Funzionale Densità B3LYP [11] con una divisione dell'insieme delle basi di valenza con funzione di polarizzazione d 6-31G(d) [12]. Questo modello computazionale è un ragionevole compromesso tra l'accuratezza e i costi computazionali quando applicato a grandi molecole [13]: ci si aspetta che siffatto metodo fornisca attendibili energie di reazione quando applicato. L'attacco è di tipo “ on top “: il carbonio centrale legato con OH subisce una piramidalizzazione della geometria a causa del passaggio da una ibridizzazione  $sp^2$  tri-coordinata ad una parziale tetra-coordinazione  $sp^3$  come mostrato in fig. 2 questa reazione non possiede barriera di reazione.

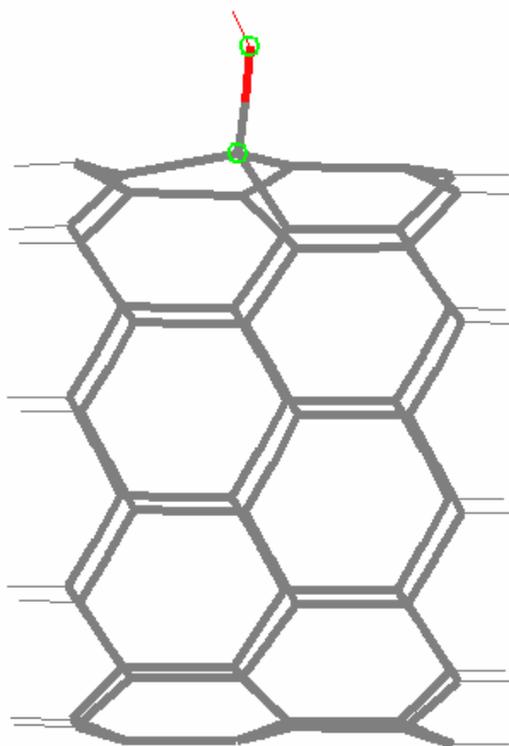


fig. 2 struttura “piramidalizzata di un cluster di nanotubo-OH (8,0), che è una tipica geometria per un centro di reazione  $SOH^\bullet$  . La lunghezza del legame OH bond è nel range 1.23-1.45 Å°.

Abbiamo effettuato il calcolo DFT B3LYP 6-31g(d) utilizzando il software Gaussian 03 [4] per i clusters e Crystal 03 [3] per i sistemi periodici .

La più importante specie ossidante nella troposfera è l'idrossil radicale ( $OH^\cdot$ ) . E' estremamente reattivo e capace di ossidare la maggior parte dei composti chimici della troposfera. L'idrossil radicale è quindi noto come “detergente dell'atmosfera“.

L' $OH^\cdot$  governa la chimica atmosferica durante il giorno, dal momento che la sua formazione dipende dalla radiazione solare . La reazione iniziale involve la rottura (fotolisi ) dell'ozono mediante la radiazione solare con lunghezza d'onda minore di 310 nm. L'atomo di ossigeno formato reagisce quindi con l'acqua formando  $OH^\cdot$  .

Questo meccanismo di reazione spiega il perché un piccolo quantitativo di ozono è essenziale nella troposfera . Altre sorgenti di OH sono:

la fotolisi dell'acido nitroso (  $HONO$  ) , perossido d'idrogeno (  $H_2O_2$  ) o perossi-metano (  $CH_3OOH$  ) , la reazione del monossido d'azoto (  $NO$  ) con idroperossi radicale ( $HO_2^\cdot$ ) o la reazione degli alcheni con l'ozono.

Solo pochi composti nella troposfera non reagiscono o reagiscono molto lentamente con l'idrossil radicale. Questi includono i clorofluorocarburi ( CFC ), l'ossido nitroso (  $N_2O$  ) e l'anidride carbonica (  $CO_2$  ) . Il tasso di ossidazione del metano (  $CH_4$  ) da OH radicale è molto lento, tra le 100 e le 1000 volte più lento degli altri composti organici. Questa è la ragione per la quale la concentrazione del metano nell'atmosfera può raggiungere circa 1.7 ppm, un valore significativamente più alto della concentrazione delle altre tracce organiche gassose presenti che generalmente sono al di sotto di 1ppb.

Abbiamo studiato nanotubi di carbonio (  $n,0$  ) a zig-zag e (  $n,n$  ) tipo armchair entrambi sia come cluster che come sistemi periodici, fullereni e cristalli di grafite con periodicità 2D.

Abbiamo studiato un ampio intervallo di energia di reazione dalle 10 alle 100 Kcal/mol.

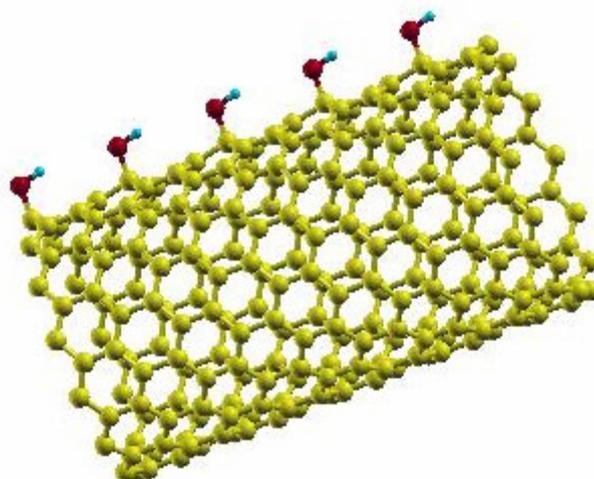


Fig. 3 struttura di un nanotubo periodico (9,0) che ha reagito con OH radicale. La distanza tra gli OH (periodico) è  $4.26 \text{ \AA}$  per i cluster tipo (n,0) and  $2.46 \text{ \AA}$  per (n,n) con energia di interazione tra gli OH di  $-1.2 \text{ Kcal/mol}$  per i nanotubi (n,0) and  $5.5 \text{ Kcal/mol}$  per i nanotubi .

### 6.3) Energia di reazione.

=E Kcal/mol	Substrate	subunities	-27.8 (11,11)	periodic
-72.3 (9,0)		2	-91.5 (13,0)	
-59.8 (9,0)		3	-26 (13,0)	periodic
-58.3 (9,0)		4	-103.5 (19,0)	
-37 (9,0)		periodic	-19.6 (19,0)	periodic
-36.5 (9,0)		periodic sc2	-8.5 (15,15)	
-29.4 (9,0)		periodic sc3	-23 (15,15)	periodic
-43.9 (8,0)		2	-78.3 (18,0)	
-28.9 (8,0)		3	-25.7 (18,0)	periodic
-28.9 (8,0)		4	-69.1 (12,0)	
-49.9 (8,0)		periodic	-31.1 (12,0)	periodic
-36.3 (8,0)		periodic sc2	-112.4 (26,0)	
-26 (8,0)		periodic sc3	-13.8 (26,0)	periodic
-43.9 (5,5)		2	-110 (24,0)	
-28.9 (5,5)		3	-24.8 (24,0)	periodic
-28.9 (5,5)		4	-36.6 C60	
-49.9 (5,5)		periodic	-87 C20	
-36.3 (5,5)		periodic sc2	-62.5 C30	
-26 (5,5)		periodic sc3	-6 C36	
-16.6 (7,7)		2	-38.3 C50	
-25.4 (7,7)		3	-71.8 (10,0)	2
-18.9 (7,7)		4	-20.9 (6,6)	2
-44.8 (7,7)		periodic	-80.9 (11,0)	2
-10.7 (11,11)		2	-75.6 (14,0)	2
-22.5 (11,11)		3	-90.4 (15,0)	2

tab. 1 energia di reazione con  $OH^\cdot$  per diverse tipologie di substrati di nanotubi di carbonio, sia cluster che periodici.

Si è fittata l'energia di reazione, per il calcolo periodico:

$$\Delta E = E([SOH]^\cdot) - E(S) - E(OH^\cdot)$$

in funzione di  $1/n$  componente del vettore chirale  $(n,n)$  or  $(n,0)$  che definisce i nostri nanotubi come riportato in fig. 4.

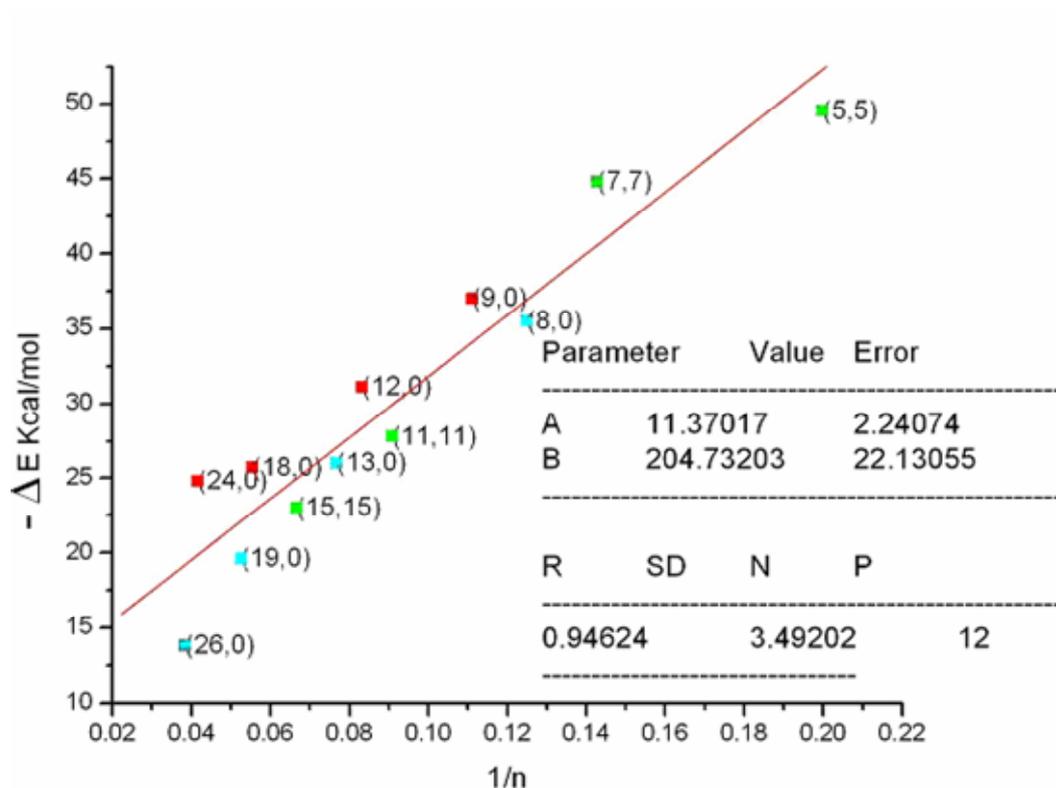


Fig. 4 Energia di reazione di  $OH$  con i nanotubi periodici tipo  $(n,n)$  ed  $(n,0)$  in funzione di  $1/n$ . I nanotubi tipo  $(3n,0)$ , in rosso, sono di a “zig-zag” e sono semiconduttori a basso gap (meV). I nanotubi tipo  $(n,n)$ , in verde, sono ad “armchair” e sono metallici. I nanotubi  $(n,0)$  n non multiplo di 3, in azzurro sono semiconduttori [14,15,16].

L'equazione "fittata" è :  $-\Delta E = A + \frac{B}{n}$  con una correlazione di circa il 95% e  $B > 0$ , dove  $4n$  è il numero di atomi di carbonio per cella elementare.

Essendo  $n$  proporzionale al raggio dei nanotubi:

$$\text{nanotubi } (n,0) \quad r = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} n a_{c-c}, \quad (n,n) \quad r = \frac{3}{2\pi} n a_{c-c} \quad [14,15,16] \text{ con}$$

$a_{c-c} = 1.44 \text{ \AA}$  distanza C-C segue che:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} (-\Delta E) \cong \lim_{n \rightarrow \infty} A + \frac{B}{n} = A \text{ quindi l'energia per un}$$

sistema planare periodico 2D risulta  $A = 11.2 \text{ Kcal/mol}$  che è in buon accordo con il grafene planare 2D P33 ( $15.2 \text{ Kcal/mol}$ ).

#### 6.4) Hardness, softness e funzione di Fukui.

E' noto che [17] le funzioni hardness e softness di Fukui sono potenti strumenti per prevedere il sito di reattività di una molecola .

Questi descrittori di reattività provengono dalla teoria DFT .

L'hardness e la softness globale rappresentano la reattività globale di una molecola e d'altro canto la funzione di Fukui definisce la reattività di un atomo in una molecola come proprietà locale .

La funzione di Fukui e la softness locale che sono direttamente correlate si adattano a descrivere la reattività di differenti substrati . La teoria HSAB di Pearson suggerisce che l'interazione acido base hard-hard e soft-soft sono favorite nei confronti della hard-soft .

E' noto che le interazioni soft-soft sono favorite nei siti dove la funzione di Fukui ha un massimo "controllo di frontiera", d'altro canto

le interazioni hard-hard sono favorite nei siti dove la funzione di Fukui ha un minimo “ controllo di carica “.

La funzione di Fukui [17,18,19] è definita come la derivata della densità elettronica rispetto al numero di elettroni a potenziale esterno costante ( nuclei fissi ).

$$f_i = \left( \frac{\partial n_i}{\partial N} \right)_{\mathbf{v}(\underline{r})}$$

La “global l’hardness” [17,18,19] è definite come ½ della derivata seconda dell’energia in funzione del numero di elettroni a potenziale esterno costante che è la derivata del potenziale chimico in funzione del numero di elettroni:

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\mathbf{v}(\underline{r})} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu(\underline{r})}{\partial N} \right)_{\mathbf{v}(\underline{r})}$$

global softness è definite come:

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\mathbf{v}(\underline{r})}$$

Similmente la local softness è definite come:

$$s(\underline{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial \mu} \right)_{\mathbf{v}(\underline{r})} = \left( \frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial N} \right)_{\mathbf{v}(\underline{r})} \cdot \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\mathbf{v}(\underline{r})} = f(\underline{r}) \cdot S$$

Nel caso di nanotubi periodi è necessario calcolare le derivate parziali per un “ sistema infinito “, ricordando che i parametri di output di Crystal 03 sono relativi alla cella elementare , ad esempio l’energia di reazione  $E_c$  e il numero di elettroni  $N_c$ .

Se per ad esempio vogliamo calcolare il potenziale chimico per un sistema uni dimensionale otteniamo:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(\underline{r})} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial(n \cdot E_c)}{\partial(n \cdot N_c)} \right)_{V(\underline{r})} = \left( \frac{\partial(E_c)}{\partial(N_c)} \right)_{V(\underline{r})}$$

Con n numero di celle elementari .

Abbiamo quindi che il potenziale chimico per i sistemi periodici è uguale a quello calcolato nella cella elementare, o meglio le derivate parziali per le grandezze estensive sono uguali a quelle calcolate nella cella elementare .

Nei prossimi calcoli utilizzeremo questi risultati omettendo il pedice c.

Si calcola ora la funzione condensata di Fukui ottenuta integrando la funzione di Fukui sul volume atomico dell’ atomo considerato, ad esempio il numero i-esimo [17]

$$f_i = \iiint_{V_i} f(\underline{r}) d^3 \underline{r} = \iiint_{V_i} \left( \frac{\partial \rho(\underline{r})}{\partial N} \right)_{V(\underline{r})} d^3 \underline{r} = \left( \frac{\partial \iiint \rho(\underline{r}) d^3 \underline{r}}{\partial N} \right)_{V(\underline{r})} = \left( \frac{\partial n_i}{\partial N} \right)_{V(\underline{r})}$$

Abbiamo che la funzione condensata di Fukui per l'atomo  $i$  è uguale alla derivata della carica dell'atomo considerato rispetto alla carica molecolare totale .

### 6.5) Funzione di Fukui per substrati “simmetrici”.

La funzione condensata di Fukui per il substrato di nanotubi di carbonio è ottenuta considerando la carica dell'atomo  $i$ -esimo “ estensiva “ per la cella contenente lo stesso atomo periodicamente ripetuta.

Se la carica elementare della cella cresce di  $dN$  , essendo tutti gli atomi equivalenti per simmetria , e sapendo che il numero di atomi per cella elementare per i nanotubi di carbonio  $(n,n)$  e  $(n,0)$  è  $4n$  segue che:

$$dn_i = \frac{dN}{4n}$$

da cui:

$$f_i = \left( \frac{\partial n_i}{\partial N} \right)_{V(\underline{r})} = \frac{1}{4n}$$

Considerando la reazione dei nanotubi periodici di carbonio con OH radicale si ha che la reattività è proporzionale alla funzione di Fukui e abbiamo una interazione soft-soft (facile polarizzabilità, bassa densità di carica,  $B > 0$ ):

$$-\Delta E \cong A + \frac{B}{n} = -E_{\text{periodico-piano}} + k \cdot f_i = A + \frac{k}{4n}$$

$B < 0$  implicherebbe una interazione hard-hard interaction (bassa polarizzabilità, alta densità di carica) [17,18,19].

### 6.6) Local softness per substrati “simmetrici”.

Si effettua una dettagliata analisi delle differenti famiglie di nanotubi periodici utilizzando la local softness condensata per l'atomo  $i$ -esimo:

$$s_i = \iiint_{V_i} s(\underline{r}) d^3 \underline{r} = \iiint_{V_i} f(\underline{r}) \cdot S d^3 \underline{r} = S \iiint_{V_i} f(\underline{r}) d^3 \underline{r} = S \cdot f_i$$

Per i nanotubi periodici si ottiene:

$$s_i = S \cdot f_i = S \cdot \frac{1}{4n}$$

La softness globale  $S$  è uguale a:

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\nu(\underline{r})} = \frac{1}{\left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\nu(\underline{r})}}$$

segue:

$$s_i = \frac{1}{4n \cdot \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\nu(\underline{r})}}$$

Si calcola la derivata seconda dell'energia in funzione del numero di elettroni usando l'approssimazione alle differenze finite:

$f(x)$  può essere sviluppata in serie di Taylor in un intorno di  $x$ :

$$f(x+h) = f(x) + h \cdot f'(x) + \frac{h^2}{2} \cdot f''(x) + O(2)$$

$$f(x-h) = f(x) - h \cdot f'(x) + \frac{h^2}{2} \cdot f''(x) + O(2)$$

Addizionando le due equazioni segue:

$$f''(x) = \frac{f(x+h) + f(x-h) - 2f(x)}{h^2} + O(2)$$

Ponendo  $h=1$  segue che la derivata seconda dell'energia in funzione del numero di elettroni è:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} &= E(N+1) + E(N-1) - 2E(N) + O(2) = \\ &= (E(N+1) - E(N)) + (E(N-1) - E(N)) + O(2) = \end{aligned}$$

Il teorema di Koopmans afferma che rimuovendo un elettrone da un orbitale non c'è variazione nell'orbitale molecolare OM.

