



UNIVERSITÀ DEL SALENTO

DIPARTIMENTO DI MATEMATICA E
FISICA

"ENNIO DE GIORGI"

Corso di laurea in Fisica

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Effetti dei Plasmoni di Superficie sulla Fotoisomerizzazione dell'Azobenzene

Relatori:

Prof. Giampaolo CÒ 

Prof. Stefano CORNI

Dr. Stefania D'AGOSTINO 

Laureanda:

Lucia Cascino

Anno Accademico 2020 - 2021

Classificazione Tesi di Ricerca

Indice

Introduzione	1
I Teoria e metodi	5
1 La plasmonica molecolare	6
1.1 I costituenti	6
1.1.1 I plasmoni localizzati di superficie (LSPs)	6
1.1.2 Le eccitazioni molecolari	10
1.1.2.1 Il principio di Franck-Condon	11
1.1.2.2 Livelli elettronici	12
1.2 I regimi di interazione molecola-plasmon	14
1.2.1 Accoppiamento debole	15
1.2.2 Accoppiamento forte	16
1.2.3 Regime di trasferimento di carica	19
1.3 La plasmonica molecolare	20
1.4 La chimica polaritonica e le PoPES	21
2 Metodi teorici per la risoluzione di equazioni a molti corpi	24
2.1 Teoria del funzionale della densità (DFT)	24
2.1.1 La formulazione generale	24
2.1.2 Potenziale di scambio e correlazione	28
2.2 Teoria del funzionale della densità dipendente dal tempo (TDDFT)	30
2.2.1 La formulazione generale	30
2.2.2 TDDFT in regime lineare	34
2.2.2.1 Equazione di Casida	36
2.2.2.2 Contributi di singoletto e tripletto	38
2.2.2.3 Aspetti problematici	39
3 Aspetti computazionali	41
3.1 Metodi DFT per la fisica dello stato solido	41
3.1.1 Il set di base delle onde piane	42
3.1.2 Gli pseudopotenziali	43

3.1.3	Quantum ESPRESSO	45
3.1.4	PWscf	47
3.1.5	PWneb	49
3.2	Metodi DFT per la chimica teorica	51
3.2.1	Set di base di onde localizzate	51
3.2.2	L'approssimazione ECP	53
3.2.3	ORCA	54
3.2.3.1	Approssimazione RIJCOSX	54
II	Risultati	56
4	Studio ab initio dei cluster di argento	57
4.1	I cluster di argento nella letteratura	57
4.2	Risposta ottica dei cluster di Ag_{20} , Ag_{35}^{+1} e Ag_{35}^{-5}	58
4.3	Analisi del caso Ag_{20}	61
5	Studio ab initio della molecola dell'Azobenzene	68
5.1	Importanza del sistema scelto	68
5.2	Calcoli preliminari	71
5.3	PES dello stato fondamentale	72
5.3.1	Scelta dell'algoritmo di ottimizzazione	75
5.4	Calcolo degli stati eccitati	76
5.4.1	Studio preliminare: scelta del potenziale di scambio e corre- lazione	80
5.4.2	Risultati	81
5.5	PES degli stati eccitati	83
6	Sistema ibrido: Azobenzene e cluster	86
6.1	Confronto tra le PES di stato fondamentale	88
6.2	Calcolo degli stati eccitati	89
6.2.1	Stati a trasferimento di carica	96
6.2.2