Nell'approssimazione degli OM congelati l'energia di ionizzazione è:

$I = E(N-1) - E(N)$  e l'affinità elettronica:  $A = E(N) - E(N+1)$  segue:

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = I - A + O(2)$$

In accordo con il teorema di Koopmans [20] che l'energia di ionizzazione è l'energia dell'orbitale HOMO con il segno cambiato.

In molecole con spin accoppiati (come i substrati di nanotubi) l'affinità elettronica è l'energia dell'orbitale LUMO con il segno cambiato.

Segue:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} = I - A + O(2) = E_{LUMO} - E_{HOMO} + O(2) = E_{gap} + O(2)$$

Sostituendo nell'espressione della local softness otteniamo:

$$s_i = \frac{1}{4n \cdot \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)}} = \frac{1}{4n \cdot (E_{gap} + O(2))} \cong \frac{1}{4n \cdot E_{gap}}$$

Dove nell'ultima espressione si sono trascurati i termini di ordine superiore al secondo ( $O(2)$ ).

Passando dal sistema molecolare a quello periodico (nanotubi da cluster a periodici) gli OM divengono bande così utilizziamo il gap per i nanotubi periodici. Se ad esempio consideriamo il cluster di nanotubo (9,0) saturato ai bordi con atomi di H l'energia del gap in funzione del numero di subunità è il seguente riportato in tab. 2.

Numero di subunità	E <sub>gap</sub> eV
2	0.60
3	0.41
4	0.30
∞	0.30

tab. 2 E<sub>gap</sub> in funzione del numero di subunità per il nanotubo (9,0).

Si ottiene quindi per la local softness:

$$s_i \cong \frac{1}{4n \cdot E_{gap}}$$

### 6.7) Analisi della reattività per i nanotubi periodici.

E' possibile utilizzando la local softness, separare i nanotubi periodici in tre famiglie di reattività riportate in fig. 5, 6, 10:

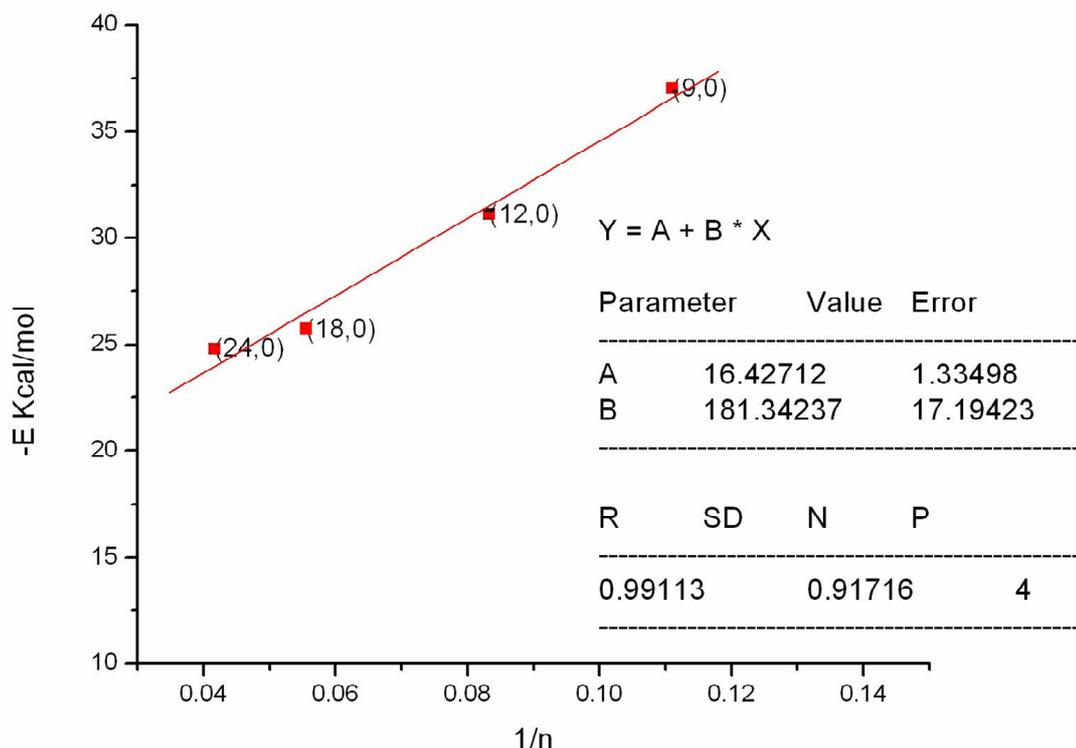


fig. 5 energia di reazione di  $OH^\cdot$  con i nanotubi periodici  $(3n,0)$ , semiconduttori a basso gap (meV) [14,15,16].

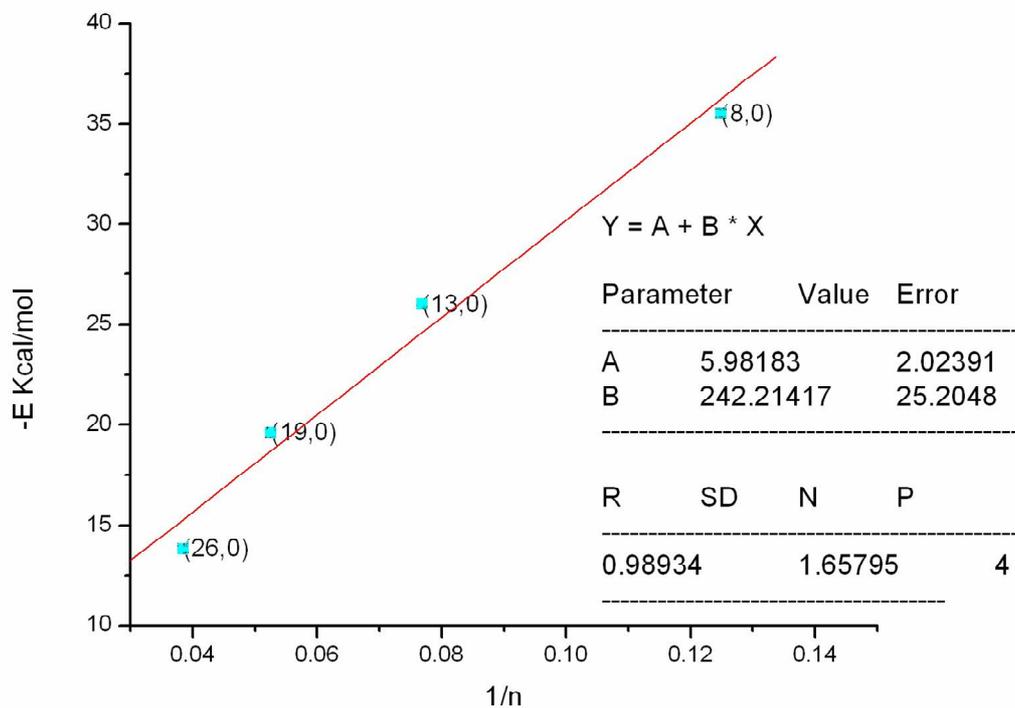


fig. 6 energia di reazione di  $OH^\cdot$  con i nanotubi periodici (n,0), semiconduttori [14,15,16].

E' possibile comprendere la suddivisione in due differenti subfamiglie di nanotubi (3n,0) semiconduttori a basso gap [14,15,16], in rosso, fig. 5 (0.30 eV for (9,0) con più elevata local softness a n costante).

Paragonati con la subfamiglia azzurra (n,0) in fig. 6, nanotubi con n non multiplo di 3, con gap più elevato [14,15,16] 1.27 eV for (8,0).

Per il substrato (8,0) la local softness è 0.02 1/eV d'altro canto per (9,0) è 0.09 1/eV .

E' mostrato il diagramma delle bande e il gap, per i substrati (9,0) e (8,0) rispettivamente in fig. 7 e 8 calcolati con Crystal 03 [3]:

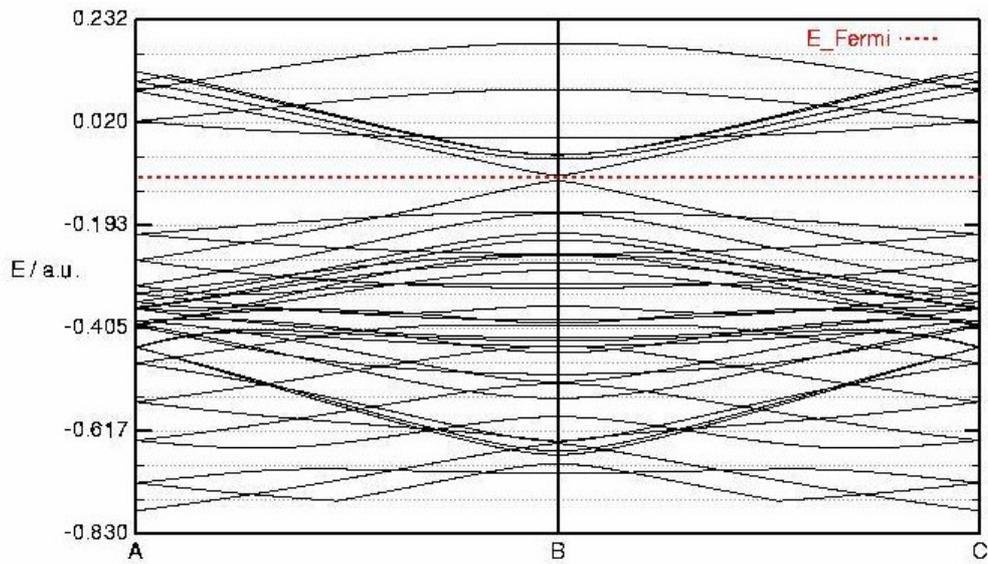


fig. 7 diagramma delle bande per il substrato (9,0), nanotubo semiconduttore a basso gap 0.30 eV.

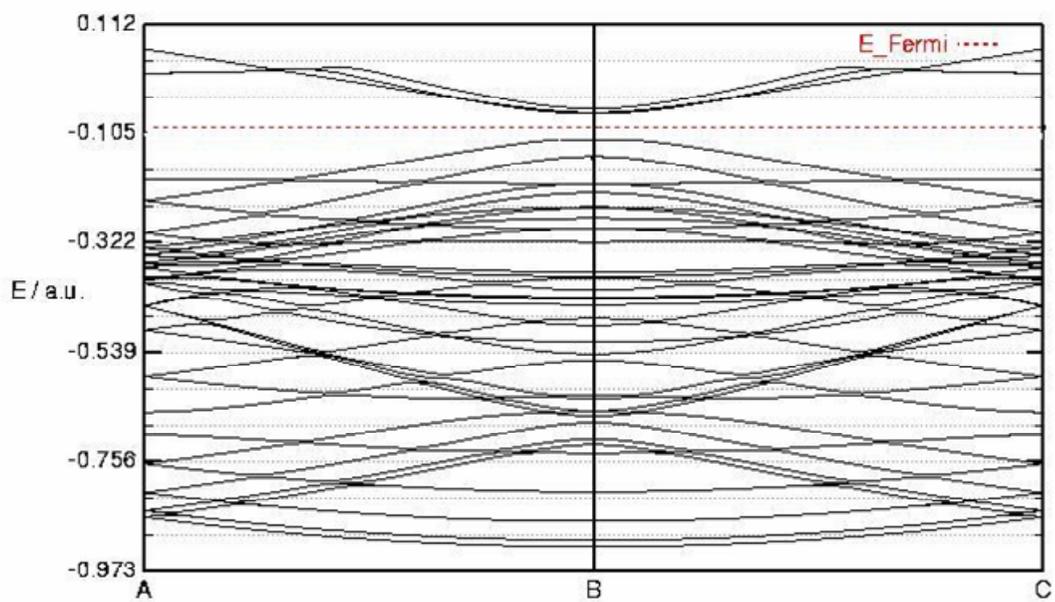


fig. 8 diagramma delle bande per il substrato (8,0), nanotubo semiconduttore a gap 1.27 eV.

Per entrambe le sub-famiglie abbiamo una correlazione di circa il 99% cosicché la separazione delle famiglie mediante il gap dà ottimi risultati. Per la famiglia ( 3n,0 ) se il raggio tende ad infinito abbiamo un'energia di reazione di 16.4 +- 1.3 Kcal/mol che è in perfetto accordo con il sistema periodico planare del grafene P33 2D ( 15.2 Kcal/mol il quale possiede un basso gap ).

### 6.8) Local softness per sistemi a gap nullo.

La formula della softness locale utilizzata prima non è corretta per i nanotubi ( n,n ) che sono metallici ( zero gap [14,15,16] perché diverge così non possiamo trascurare i termini O(2) così in questo caso

abbiamo:

$$s_i = \frac{1}{4n \cdot O(2)}$$

La letteratura [14,15,16] è in accordo con il calcolo delle bande eseguito ad esempio il nanotubo periodico (7,7) è metallico come evidenziato in fig. 9:

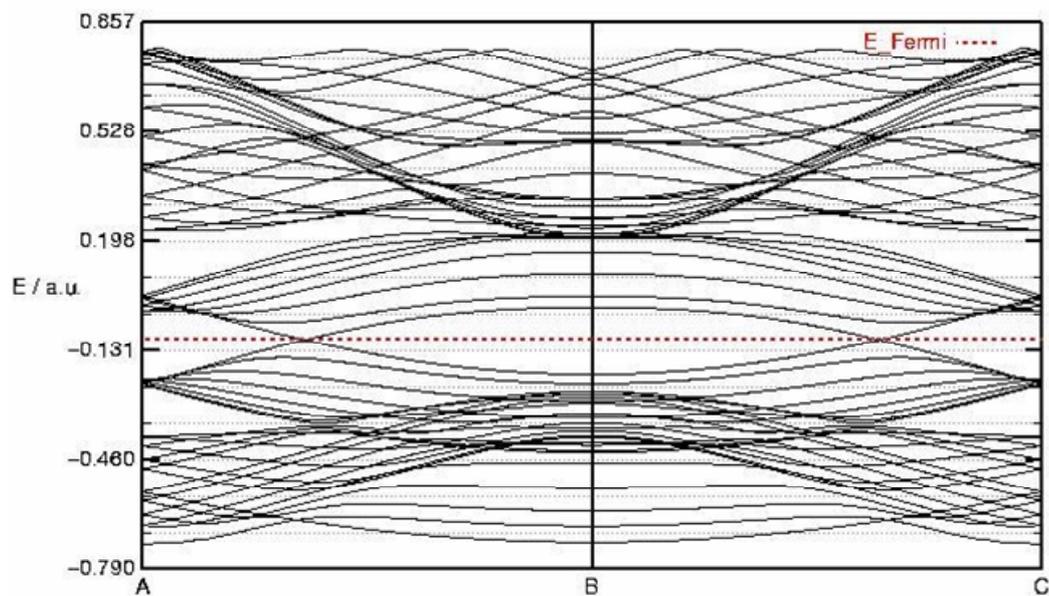


fig. 9 diagramma delle bande per il nanotubo periodico (7,7) metallico.

Si è calcolata la global softness per un sistema a gap nullo [19] il numero N di elettroni è dato da:

$$N = \int \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{1 + e^{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{KT}}}$$

Dove  $g(\varepsilon)$  è la densità degli stati (DOS).

In condizioni adiabatiche T=0K segue:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon$$

essendo:

$$S = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\underline{v}(\underline{r})} = \left( \frac{\partial N}{\partial \varepsilon_F} \right)_{\underline{v}(\underline{r})}$$

segue:

$$S = \left( \frac{\partial \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon}{\partial \varepsilon_F} \right)_{\underline{v}(\underline{r})} = g(\varepsilon_F) + \int_0^{\varepsilon_F} \frac{dg(\varepsilon)}{d\varepsilon_F} d\varepsilon$$

Trascurando l'ultimo termine che non può essere omissso per sistemi di piccole dimensioni [19]( i nanotubi periodici sono un sistema di infiniti atomi) segue:

$$S \cong g(\varepsilon_F)$$

Ricordando che per i nanotubi periodici:

$$s_i = S \cdot f_i = S \cdot \frac{1}{4n}$$

segue:

$$s_i \cong \frac{g(\mathcal{E}_F)}{4n} \cong \frac{1}{4n \cdot O(2)}$$

Questa espressione è valida per i nanotubi (n,n) metallici, segue:

$$g(\mathcal{E}_F) \cong \frac{1}{O(2)}$$

Questo termine è molto importante nell'espressione della softness locale paragonato a  $1/E_{gap}$  e causa la maggior distorsione dall'andamento lineare.

Abbiamo che la regressione lineare per la famiglia (n,n) riportata in fig. 10 è :

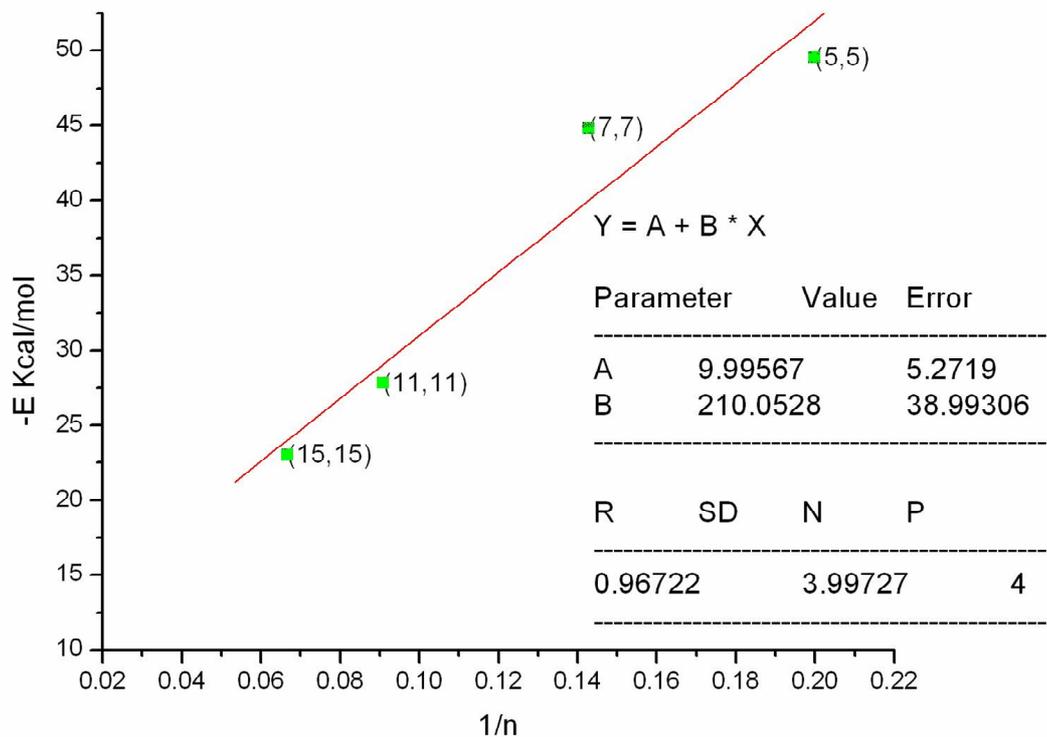


fig. 10 energia di reazione di  $OH\cdot$  con i nanotubi periodici (n,n), metallici [14,15,16].

abbiamo una buona correlazione circa il 97% un po' peggiore paragonato agli (n,0) perché il termine densità degli stati all'energia di Fermi ha un valore più grande rispetto a  $1/E_{gap}$  per gli (n,0).

Abbiamo anche calcolato  $1/gap$  per (9,0) 3.33 1/eV, (8,0) 0.79 1/eV e  $g(E_f)$  per (5,5) 15.29 1/eV e per (7,7) 19.99 1/eV.

Ne segue che questi valori per i nanotubi (n,n) hanno un maggior peso paragonato all'espressione della local softness per gli (n,0) i cui valori sono riportati in tab. 3:

Local softness 1/eV	Nanotubi periodici
0.09	(9,0)
0.02	(8,0)
0.76	(5,5)
0.71	(7,7)

tab. 3 si osserva che la variazione della local softness tra le famiglie (5,5) e (7,7) è della stessa entità che tra le famiglie (9,0) e (8,0).

### 6.9) Analisi della reattività per cluster di nanotubi.

Si è analizzata la reattività con OH radicale di cluster di nanotubi composti da due subunità (due “cinture” di anelli benzenici) i legami pendenti ai bordi sono saturati con atomi di H come illustrato in fig. 11.

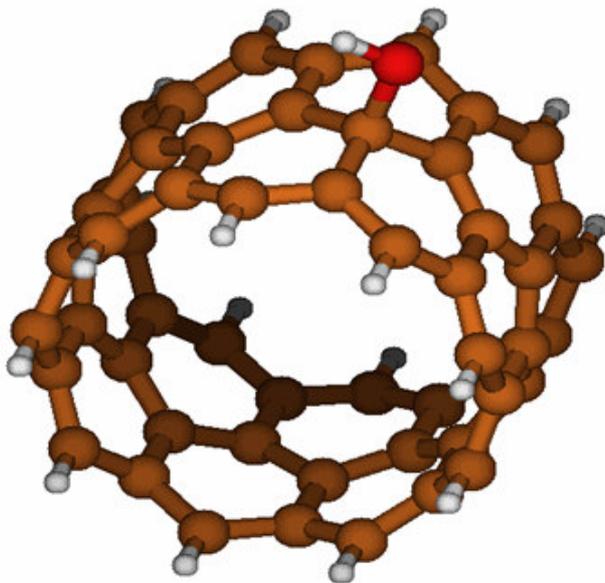


fig. 11 cluster di nanotubo (due subunità) saturato con H legato ad OH radicale.

### 6.10) Approssimazione del cluster di nanotubi ad un substrato simmetrico.

Si è riportato su di un grafico l'energia di reazione dei cluster di nanotubi con OH radicale in funzione di  $1/N_c$  (funzione di Fukui calcolata nell'ipotesi di simmetria del cluster, atomi equivalenti) dove  $N_c$  è il numero di atomi di carbonio del cluster:

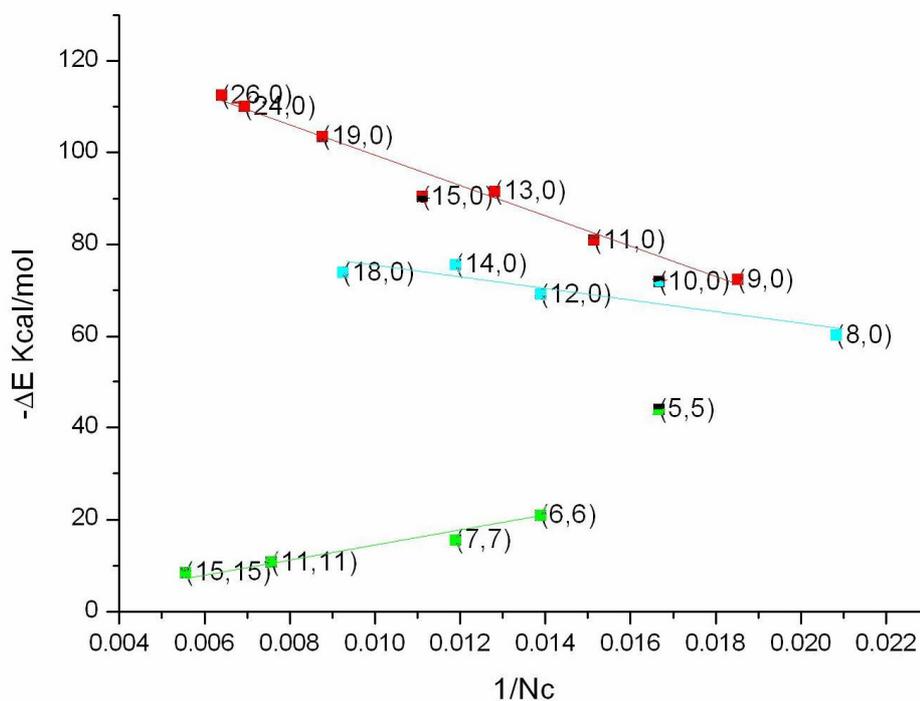


fig. 12 energia di reazione di  $OH\cdot$  con i cluster di nanotubi in funzione dell'inverso del numero di atomi di carbonio del cluster.

Si ottengono tre famiglie riportate in fig. 13,14,15:

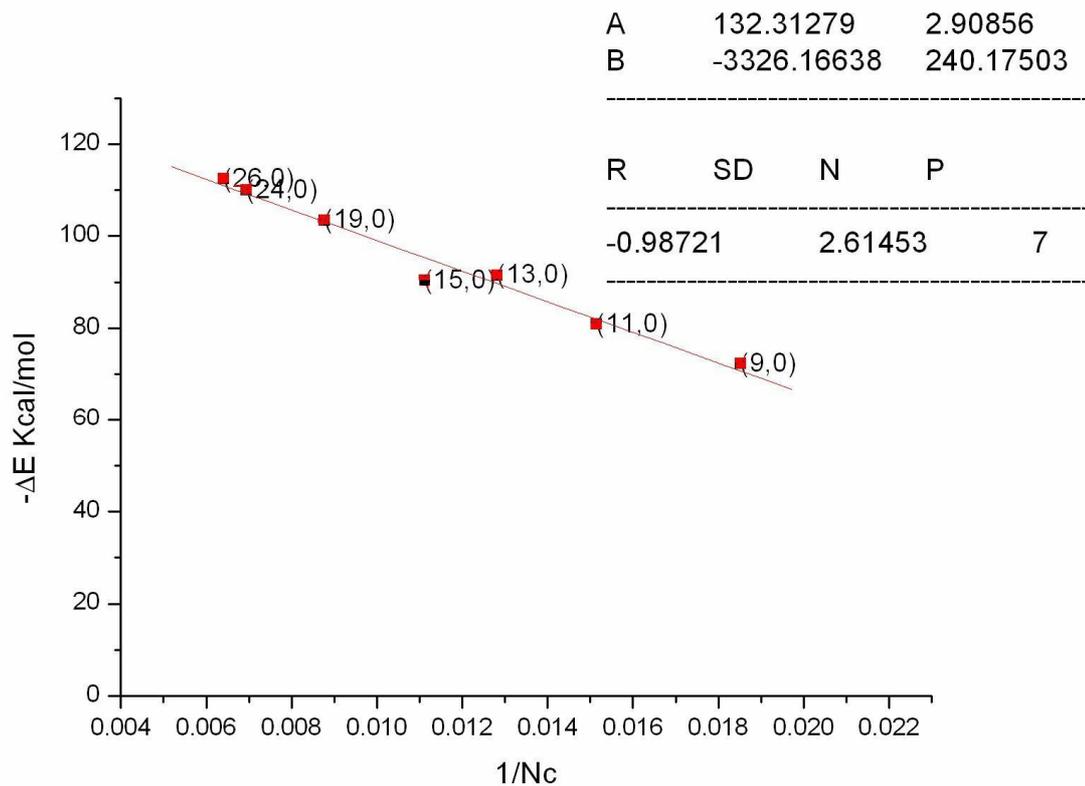


fig. 13 energia di reazione di  $OH^\cdot$  con i cluster di nanotubi in funzione dell'inverso del numero di atomi di carbonio del cluster (famiglia rossa).

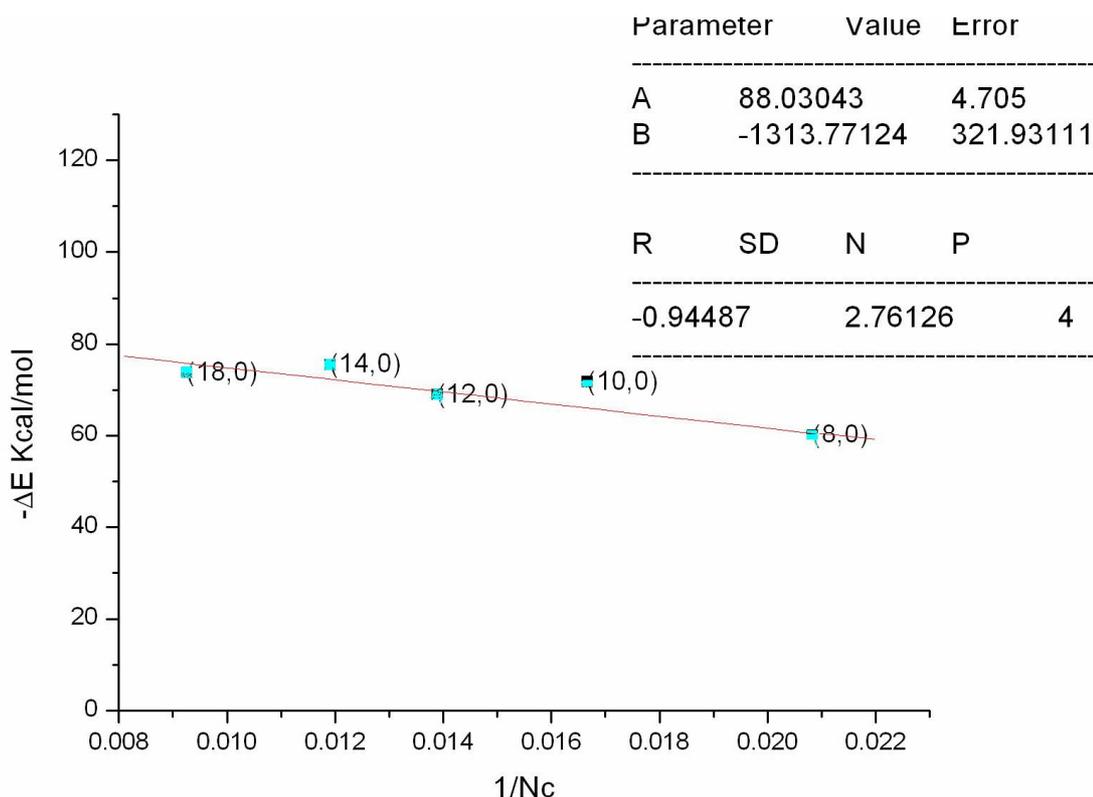


fig. 14 energia di reazione di  $OH\cdot$  con i cluster di nanotubi in funzione dell'inverso del numero di atomi di carbonio del cluster (famiglia azzurra).

Le famiglie riportate in fig. 13 ,14 fittano linearmente la relazione:

$$-\Delta E = A + \frac{B}{Nc} \quad \text{con } B < 0 .$$

Nell'ipotesi di un substrato simmetrico  $1/Nc$  è la funzione di Fukui.

Per le famiglie "rossa" e "azzurra" l'ipotesi di simmetria è sufficientemente corretta e vi è ottima correlazione (R) per queste due famiglie tra l'energia di reazione e la funzione di Fukui dove  $Nc$  è il numero di atomi di carbonio del cluster (n,m) con formula bruta:

$C_{6(n+m)}H_{2(n+m)}$  come evidenziato dalle fig. 13 e 14.

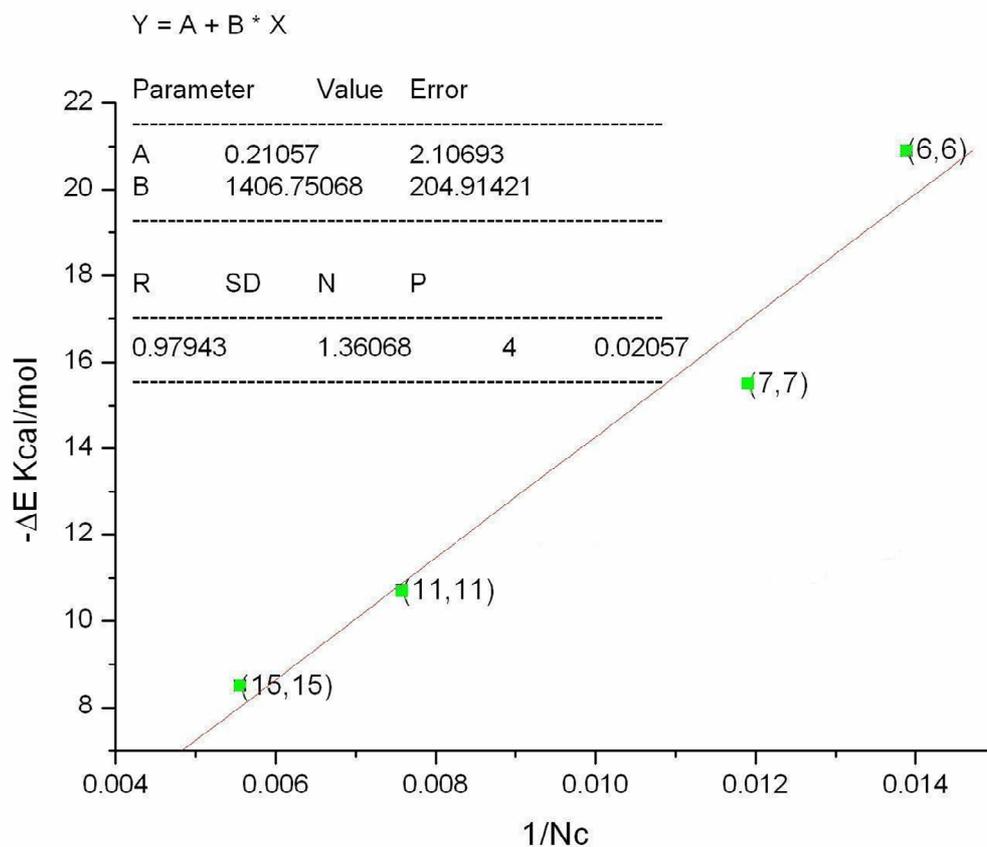


fig. 15 energia di reazione di  $OH^\cdot$  con i cluster di nanotubi in funzione dell'inverso del numero di atomi di carbonio del cluster (famiglia verde).

La famiglia "verde" (fig. 15) fitta linearmente con la Funzione di Fukui  $1/N_c$  ed è composta da cluster di nanotubi ad armchair (n,n). Il trend è lo stesso dei nanotubi periodici  $B > 0$ .

### 6.11) Carica di Mulliken per i cluster di nanotubi.

Si è investigato il perché nelle prime due famiglie di cluster (n,0) di nanotubi di carbonio (fig. 13, 14) si ha  $B < 0$  nella regressione lineare mentre in fig. 15, cluster (n,n) e nei substrati periodici si abbia  $B > 0$ .

Si è comparata la geometria dei cluster (n,0) and (n,n), si nota che mentre il rapporto degli atomi C/H=3 è lo stesso, la distanza dei quattro più vicini atomi di H carbonio reattivo del substrato sono differenti.

3.44, 3.44, 3.92, 4.61 Å per (n,0) e 3.43, 3.90, 4.65, 4.98 Å quindi (n,0) ha atomi di idrogeno mediamente più vicini che (n,n).

A causa della differente elettronegatività degli atomi di C e H si deduce che il carbonio reattivo del substrato del cluster (n,0) è più negativamente carico rispetto a quello del substrato (n,n) il trend cambia quindi da:

$B > 0$  substrati periodici (nessuna carica nel substrato per simmetria) e cluster (n,n) più positivamente carichi sul carbonio reattivo dei cluster (n,0) che hanno  $B < 0$  come mostrato in tab. 4.

Cluster di nanotubi	Carica di Mulliken del carbonio reattivo
(5,5)	+0.003
(7,7)	+0.008
(8,0)	-0.008
(9,0)	-0.007

tab. 4

## 6.12) Reattività dei fullereni.

Si è utilizzata l'analisi teorica del paragrafo precedente, per prevedere la reattività dei fullereni OH radicale.

Gli atomi di carbonio sono quasi equivalenti per simmetria e quindi la loro carica è nulla nel substrato.

Quindi l'energia di reazione fitterà:  $-\Delta E = A + \frac{B}{N_c}$  con  $B > 0$  come

mostrato in fig. 16.

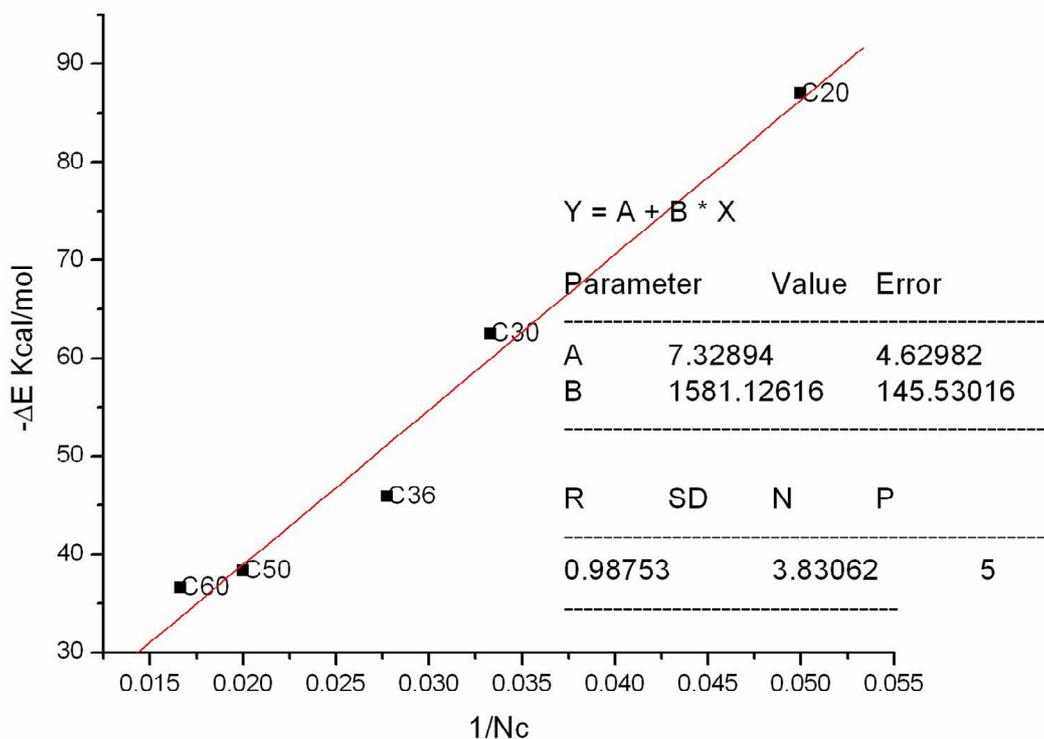


fig. 16 energia di reazione di  $OH^\cdot$  con fullereni in funzione dell'inverso del numero di atomi di carbonio.

### 6.13) Analisi topologica sui cluster di nanotubi.

Si sono analizzate da un punto di vista topologico le tre famiglie di cluster di nanotubi mostrate in fig. 13, 14, 15.

I cluster di nanotubi studiati sono composti da due “cinture” di anelli benzenici quindi da tre anelli come mostrato in fig. 17.

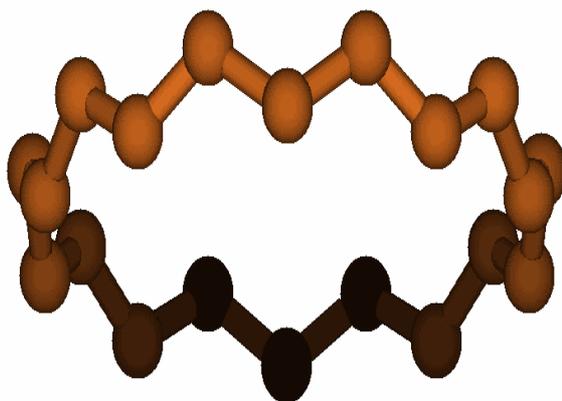


fig. 17.

Ogni atomo di carbonio nel substrato dei cluster di nanotubi possiede ibridizzazione  $sp^2$  tri-coordinata e un elettrone delocalizzato, il numero di elettroni delocalizzati è  $6n$  per i cluster  $(n,0)$  e  $12n$  per gli  $(n,n)$ .

Si applica la regola di Huckel su di un singolo anello come in Fig. 17 che è quasi planare e possiede  $2n$  elettroni.

Per i composti aromatici la regola di Huckel afferma che:

$2n=4k+2$  con  $k$  intero, per la famiglia  $(n,0)$  ovvero  $k=n/2+1/2$  e

$4n=4k+2$  con  $k$  intero, per la famiglia  $(n,n)$  ovvero  $k=n+1/2$

Si deduce che:

Per i cluster di nanotubi della famiglia  $(n,0)$ ,  $n$  dispari implica aromaticità e  $n$  pari non aromaticità.

Per i cluster di nanotubi della famiglia  $(n,n)$ , si ha sempre non aromaticità.

Per  $n$  grande  $n/2+1/2$  tende a  $n/2$  quindi avremo una sola famiglia per i cluster  $(n,0)$  la famiglia con  $n$  pari tende a quella aromatica ( $n$  dispari) vedi fig. 18.

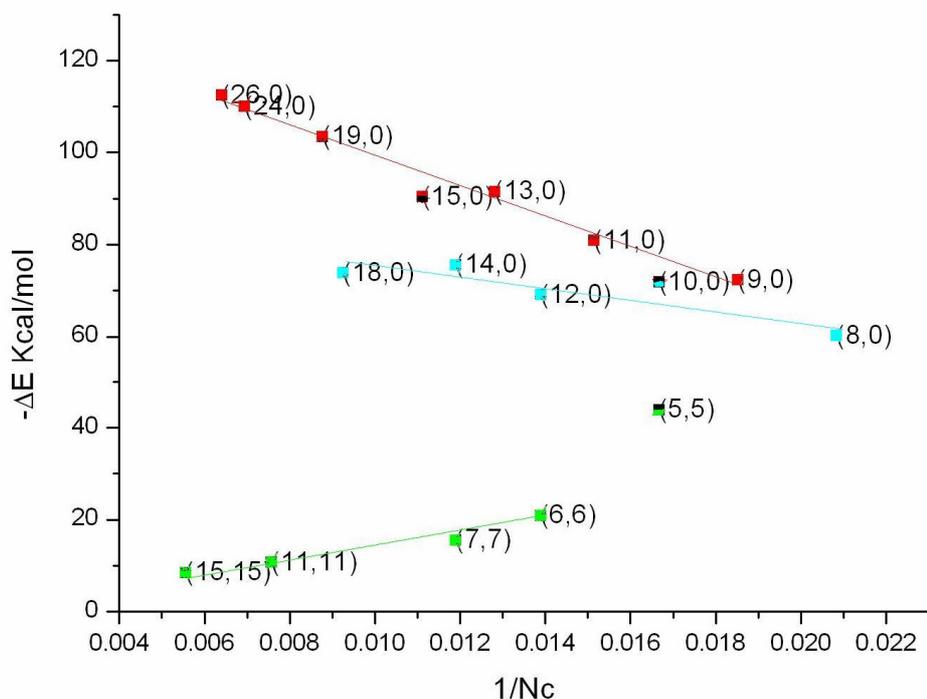


fig. 18 energia di reazione di  $OH\cdot$  con i cluster di nanotubi in funzione dell'inverso del numero di atomi di carbonio del cluster.

La famiglia  $(n,0)$  (in rosso) possiede per ogni "anello"  $4k+2$  elettroni  $\pi$  ( $n$  dispari) aromatici con più elevata reattività.

Per  $n$  grande la famiglia  $(n,0)$  con  $n$  pari (in azzurra) "tende" a quella  $(n,0)$  con  $n$  dispari (in rosso).

La famiglia  $(n,n)$ ,  $n$  pari e quella  $(n,n)$  (in verde) posseggono  $4k$  elettroni  $\pi$  (non aromatici) e sono meno reattive di quella aromatica (in rosso).

Le precedenti considerazioni sono in accordo con la sequenza di Aufbau [21] di un nanotubo di carbonio dove  $4k$  elettroni ( $k$  intero) corrispondono al riempimento della shell, a causa del fatto che i nanotubi di carbonio si comportano come un atomo artificiale dove ciascuna shell è riempita da 4 elettroni con spin opposto.

L'ipotesi del modello a shell dei nanotubi i cui elettroni sono soggetti a forze armoniche, prevede l'esistenza di numeri magici [20] di elettroni  $N=2, 6, 12, 20, k*(k+1)$   $k$  intero, a causa del riempimento delle shell.

Per i nostri cluster di nanotubi, per ciascun anello (Fig.17) abbiamo un numero magico se:  $k*(k+1)/2=n$  for  $(n,0)$  or  $k*(k+1)/4=n$  for  $(n,n)$ .

Considerando un singolo anello, i cluster di nanotubi  $(10,0)$ ,  $(5,5)$  e  $(15,0)$  corrispondono a numeri magici di elettroni, spiegando le anomalie alla linearità evidenziate in fig. 18 (punti bicolori neri per metà).

#### **6.14) Effetto ai bordi per i cluster di nanotubi.**

Si è inoltre analizzato il variare dell'energia di reazione con OH radicale, quando si incrementa il numero di "cinture di anelli benzenici" subunità del cluster (fig. 11), al fine di valutare gli effetti ai bordi come illustrato in tab. 5,6,7.

subunità cluster (9,0)	Energia di reazione Kcal/mol
2	-72.3
3	-59.8
4	-58.3

tab. 5 energia di reazione con OH radicale per il cluster  $(9,0)$  al variare del numero di subunità.

subunità cluster (8,0)	Energia di reazione Kcal/mol
2	-60.2
3	-58.9
4	-60.3

tab. 6 energia di reazione con OH radicale per il cluster (8,0) al variare del numero di subunità.

subunità cluster (5,5)	Energia di reazione Kcal/mol
2	-16.6
3	-25.4
4	-18.9

tab. 7 energia di reazione con OH radicale per il cluster (5,5) al variare del numero di subunità.

Si osserva che l'effetto ai bordi è di scarsa entità.

### 6.15) Analisi ELF per i cluster di nanotubi.

Si è analizzata la reattività dei cluster di nanotubi per la reazione con OH radicale utilizzando la funzione di Becke-Savin (ELF) [22]. Si è riportato in grafico l'energia di reazione con OH radicale, in funzione della somma dei tre elementi diagonali della matrice di covarianza per i tre legami del carbonio reattivo del substrato.

$$(\sigma^2 = \sum_{i=1}^3 \sigma_i^2) \text{ dove:}$$

$\sigma_i^2 = \langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2$  valore quadratico medio del numero di elettroni del legame considerato meno il quadrato del numero medio di elettroni del legame considerato.

Dalla statistica è noto che:  $\sigma_i^2$  è una varianza e le varianze si addizionano quadraticamente fornendo la varianza della varianza. Nel grafico in fig. 19 è riportata l'energia di reazione con OH radicale per i cluster di nanotubi a zig-zag tipo (n,0), in funzione somma dei tre elementi diagonali della matrice di covarianza per i tre legami del carbonio reattivo del substrato.

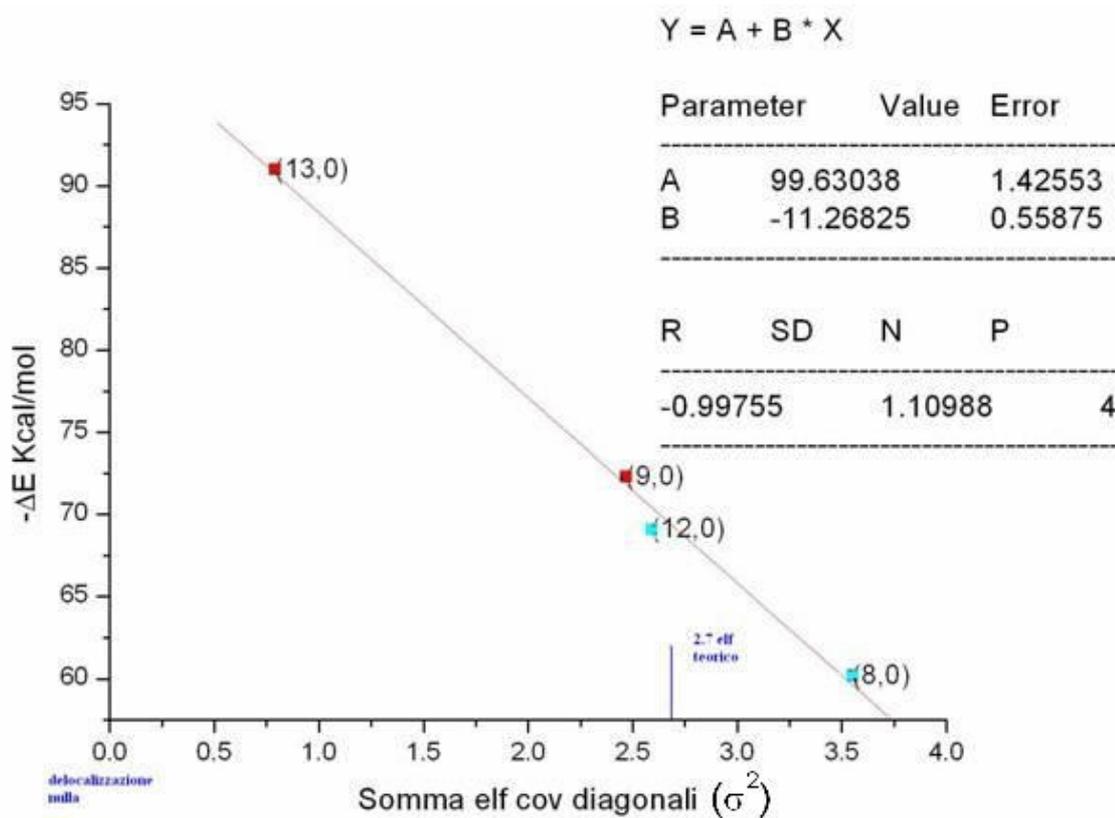


fig. 19 energia di reazione con  $OH\cdot$  per I cluster tipo (n,0) in funzione di  $\sigma^2$ . E' riportato inoltre il valore di ELF teorico=2.7, relativo a tre forme limite equiprobabili per il carbonio reattivo come mostrato in fig. 20.

Si nota che le due famiglie di cluster di nanotubi tipo (n,0) (n pari e dispari) fittano l'equazione lineare:

$$-\Delta E = A + B\sigma^2$$

$\sigma^2$  fornisce informazioni circa il grado di delocalizzazione elettronica del carbonio reattivo.

Se ipotizziamo per tale carbonio nel substrato tre forme limiti equiprobabili come mostrato in fig. 20 otteniamo:

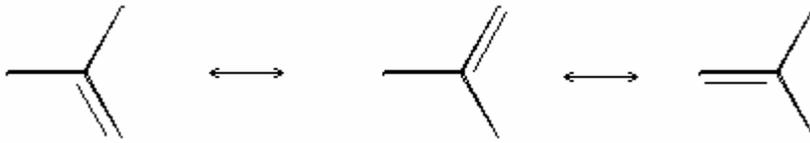


fig. 20 tre forme limite equiprobabili per il carbonio dei cluster di nanotubi di carbonio.

$$\langle N_i \rangle = \frac{4+2+2}{3} = \frac{8}{3} \quad \text{e} \quad \langle N_i^2 \rangle = \frac{16+4+4}{3} = 8 \quad \text{segue:}$$

$\sigma_i^2 = \frac{8}{9}$  e  $\sigma^2 = \frac{8}{3} \approx 2.7$  questo è il valore teorico rappresentato in Fig. 19.

In assenza di delocalizzazione (doppio elettronico  $\pi$  localizzato, in fig. 20 si avrebbe una sola forma limite)  $\langle N_i^2 \rangle = \langle N_i \rangle^2$

quindi  $\sigma^2 = 0$ .

Si osserva dalla fig. 19, che più è elevato il grado di delocalizzazione elettronica  $\sigma^2$  sul carbonio reattivo, minore è la localizzazione

elettronica sullo stesso e quindi la reattività per la reazione radicalica con OH è minore.

D'altro canto se  $\sigma^2 \rightarrow 0$  l'energia di reazione diventa elevata (maggiore disponibilità elettronica sul carbonio reattivo).

La reattività è inoltre limitata superiormente dal valore del parametro A della regressione lineare (fig. 19).

Si osserva inoltre che la divisione in due famiglie per i cluster di nanotubi (n,0) n dispari e pari (fig. 18) corrisponde ad un diverso grado di delocalizzazione elettronica ( $\sigma^2$ ) come visibile in fig. 19.

Pur possedendo dimensioni simili, (n per le due famiglie differisce di una unità) si ha un grado di delocalizzazione elettronica completamente differente, la famiglia con n pari possiede un  $\sigma^2$  mediamente più grande di quella con n dispari (fig. 19).

## 7) Applicazione delle tecniche di partizione alle molecole con bassa delocalizzazione elettronica.

### Studio quanto-meccanico DFT del modello del sito attivo del complesso dell'enzima timidilate sintasi con dUMP-5-X ( X=OH,F,H,-OCH<sub>3</sub>,-CH<sub>2</sub>OH ).

#### 7.1) Introduzione.

La timidilate sintasi ( abbr. TS, EC 2.1.1.45 ) è un enzima che catalizza la metilazione C(5) del 2'-deossiuiridina -5'-monofosfato ( dUMP ) a 2'-deossitimina-5'-monofosfato ( dTMP ), con l'implicazione (?) del cofattore metilentetraidrofolato ( MTF ). Questa reazione è di primario interesse perché è l'unico canale di reazione per la sintesi de novo della timina nella cellula e influenza processi chimici importanti per la terapia del cancro e nelle malattie causate da agenti virali fungini e da protozoi.

Lo step essenziale della catalisi della timidilate sintasi implica la formazione di un complesso ternario substrato-enzima-cofattore [Fig.1], il quale si divide dopo qualche riarrangiamento di legami, nel prodotto timidilato ( dTMP ), diidrofolato e enzima.

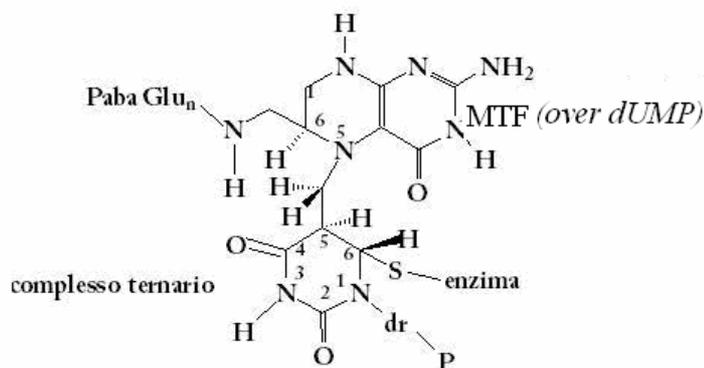


fig. 1 complesso ternario di dUMP, MTF e enzima TS [23].

La timidilate sintasi è un enzima che è particolarmente attivo e altamente concentrato nelle cellule in rapida proliferazione ( cellule cancerose ) [24].

La sua inibizione porta alla morte cellulare a causa dell'impossibilità della sintesi della timina.

Quindi i medicinali utilizzati nella pratica clinica devono essere analoghi al substrato ( es. 5-fluorouracile ) o al cofattore ( es. raltitrexed).

Gli analoghi del dUMP che sono farmaci o profarmaci che influenzano la TS sono principalmente modificati sulla posizione C(5) , che è la chiave della reazione ma sono noti analoghi del dUMP con attività inibitoria che sono sostituzioni o modificazioni nell'anello nella posizione C(4).

La 5-fluorouracile , o piuttosto la sua forma attiva 5'-fluoro-2'-fluoro dUMP, agisce formando un complesso stabile tra TS e MTF ed è connesso all'enzima dall'atomo di carbonio C(6); ma l'atomo di fluoro non si può dissociare dalla posizione C(5) e l'enzima è bloccato. CF3-dUMP ha effetti simili ma non richiede la presenza del cofattore [24]. Tuttavia l'uso di questo tipo di inibitori causa un'alta concentrazione di dUMP nella cellula, che porta a una resistenza metabolica al farmaco e ad una elevata espressione dell'enzima nella cellula [25].

La forma mutata del TS può anche sviluppare una resistenza ai farmaci. Per di più la 5-fluorouracile, uno dei pochi farmaci anti-TS che sono usati nella pratica clinica, richiede la presenza del cofattore MTF, la cui concentrazione è bassa nelle cellule mammarie [24].

La ricerca di nuovi inibitori della timidilate sintasi è necessaria. Alcuni ipotizzano che siano connessi con dUMP analoghi contenenti atomi di boro, ad esempio nell'anello della pirimidina [26].

Recentemente un nuovo approccio alla chemioterapia TS-orientata è stato proposto: utilizzando un analogo del substrato che porterebbe a prodotti citotossici invece che bloccare la reazione ( enzyme-catalyzed therapeutic activation, ECTA, [27]). In questo caso, la sovraespressione dell'enzima nelle cellule cancerose è un vantaggio , un fattore relativamente non tossico e trasformato dall'enzima in alta concentrazione in una forma che blocca lo sviluppo delle cellule cancerose.

Gli analoghi del dUMP sostituiti nella posizione C(5) sembrano essere particolarmente promettenti nella strategia ECTA , tra di loro l'NB1011, la cui forma attiva è E-5-(2-bromovinil)-2(′)-deossiuridinmonofosfato [25].

## **7.2) Modellizzazione del sito attivo.**

Abbiamo iniziato i nostri calcoli dal 1TSN pdb file [28] che rappresenta la struttura di diffrazione ai raggi X del complesso ternario della timidilate sintasi di E-coli con l'analogo del substrato dUMP-5F e il cofattore etilentetraidrofolato ( MTF ).

Le molecole d'acqua sono state rimosse e utilizzando il software Chimera [29] sono stati effettuati due tagli di 5 e 10 Å°, centrati nell'atomo di zolfo della CYS 146.

I tagli sono stati effettuati in modo da evitare il taglio di legami non peptidici.

Alla fine sono stati inclusi questi residui nel taglio a 5Å° (modello 5A): TYR 94, LEU 143, ALA 144, PRO 145, CYS 146 , HIS 147, ARG 166 e dUMP-5-F.

Il cofattore MTF non è stato incluso in quanto esterno al taglio di 5 Å° .

Alcuni atomi sul confine di questa regione quasi sferica, sono stati congelati nella posizione sperimentale durante l'ottimizzazione, come mostrato in fig. 2.

Questo è stato fatto come reminescenza della struttura dell'enzima, evitando innaturali espansioni del sistema [30].

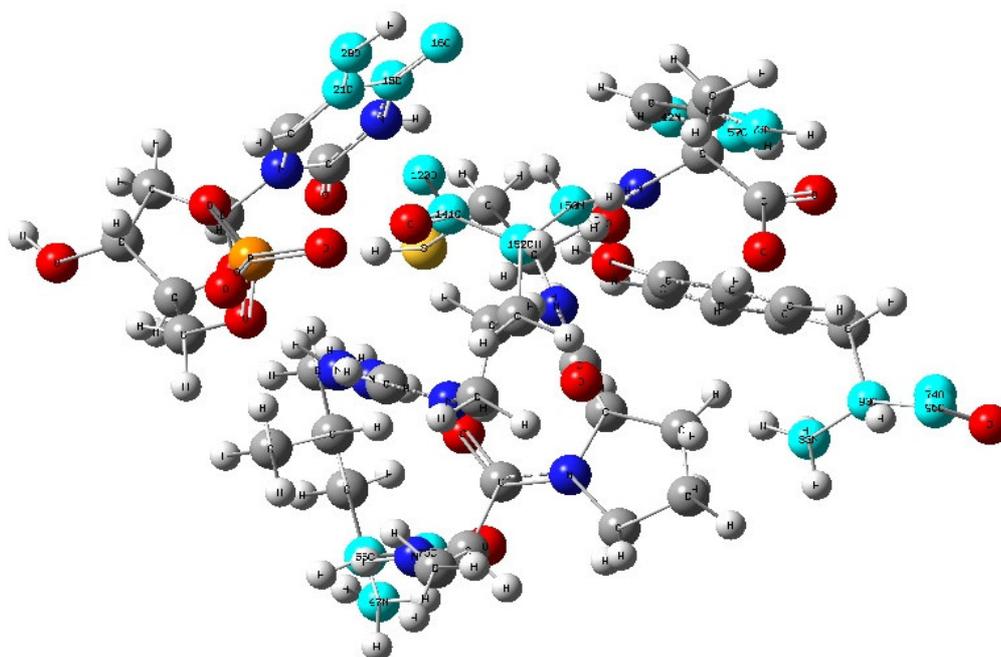


fig. 2: modello 5A del sito attivo della TS con dUMP-5OH. 7 residui giacciono nella regione quasi sferica di  $5 \text{ \AA}$  centrata nell'atomo di S della CYS 146. Nel corso dell'ottimizzazione geometrica sono stati fissate le coordinate di alcuni atomi selezionati (colorati in azzurro). Nel taglio a  $10 \text{ \AA}$  (modello 10A) sono stati inclusi i seguenti residui: LEU 90, GLY 91, PRO 92, VAL 93, TYR 94, ALA 132, TRP 133, ASN 134, VAL 135, GLY 136, GLU 137, LEU 138, ASP 139, LYS 140, MET 141, ALA 142, LEU 143, ALA 144, PRO 145, CYS 146, HIS 147, ALA 148, PHE 149, LEU 163, TYR 164, GLN 165, ARG 166, SER 167, CYS 168, ASP 169, VAL 170, PHE 171, LEU 172, GLY 173, LEU 174, PRO 175, PHE 176, ASN 177, ILE 178, ALA 179,

SER 180, TYR 181, TRP 201, THR 202, GLY 203, GLY 204, ASP 205, THR 206, HIS 207, LEU 208, TYR 209, dUMP-5-F, MTF.

Gli atomi principali della catena proteica, sono stati congelati nella posizione sperimentale durante l'ottimizzazione come reminescenza della struttura dell'enzima, evitando innaturali espansioni del sistema [30].

Utilizzando il software Gauss View [31], gli atomi di idrogeno sono stati aggiunti al frammento selezionato in modo da evitare legami pendenti e l'atomo di fluoro nel dUMP 5-F è stato sostituito da un atomo di idrogeno e da un gruppo OH.

Alla fine si ottengono tre differenti tipi di substrati : dUMP, dUMP-5F e dUMP-5OH, per due differenti modelli 5A e 10A.

Nel modello 10Aw sono state aggiunte due molecole d'acqua intorno all'atomo di zolfo della Cys 146, aggiungendole alla parte quanto-meccanica del modello 10A, come mostrato in [fig. 3].

Si assume nulla la carica totale di questo modello .

La geometria iniziale è stata ottimizzata utilizzando il metodo del funzionale densità DFT/B3LYP lan2dz implementato nel software Gaussian 03 [4].

Per il modello 5A e per quelli 10A e 10Aw (oniom, livello di calcolo alto, che contiene gli stessi residui del modello 5A) è stato utilizzato il calcolo DFT/B3LYP lan2dz e UFF (meccanica molecolare) per la parte a livello basso di calcolo oniom (modelli 10A e 10Aw).

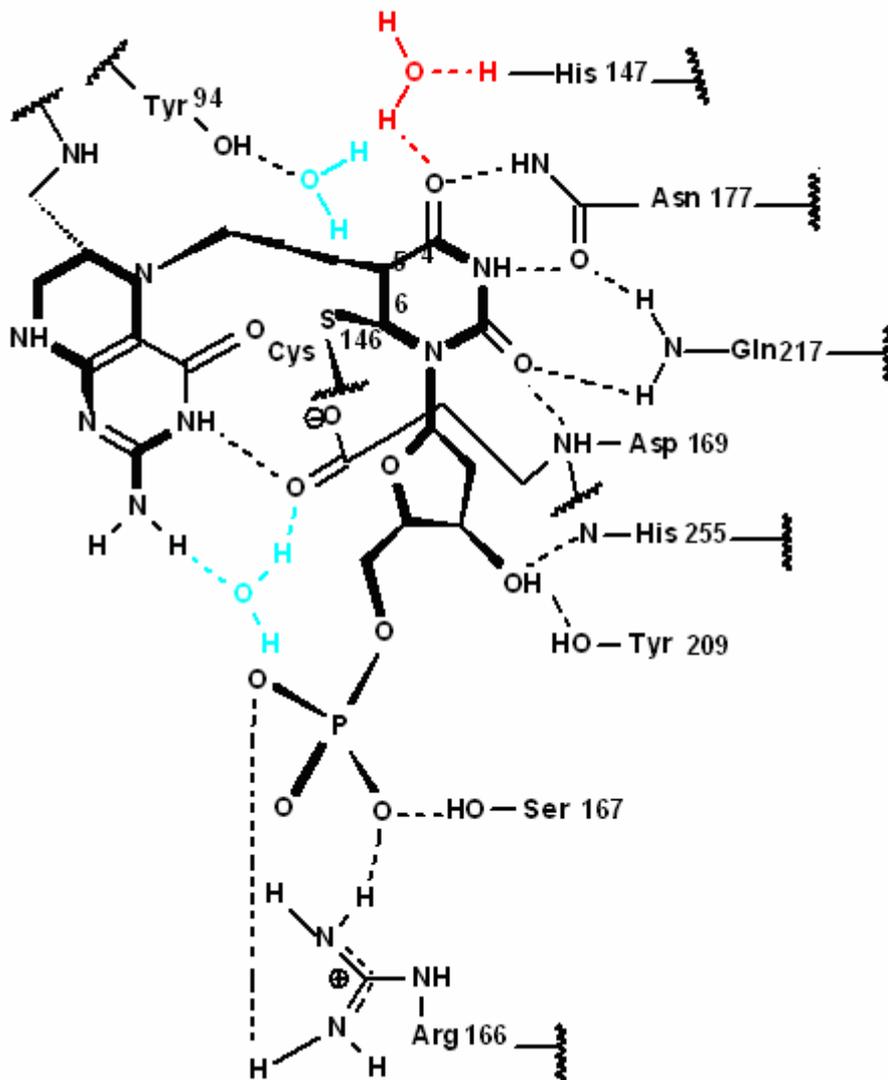


fig. 3 [32] nel modello10Aw sono state aggiunte due molecole di H<sub>2</sub>O, nella parte a livello quanto-meccanico del modello10A, intorno all'atomo di S della CYS 146 in accordo con la figura (le molecole di H<sub>2</sub>O colorate in azzurro).

Si hanno in tale modo 157 atomi, per il modello 5A (158 dUMP-5OH), 149/137 (livello alto/basso di calcolo) per il modello 10A (150/738 dUMP-5OH) e 155/743 (156/744 dUMP-5OH) per il modello 10Aw.

I calcoli sono stati effettuati a livello quanto-meccanico nella parte interna e utilizzando la meccanica molecolare nella parte esterna.

Il calcolo delle frequenze armoniche, con gli stessi atomi congelati durante il processo di ottimizzazione è stato effettuato per la geometria finale.

Tutte le frequenze ottenute sono reali, quindi lo stato ottimizzato ottenuto, costituisce un minimo vincolato ( perché le coordinate di alcuni atomi sono fissate).

L'energia totale delle strutture ottimizzate 5A e 10A è mostrata in tab. 1.

Energia totale hartree			
	dUMP	dUMP-5-F	dUMP-5-OH
5A model	-4048.103419	-4147.331825	-4123.220633
10A model	-3896.005389	-3995.289961	-3971.245391

tab. 1 energia totale delle strutture ottimizzate ( hartree ) dei due modelli (5A e 10A) per differenti substrati: dUMP, dUMP-5F, dUMP-5-OH.

In tab. 2 è mostrata la differenza di energia tra i differenti sistemi e quello avente come substrato il dUMP.

E totale- E dUMP hartree		
	dUMP-5-F	dUMP-5-OH
5A model	-99.228406	-75.117214
10A model	-99.284572	-75.240002

tab. 2 differenza di energia tra le strutture ottimizzate ( hartree ) dei due modelli (5A and 10A) per differenti substrati: dUMP-5-F, dUMP-5-OH e l'energia del complesso del dUMP per i modelli 5A e 10A.

Queste differenze non sono funzioni dei modelli ma solo dei substrati .  
In tab. 3 è mostrata la differenza di energia delle strutture ottimizzate tra i due modelli.

E 10A- E 5A hartree		
dUMP	dUMP-5-F	dUMP-5-OH
152.09803	152.041864	151.975242

tab. 3 differenza di energia, per le strutture ottimizzate tra i modelli 10A e 5A.

Questi valori sono approssimativamente gli stessi e non sono funzione dei substrati .

Queste tabelle mostrano chiaramente che l'energia d'interazione enzima-substrato non è funzione del modello ma solo del substrato.

Le geometrie iniziali e finali sono state comparate utilizzando il programma Tinker [30 ] come mostrato in fig. 4.

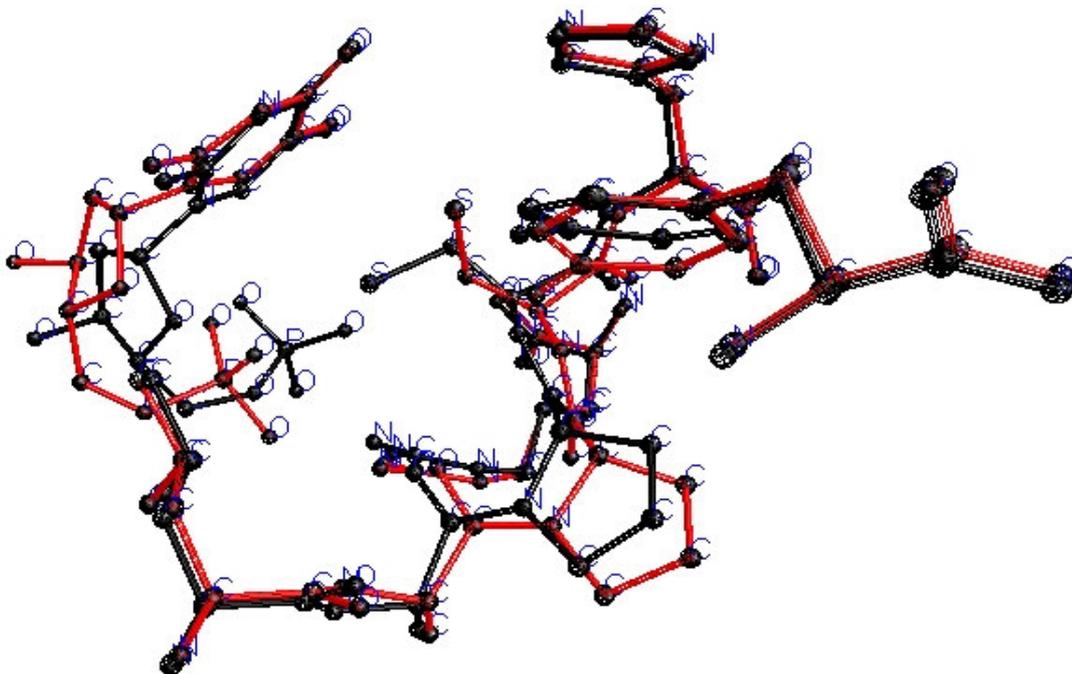


fig. 4 sovrapposizione della geometria iniziale (in nero) e di quella finale strutture (in rosso) per il modello 5A del sito attivo della TS con dUMP-5-OH.

Sono state calcolate lo scarto quadratico medio pesato sulle masse (RMSD) degli atomi non di idrogeno e la massima deviazione rispetto alla geometria iniziale (tab. 4).

RMSD/max dev A°		
dUMP-5-X	Modello 5A	Modello 10A
dUMP-5-OH	0.789/2.660	0.425/3.494
dUMP	0.591/1.792	0.424/3.493
dUMP-5-F	0.579/1.751	0.425/3.495

tab. 4 RMSD e deviazione max in A° tra le strutture iniziali ed ottimizzate per il modello 5A con differenti substrati.

Si osserva che il modello 10A è meno disturbato, durante la minimizzazione, rispetto a quello 5A a causa di un diverso modo di “congelare” gli atomi durante il processo di ottimizzazione.

Nel modello 10A sono “congelati” i “main chain atoms”, mentre nel modello 5A solo gli atomi periferici della regione quasi sferica di raggio 5A°.

E' stata anche calcolata la inoltre distanza tra l'atomo di zolfo della CYS 146 e l'atomo di carbonio C6 del dUMP (tab. 5)

Distanza tra l'atomo di S della CYS146 e il C6 del dUMP (A°)		
	5A model	10A model
dUMP-5-OH	4.86	4.25
dUMP	4.00	4.30
dUMP-5-F	3.96	4.19

tab. 5 distanza tra l'atomo di zolfo della CYS 146 e l'atomo di carbonio C6 del dUMP, in A°, si osserva una maggiore distanza nel dUMP rispetto al dUMP-5X.

Lo scarto quadratico medio pesato sulle masse (RMSD), degli atomi non di idrogeno è definito da:

$$RMSD(N, x, y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i \|x_i - y_i\|^2}{N \sum_{i=1}^N w_i}}$$

data la posizione di N atomi per la struttura x e le corrispondenti posizioni per la struttura y con un fattore di “peso” w.

La principale differenza tra le strutture finali (geometria ottimizzata) e quelle iniziali, per i modelli 5A e 10A sono nella posizione dell'atomo di S della CYS 146 e del gruppo  $-\text{PO}_4^2-$ . Nel corso dell'ottimizzazione geometrica il protone del gruppo  $-\text{SH}$  della CYS146 si trasferisce dal

gruppo -SH al gruppo  $-\text{PO}_4^{2-}$  del dUMP, dUMP-5-OH and dUMP-5-  
Fformando, l'anione  $\text{S}^-$  e  $-\text{HPO}_4^{-1}$  come mostrato in fig. 5 e 6.

Tale trasferimento avviene anche quando sono incluse nel modello 10A  
due molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  fig. 3, poste in vicinanza dell'atomo di zolfo della  
CYS 146 (modello 10Aw).

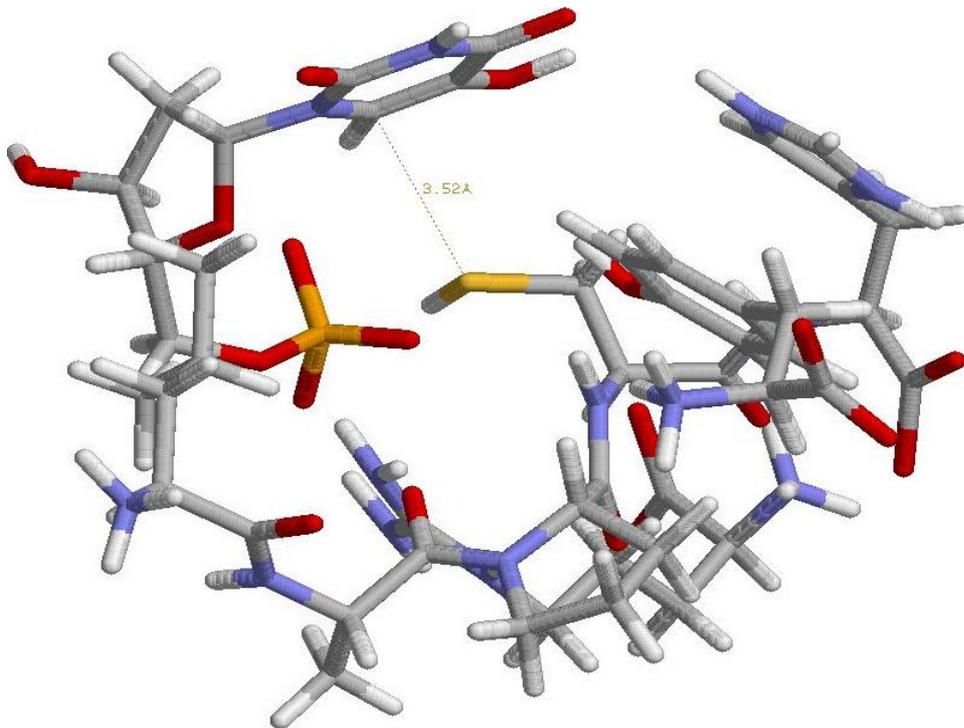


fig. 5 struttura iniziale per il modello 5A del sito attivo della TS con il  
“ligando” dUMP-5-OH e l'assunto protonato gruppo tiolo della CYS  
146.

Nota: una grande distanza 3.52 Å tra l'atomo di carbonio C5 del  
dUMP-5-OH e l'atomo di zolfo del residuo della CYS 146 nella  
struttura iniziale del modello 5A.

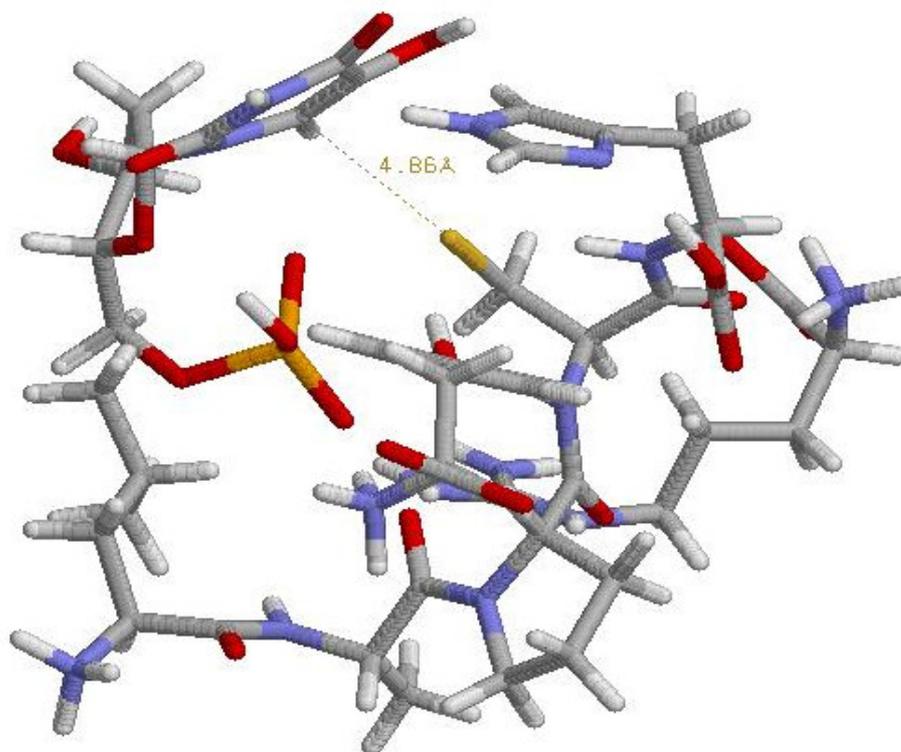


fig. 6 geometria finale ottimizzata per il modello 5A del sito attivo della TS con il “ligando” dUMP-5-OH e il gruppo  $\text{-HPO}_4^{-1}$  della (dUMP-5-OH dopo il trasferimento di un protone dal gruppo  $\text{-SH}$  della CYS146).

Si nota inoltre che come risultato della deprotonazione del gruppo  $\text{-SH}$  della CYS 146, la distanza tra l’atomo di zolfo l’atomo di carbonio reattivo C6 della dUMP-5-OH passa da  $3.52 \text{ \AA}$  a  $4.86 \text{ \AA}$ .

### **7.3) Modellizzazione del primo step della reazione.**

Abbiamo iniziato i nostri calcoli dal file 1KZI.pdb [28], che rappresenta la struttura di diffrazione ai raggi X del complesso ternario della timidilate sintasi di E-coli con il substrato dUMP e il cofattore metilentetraidrofolato ( MTF ).

Si è utilizzato il monomero A della struttura dimera .

Le molecole d'acqua sono state rimosse e utilizzando il software Chimera [29] è stato effettuato un taglio di 5 Å° centrato nell'atomo di zolfo della CYS 146 .

In questo modello l'atomo di zolfo della CYS 146 è legato all'atomo di carbonio C6 del dUMP .

Il taglio è stato effettuato in modo da evitare di sezionare legami non peptidici.

Alla fine sono stati inclusi questi residui nel taglio 5Å° ( modello 5A1): TYR 94, LEU 143, ALA 144, PRO 145, CYS 146 , HIS 147, ARG 166 and dUMP-5-F.

Il cofattore MTF non è stato incluso in quanto esterno al taglio di 5 Å° .

Alcuni atomi sul confine di questa regione quasi sferica sono stati congelati nella posizione sperimentale durante l'ottimizzazione, come mostrato in [fig. 2].

Questo è stato fatto come reminescenza della struttura dell'enzima, evitando innaturali espansioni del sistema [30].

Il modello 5A1 è stato confrontato senza dUMP con il modello 5A, l'RMSD per 51 atomi non di idrogeno è stato  $0.289\text{\AA}$ .

Si assume nulla la carica totale del modello.

La geometria iniziale è stata ottimizzata utilizzando il metodo funzionale densità (DFT/B3LYP lan2dz) implementato nel software Gaussian G03 [4].

Durante il processo di ottimizzazione si osserva che il legame dell'atomo di zolfo della CYS 146 con il carbonio C6 si spezza a meno che un atomo di idrogeno non sia legato all'atomo di ossigeno legato al carbonio C4 del dUMP come mostrato [32] in fig. 7.

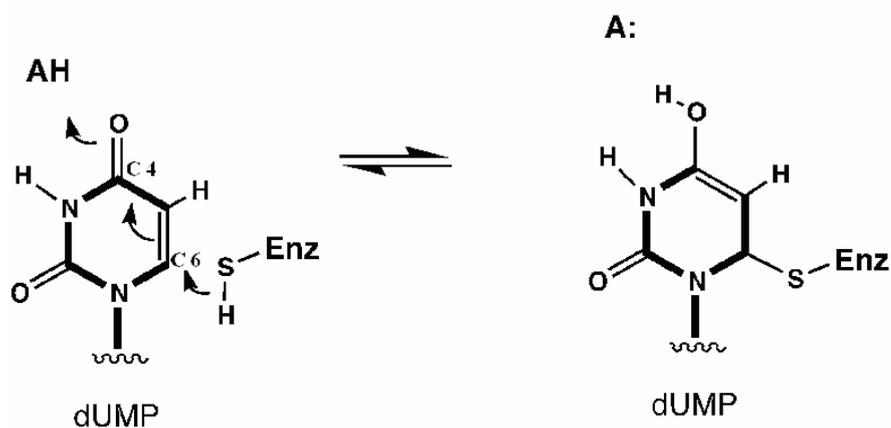


fig. 7 primo step di reazione della TS.

Questa è una prova che la reazione di attacco nucleofilo dell'atomo di zolfo della CYS 146 al carbonio C5 del dUMP debba essere concertata

con la formazione di un legame tra un atomo di idrogeno e l'atomo di ossigeno connesso al carbonio C4 del dUMP. Il legame dell'atomo di zolfo della CYS 146 con il carbonio C6 non si spezza anche se l'atomo di ossigeno connesso all'atomo di carbonio C4 del dUMP è sostituito da un atomo di zolfo o da un gruppo tiolo, probabilmente perché l'atomo di zolfo possiede una densità elettronica più espansa di quello di ossigeno possedendo quindi una migliore abilità di delocalizzare la carica negativa del gruppo dUMP dopo l'attacco nucleofilo .

In qualche modo si può pensare che l'atomo di idrogeno connesso all'atomo di ossigeno legato al carbonio C4 del dUMP sia una sorta di "interruttore molecolare " che rende stabile o no il legame dell'atomo di zolfo della CYS 146 con l'atomo di carbonio C6 come evidenziato dalla fig. 8 e 9.

Tale " interruttore " non funziona se sostituiamo l'atomo di ossigeno connesso all'atomo di carbonio C4 del dUMP, con un atomo di zolfo (a causa della più alta capacità di distribuzione di carica dell'atomo di zolfo) in tale caso il legame con la cisteina è stabile indipendentemente dalla presenza del suddetto atomo di idrogeno.

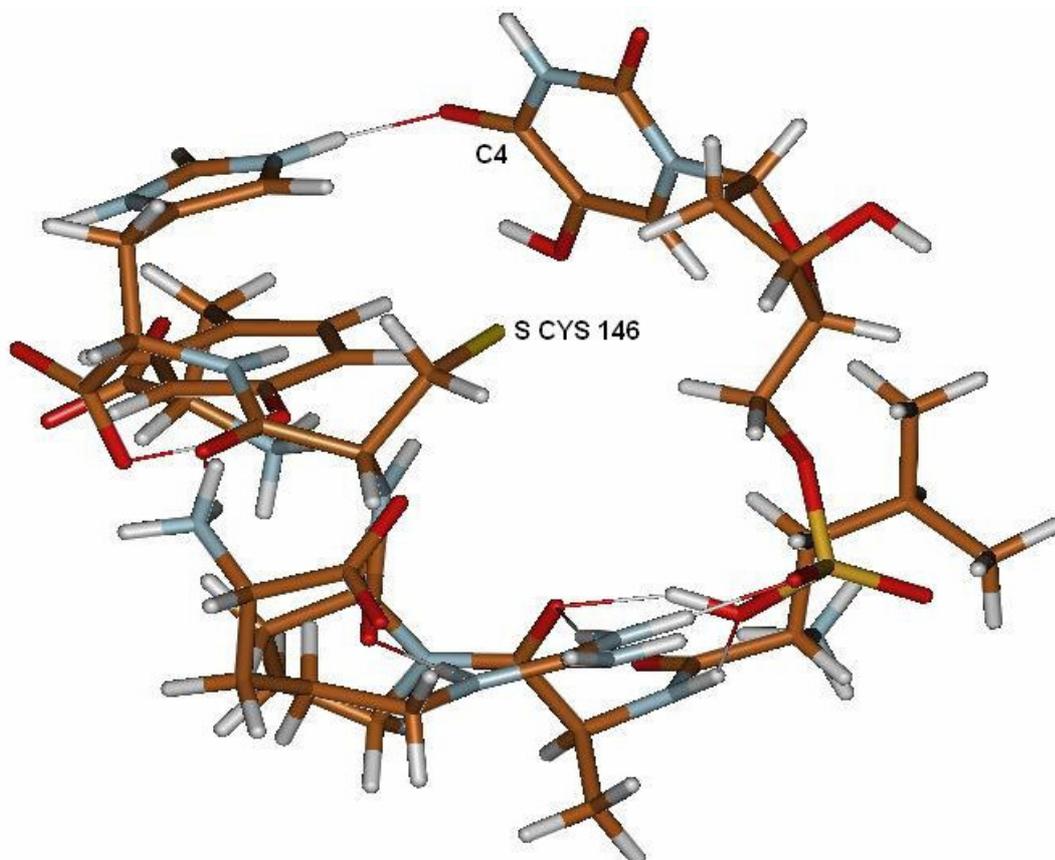


fig. 8 struttura della geometria finale ottimizzata per il modello 5A1. Durante il processo di ottimizzazione si osserva che il legame dell'atomo di S della CYS 146 con l'atomo di carbonio C6 si spezza a meno che un protone non sia legato all'atomo di ossigeno connesso con l'atomo di carbonio C4 del dUMP come mostrato dal percorso di reazione in fig. 7.

Tale effetto è indipendente dai sostituenti presenti sul carbonio C5 del dUMP-5-X (X=H,F,-OH,-OCH<sub>3</sub>,-CH<sub>2</sub>OH) ed è anche indipendente dal numero di protoni legati al gruppo  $-PO_4^{2-}$  del dUMP ( $-PO_4^{2-}$ ,  $-HPO_4^-$ ,  $-H_2PO_4$ ).

Questi protoni sono stati aggiunti per mimare la presenza dei “contro ioni”.

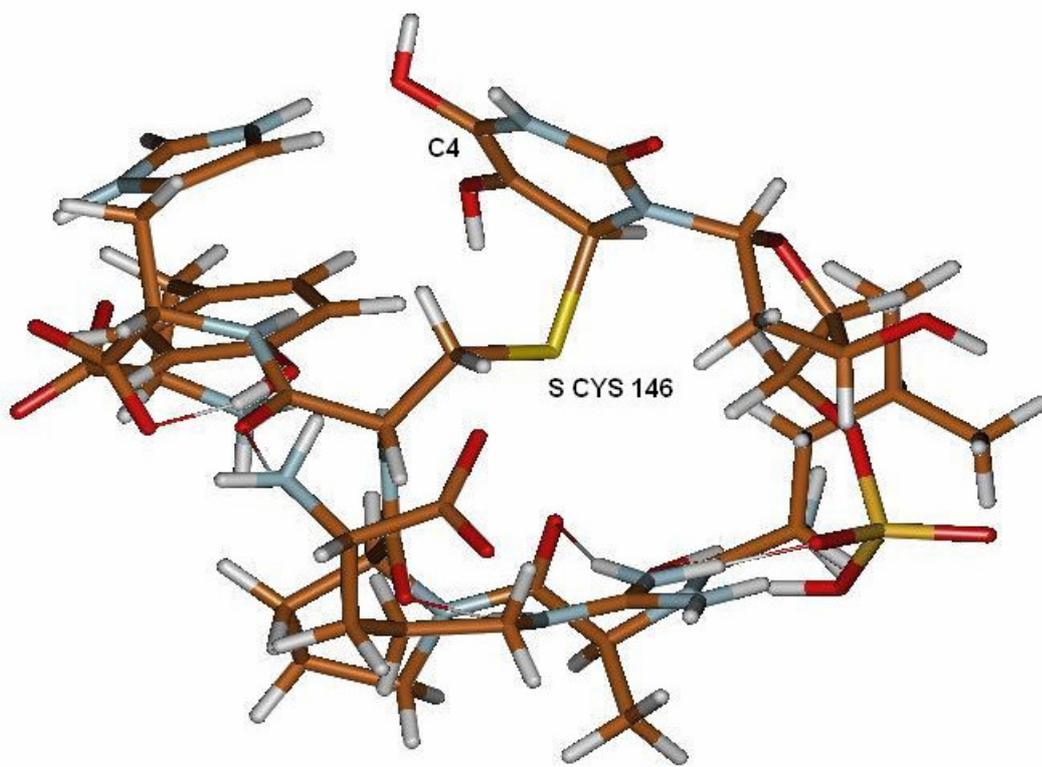


fig. 9 struttura della geometria finale ottimizzata per il modello 5A1. Durante il processo di ottimizzazione si osserva che il legame dell'atomo di S della CYS 146 con l'atomo di carbonio C6 non si spezza se un protone viene legato all'atomo di ossigeno connesso con l'atomo di carbonio C4 del dUMP come mostrato dal percorso di reazione in fig. 7.

Al fine di giungere ad una migliore comprensione dei fattori implicati nel primo step della reazione è stato eseguito un taglio di una porzione del modello 5A1 come illustrato nella fig. 10.

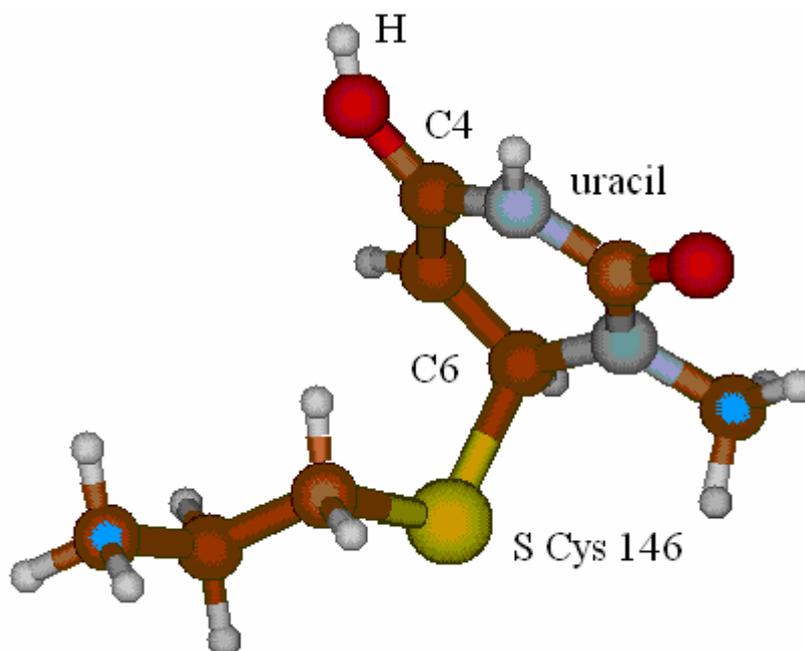


fig.10 porzione del modello 5A1 con sezione dello stesso eseguita in corrispondenza dei due atomi di carbonio segnati in azzurro.

Questi due atomi sono stati “congelati nella posizione iniziale (cristallografica) durante l’ottimizzazione” geometrica al fine di mimare la presenza della restante porzione del sistema ed evitare innaturali espansioni dello stesso.

I legami pendenti sono stati saturati con atomi di idrogeno e la carica totale del sistema supposta nulla quando vi è un gruppo OH legato all’atomo di carbonio C4.

La geometria iniziale è stata ottimizzata utilizzando il metodo del funzionale densità DFT/B3LYP lan2dz implementato in Gaussian G03 [4] .

Durante l’ottimizzazione geometrica si osserva che il legame tra l’atomo di zolfo della Cys 146 e l’atomo di carbonio C6 del dUMP si

spezza, a meno che non sia legato un protone all'atomo di ossigeno connesso all'atomo di carbonio C4 del dUMP.

Il legame tra l'atomo di zolfo della Cys 146 e l'atomo di carbonio C6 del dUMP non si spezza se si sostituisce l'atomo di ossigeno connesso all'atomo di carbonio C4 del dUMP con un gruppo SH o =S.

Questi fatti sono in accordo con i calcoli eseguiti con il modello 5A1, mostrando la debole dipendenza dalla restante parte dell'enzima.

Ipoteticamente il gruppo OH legato all'atomo di carbonio C4 del dUMP è stato sostituito con il gruppo BH e in un differente calcolo, (con OH legato all'atomo di carbonio C4) l'atomo di carbonio C4 è stato sostituito con un atomo di boro.

Durante l'ottimizzazione geometrica si ha la rottura del legame tra l'atomo di S della Cys 146 e l'atomo di carbonio C6 dell'uracile.

Questi calcoli mostrano inoltre che gli ipotetici composti del boro citati sono computazionalmente stabili e possono condurre ad una nuova classe di farmaci inibitori competitivi della TS.

Nell'ipotesi euristica di un modello a due livelli è stata calcolata la somma dell'energia dell'orbitale HOMO del  $^-S-CH_2-CH_2-CH_3$  (parte residua del  $^-S-Cys146$ ) e l'energia dell'orbitale LUMO dell'uracile-C4-X come mostrato in tab.6.

Gruppo (X) legato al carbonio C4 dell'uracile	E HOMO S <sup>-</sup> -Cys 146+ E LUMO Uracyl Kcal/mol	Stabilità del legame uracile-C6-S-cys 146
BH	Densità nulla LUMO C6 uracile	No
OH(C4 sostituito con B)	12.6	No
O	-6.3	No
S	-18.8	Si
OH	-138.0	Si
SH	-138.0	Si

tab. 6 Questa tabella mostra nell'ipotesi euristica di un sistema a "due livelli" (dove l'energia di legame formata nell'attacco nucleofilo dell' $\text{S}^- - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  è in tale ipotesi la somma dell'energia dell'HOMO del nucleofilo e dell'LUMO del substrato) che la stabilità del legame è correlata con la negatività di tale somma (stato legato energia negativa). In fig. 11,12 sono visualizzati gli orbitali molecolari LUMO dell'uracile-C4-OH e dell'uracile-C4=O i quali mostrano che l'atomo di H legato al carbonio C4 dell'uracile cambia la densità dell'orbitale LUMO sul carbonio C5 (adiacente al carbonio reattivo C6) rendendolo meno antilegante nell'interazione con l'orbitale HOMO del  $\text{S}^- - \text{Cys146}$  (modellizzato da  $\text{S}^- - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ) come illustrato in fig. 13.

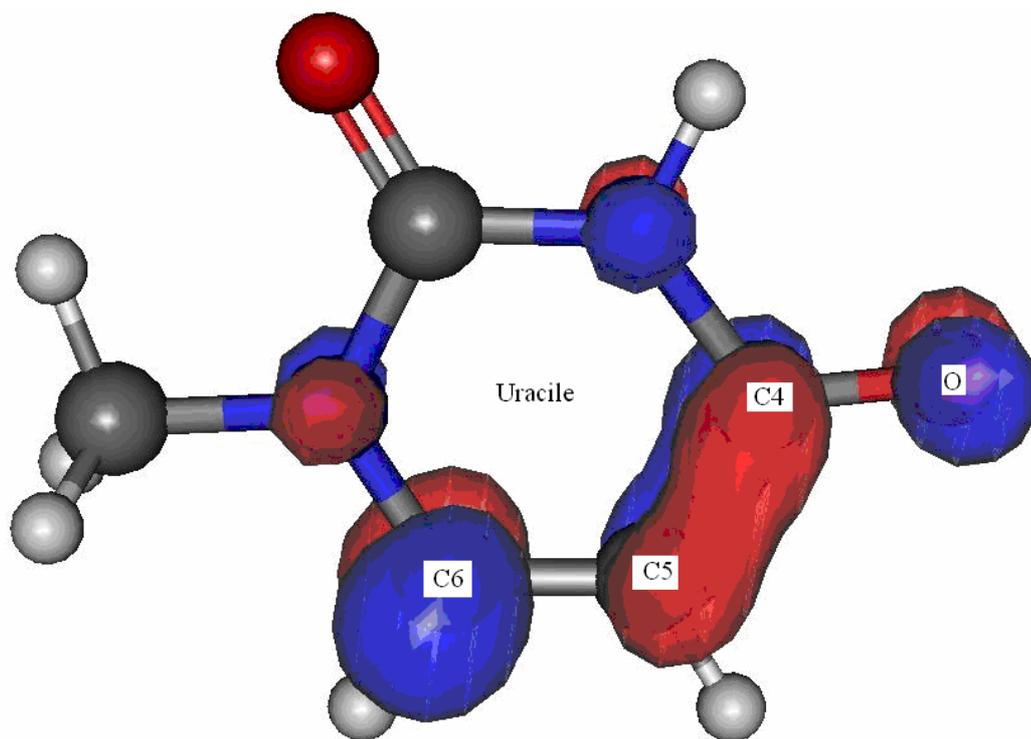


Fig. 11 orbitale LUMO uracile-C4=O.

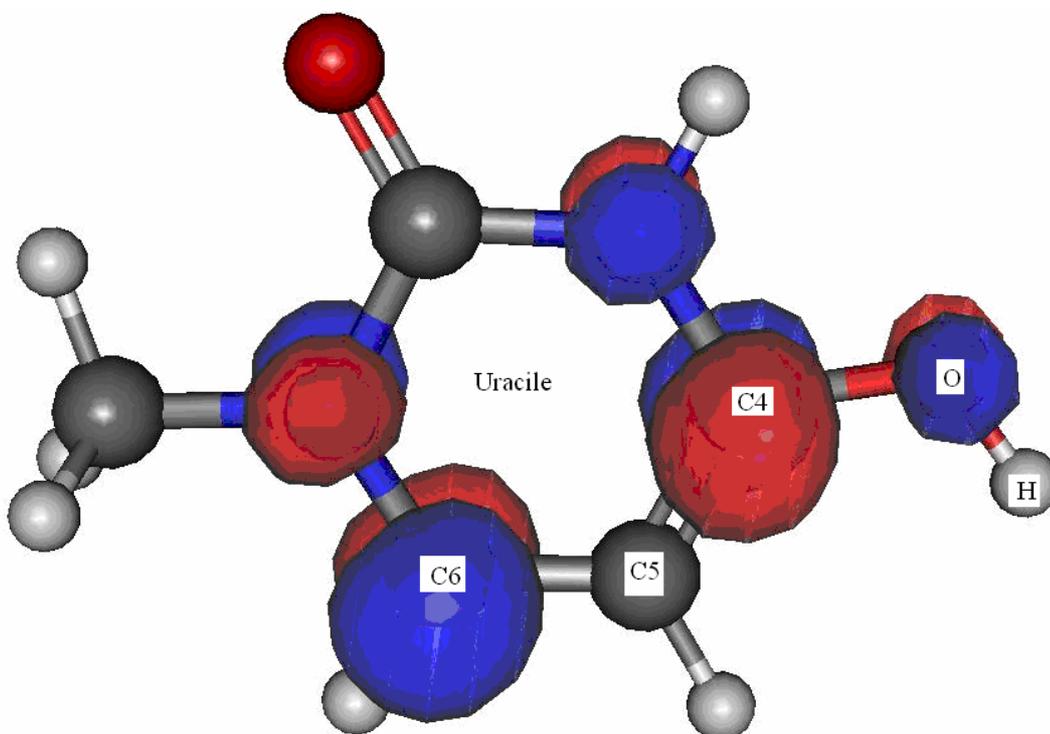


Fig. 12 orbitale LUMO uracile-C4-OH.

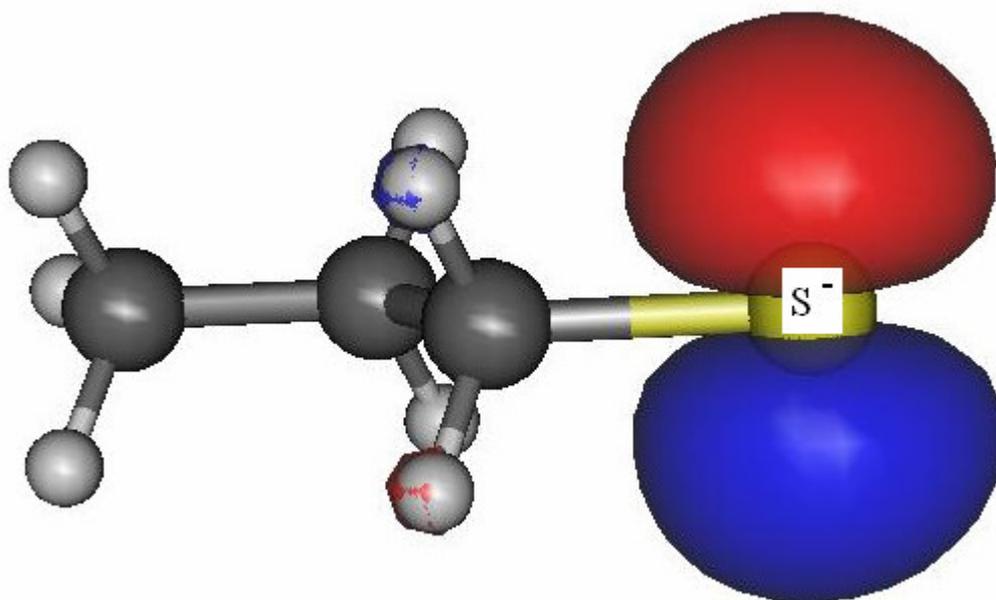


Fig. 13 orbitale HOMO  $^-S-CH_2-CH_2-CH_3$ .

Allo scopo di mostrare che il legame idrogeno, tra l'atomo di ossigeno legato all'atomo di carbonio C4 del dUMP è in grado di stabilizzare il legame con l'atomo di zolfo della Cys 146, è stato effettuato un calcolo scan mediante Gaussian 03 [4], forzando il trasferimento di un protone legato al succinato atomo di ossigeno verso la molecola di acqua presente nella struttura cristallografica dell'enzima TS e rappresentata (colore rosso) in fig.3. come mostrato in fig.14.

L'ottimizzazione geometrica è stata eseguita durante ogni step del trasferimento protonico.

Un analogo calcolo è stato eseguito sostituendo l'atomo di ossigeno legato al carbonio C4 dell'uracile con uno di zolfo.

I risultati sono mostrati in fig. 16 e 17.

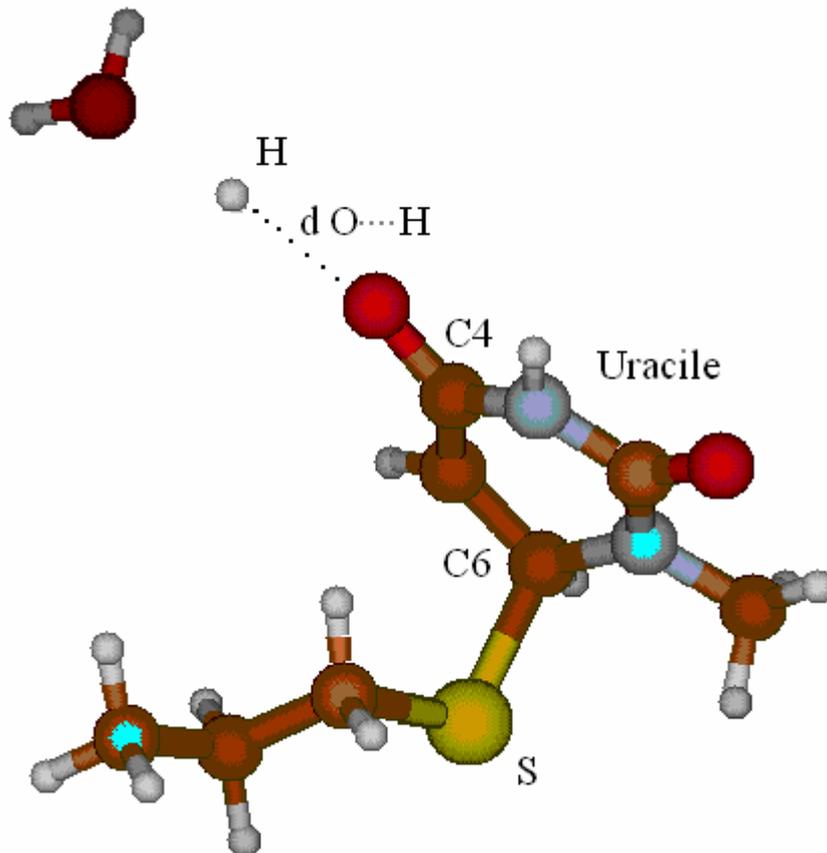


fig. 14 calcolo “scan” con trasferimento di un protone tra l’ossidrile connesso all’atomo di carbonio C4 dell’uracile ed una molecola di acqua. Gli atomi di carbonio e di azoto contrassegnati in azzurro e l’atomo di ossigeno dell’acqua sono stati “congelati” durante l’ottimizzazione geometrica. (d O...H rappresenta la distanza tra i due atomi)

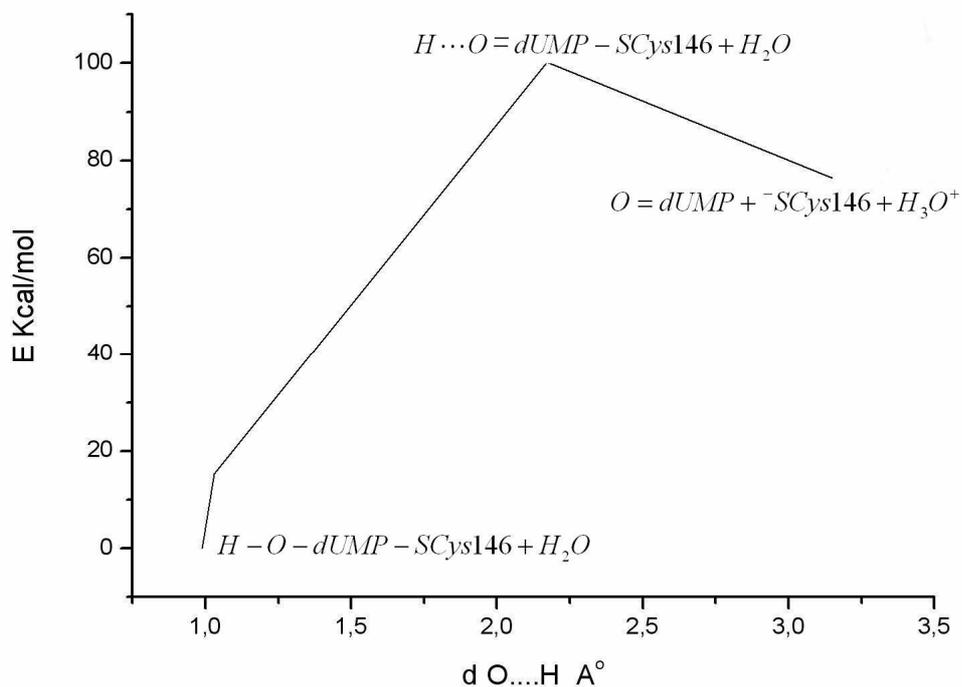


fig.15 grafico dell'energia delle strutture ottimizzate durante il trasferimento di un protone tra l'atomo di ossigeno legato al carbonio C4 dell'uracile ed una molecola di acqua. Non vi è rottura del legame con lo zolfo della Cys 146 fino a che la distanza tra O ed H non raggiunge 2.50 Å°. Pertanto il legame H è in grado di stabilizzare la struttura.

Il riferimento zero dell'energia corrisponde allo stato iniziale (idrogeno legato all'ossigeno).

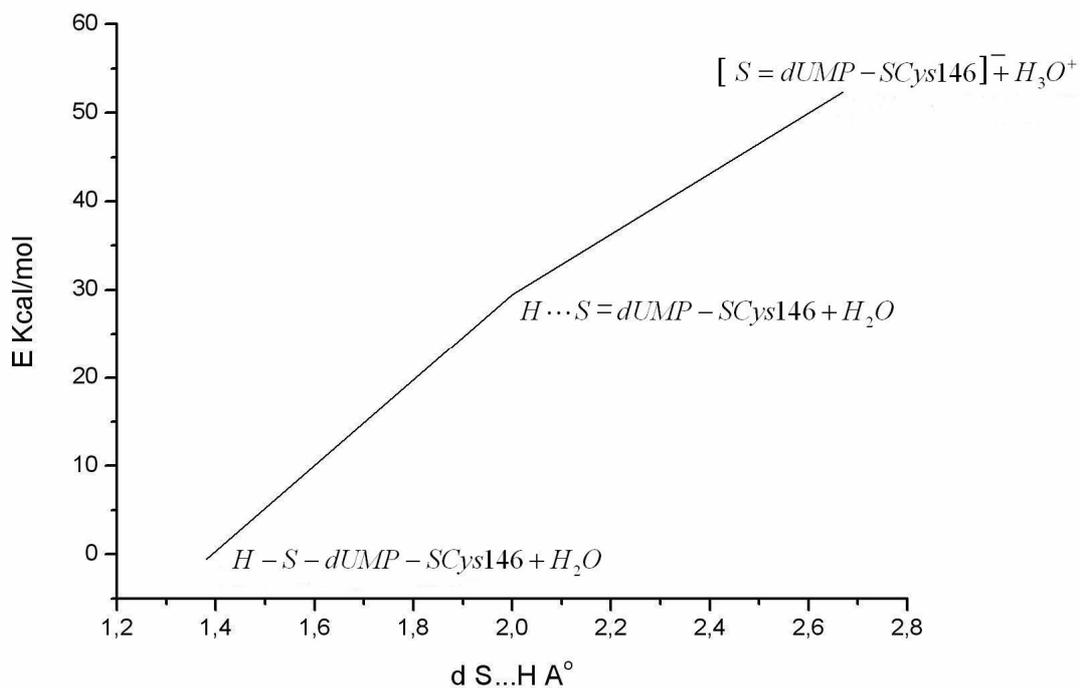


fig.16 grafico dell'energia delle strutture ottimizzate durante il trasferimento di un protone tra l'atomo di zolfo legato al carbonio C4 dell'uracile ed una molecola di acqua. Non vi è rottura del legame con lo zolfo della Cys 146 indipendentemente dalla distanza tra S ed H. Il riferimento zero dell'energia corrisponde allo stato iniziale (idrogeno legato allo zolfo).

## Conclusioni

Si è dimostrata l'applicabilità delle equazioni PC a sistemi molecolari privi di simmetria traslazionale.

Si sono modificate le suddette equazioni in modo da applicarle a sistemi non periodici, mentre fino ad ora sono state applicate solo ad essi.

E' stato utilizzato il programma Embed per verificare la possibilità di ripartire in porzioni un polipetide, allo scopo di effettuare calcoli su ogni singola porzione.

Si è valutata la dimensione minima dei cluster al fine di ottenere convergenza dell'energia di reazione e della struttura elettronica.

La struttura elettronica converge rapidamente quasi indipendentemente dalla dimensione del cluster, mentre l'energia di reazione presenta una convergenza più lenta che è migliore se i tagli sono effettuati in corrispondenza del legame peptidico.

Il lavoro è valso come test di fattibilità per un progetto più lungo e ambizioso, che consente di costruire sistemi di programmi per trattare in modo quantomeccanico molecole di interesse biologico, che riguardino ciascuno un dominio limitato, ottenendo successivamente in modo corretto la funzione d'onda dell'intero sistema.

Nell'ambito dell'analisi dei metodi di localizzazione per le grandi molecole, si è indagata in modo particolare la reattività di fullereni e nanotubi nei confronti di OH radicale in quanto è lo step iniziale di molti meccanismi di ossidazione in fase liquida e gas.

La reazione con OH radicale, riveste notevole importanza per la "grossa" famiglia chimica della fuliggine, in quanto in tutte le reazioni di ossidazione della stessa, fotochimiche elettrochimiche etc. si ha addizione di OH radicale al doppio legame.

Mediante l'uso della funzione integrata di Fukui e il calcolo della stessa in modo analitico nel caso di substrati dotati di simmetria si è correlata la reattività di fullereni e nanotubi all'inverso del numero di atomi di carbonio degli stessi.

Sia nel caso di nanotubi, calcolo periodico, e di cluster finiti che di fullereni si è trovato un ottimo accordo tra la predizione teorica e il risultato ottenuto per via computazionale utilizzando Gaussian03 per il calcolo di cluster e Crystal03 per il calcolo periodico.

Relativamente al calcolo periodico è stato inoltre possibile suddividere i nanotubi in tre famiglie di reattività collegandole al gap dei substrati mediante l'uso della "local softness" e il calcolo analitico della stessa.

Si è inoltre mostrato che al tendere all'infinito del raggio della sottofamiglia a basso gap dei nanotubi periodici il risultato ottenuto dai dati analitici coincide con il calcolo planare di un grafene periodico relativamente allo stesso tipo di reazione.

Si è inoltre proceduto all'analisi della reattività dei cluster di nanotubi mediante la funzione di Becke-Savin (ELF) dalla quale è risultato che la reattività di nanotubi anticorrela con la somma degli elementi diagonali della matrice di covarianza permettendo una ripartizione degli stessi in due famiglie di reattività armchair e zig-zag.

Si è inoltre mostrato che l'aumento di reattività dei nanotubi a zig-zag al crescere delle dimensioni geometriche è correlato ad una diminuzione del grado di delocalizzazione elettronica di tali sistemi.

Nell'ambito dell'analisi dei metodi di localizzazione per le grandi molecole, si è indagata in modo particolare la struttura dell'enzima TS e il primo step di reazione dello stesso enzima con dUMP.

Nell'ambito di tale analisi si è concluso che:

1) Se la Cys 146 possiede il gruppo tiolo  $-SH$  protonato ci si aspetta una spontanea ionizzazione della Cys 146 ed un trasferimento di un protone verso il gruppo monofosfato del dUMP.

Se il target dell'attacco per la Cys 146 sul dUMP-5-X è l'atomo di carbonio C6 la Cys 146 dovrebbe essere deprotonata cioè:



2) La presenza dei sostituenti (C5)-OH o (C5)-F nel dUMP promuove l'approccio della Cys 146 verso l'atomo C6 del dUMP.

3) L'attacco nucleofilo dell'atomo di zolfo della Cys 146 all'atomo di carbonio C5 del dUMP deve essere concertato con la formazione di un legame tra un atomo di idrogeno e l'atomo di ossigeno connesso all'atomo di carbonio C4 del dUMP o con la presenza di un donatore di idrogeno in vicinanza con la funzione di neutralizzatore di carica e come sorgente di energia aggiuntiva formando un legame idrogeno con l'atomo di ossigeno connesso con l'atomo di carbonio C4 del dUMP.

4) L'atomo di idrogeno legato con l'atomo di ossigeno connesso all'atomo di carbonio C4 del dUMP funziona come una sorta di "interruttore molecolare" rendendo stabile o meno il legame dell'atomo di zolfo della Cys 146 con l'atomo di carbonio C6 del dUMP.

Tale "interruttore" non funziona se si sostituisce l'atomo di ossigeno connesso con l'atomo di carbonio C4 del dUMP con un gruppo tiolo o tione.

L'effetto "interruttore" è debolmente dipendente dai gruppi legati nella posizione C5 del dUMP ( $-H$ ,  $-OH$ ,  $-F$ ,  $-O-CH_3$ ,  $-CH_2-OH$ ) e dipende inoltre debolmente dal numero di protoni legati al gruppo  $-PO_4^{2-}$  del dUMP ( $-PO_4^{2-}$ ,  $-HPO_4^-$ ,  $-H_2PO_4$ ).

L'effetto della restante parte dell'enzima è di secondaria importanza rispetto all'interazione a due corpi.

## Bibliografia

- [1] C. Pisani, R. Dovesi, R. Nada, L.N. Kantorovich Ab initio Hartree-Fock perturbed-cluster treatment of local defects in crystals *J. Chem. Phys.* 92 (12) 1990.
- [2] C. Pisani, U. Birkeneuer, S. Casassa and F. Corà, Embed01 User's manual, University of Torino, Torino (2001).
- [3] Crystal software sviluppato dal gruppo di Chimica Teorica dell'Università di Torino e dal Computational Material Science Group at Daresbury Laboratory.
- [4] Gaussian 03, Revision C.01,  
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,  
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski,

B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[5] S. Huzinaga The ab initio model potential method and the optimized orbitals for the multiconfiguration self-consistent field-configuration interaction approach *International Journal of Quantum Chemistry* 60 (1) 1998

[6] Boccaleri E, Arrais A, Frache A, et al.

Comprehensive spectral and instrumental approaches for the easy monitoring of features and purity of different carbon nanostructures for nanocomposite applications *Materials Science and Engineering B-solid State Materials for Advanced Technology* 131 (1-3): 72-82 July 15 2006

[7] Arrais A, Diana E, Gervasio G, et al. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of four  $[(\eta(6)\text{-PAH})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  complexes (PAH = pyrene, perylene, chrysene, 1,2-benzanthracene) *European Journal of Inorganic Chemistry* (7): 1505-1513 APR 2 2004

[8] Arrais A, Boccaleri E, Diana E Efficient direct water-solubilisation of single-walled carbon nanotube derivatives *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 12 (4): 789-809 2004

[9] Arrais A, Gobetto R, Rossetti R, et al.

Synthesis and spectral characterization of water-soluble derivatives of C-70 and high-order fullerene mixture (C-76, C-78 and C-84) achieved by chemically induced air oxidation *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 16 (2): 79-96 2006.

[10] Hernandez and Miller *Chem. Phys. Lett.* 214, 129 1993

- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [12] G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, J. Chem. Phys. 94, 6081 (1991).
- [13] J. A. Pople, P. M. W. Gill, and B. G. Johnson, Chem. Phys. Lett. 199, 557 (1992).
- [14] Phys. Rev. B Vol. 64, 113402
- [15] Phys. Chem. B 2005,109,52-65
- [16] Phys. Rev. B Vol. 65, 153405
- [17] Phys.Chem.Comm, 2003 ,6(6), 24-27
- [18] Int. J. Mol. Sci. 2002,3,310-323
- [19] J. Comp. Chem. ,1999, 20, 129-154
- [20] JChemEd. 1999, Vol. 76 No. 2
- [21] Phys. Rev. B Vol. 71 075418
- [22] Phys.Chem.Chem.Phys. 2004,6,256-260
- [23] Rode W, Postępy Biochemii 42(2), 1996, 133-140 [in polacco]
- [24] Rode W, Postępy Biochemii 32(4), 1986, 401-420 [in polacco]
- [25] Lackey DB, Groziak MP, Sergeeva M, Beryt M, Boyer C, Stroud RM, Sayre P, Park JW, Johnston P, Slamon D, Shepard HM, Pegram M., Biochem Pharmacol. 2001 Jan 15;61(2):179-89.
- [26] Soloway AH, Zhuo JC, Rong FG, Lunato AJ, Ives DH, Barth RF, Anisuzzaman AKM, Barth CD, Barnum BA, Journal of Organometallic Chemistry 581 (1-2): 150-155 Jun 5 1999
- [27] Li Q, Boyer C, Lee JY, Shepard HM. Mol Pharmacol. 2001 Mar;59(3):446-52
- [28] [www.rcsb.org](http://www.rcsb.org)
- [29] Pettersen, E.F., Goddard, T.D., Huang, C.C., Couch, G.S., Greenblatt, D.M., Meng, E.C., and Ferrin, T.E. "UCSF Chimera - A

Visualization System for Exploratory Research and Analysis." J. Comput. Chem. 25:1605-1612 (2004).

[30] M. Torrent, T. Vreven, D. G. Musaev, K. Morokuma, O.Farkas and H. B.Schlegel, J. Am. Chem. Soc. 124, 192-193 (2002)

[31] GaussView, Version 3.09, Roy Dennington II, Todd Keith, John Millam, Ken Eppinnett, W. Lee Hovell, and Ray Gilliland, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2003

[32] Finer-Moore, J.S., Santi, D.V., Stroud, R.M. (2003) Biochemistry 42, 248-256

## **Sommario:**

**Introduzione..... iii**

**1) Trattazione dei difetti locali nei cristalli  
mediante metodo “ab initio” di Hartree-Fock  
su cluster perturbato .....1**

1.1) Introduzione .....	1
1.2) L'equazione per il cluster perturbato (PC), notazione di base e fondamenti matematici.....	2
1.3) Calcolo matrici a blocchi.....	4
1.4) Funzioni di Green .....	5
1.5) Operatore $Q=zS-F$ .....	9
1.6) Funzioni di Green e “matrice densità degli stati” .....	11
1.7) Derivazione dell'equazione PC.....	13
1.8) Definizione “operatoriale” di $G^\pm(z)$ .....	28

**2) Trattazione dei “difetti molecolari”  
mediante l'equazione PC. ....30**

2.1) Applicazione delle equazioni PC al caso di una molecola “lineare” .....	36
---	----

**3) Metodo ab initio del modello di potenziale e  
orbitali ottimizzati per la configurazione del**

**campo autoconsistente multiconfigurazionale e  
approccio alle interazioni.....40**

- 3.1) Prodotti generalizzati e condizione di forte ortogonalità ..... 41
- 3.2) Prodotti generalizzati di funzioni. .... 42
- 3.3) Caso di due gruppi elettronici..... 44
- 3.4) Equazioni di Hartree Fock ..... 51

**4) Verifica delle equazioni ottenute relative  
“all’embedding molecolare”, studio di  
fattibilità.....56**

- 4.1) Introduzione ..... 56
- 4.2) Studio di fattibilità ( “finto periodico unidimensionale”) ..... 60
- 4.3) Calcolo energia di reazione (1D)..... 66
- 4.4) Studio di fattibilità ( “finto periodico bidimensionale”)..... 69

**5) Studio computazionale di composti ad alta  
delocalizzazione elettronica. ....77**

- 5.1) Calcolo delle strutture..... 77
- 5.2) Analisi dei risultati..... 80
- 5.3) Test del metodo di calcolo oniom su composti ad alta  
delocalizzazione elettronica. .... 93

**6) Studio DFT della reattività di nanotubi di  
carbonio e fullereni.....101**

- 6.1) introduzione ..... 101
- 6.2) Metodi computazionali ..... 102
- 6.3) Energia di reazione. .... 106
- 6.4) Hardness, softness e funzione di Fukui. .... 108
- 6.5) Funzione di Fukui per substrati “simmetrici”. .... 111

6.6) Local softness per substrati “simmetrici” .....	112
6.7) Analisi della reattività per i nanotubi periodici. ....	115
6.8) Local softness per sistemi a gap nullo. ....	118
6.9) Analisi della reattività per cluster di nanotubi.....	122
6.10) Approssimazione del cluster di nanotubi ad un substrato simmetrico.....	123
6.11) Carica di Mulliken per i cluster di nanotubi.....	127
6.12) Reattività dei fullereni. ....	128
6.13) Analisi topologica sui cluster di nanotubi. ....	129
6.14) Effetto ai bordi per i cluster di nanotubi.....	131
6.15) Analisi ELF per i cluster di nanotubi.....	132

**7) Applicazione delle tecniche di partizione alle  
molecole con bassa delocalizzazione elettronica.  
.....136**

**Studio quanto-meccanico DFT del modello del  
sito attivo del complesso dell’enzima timidilate  
sintasi con dUMP-5-X ( X=OH,F,H,-OCH<sub>3</sub>,  
CH<sub>2</sub>OH ). .....136**

7.1) Introduzione.....	136
7.2) Modellizzazione del sito attivo.....	138
7.3) Modellizzazione del primo step della reazione. ....	149

**Conclusioni.....162**

**Bibliografia .....166**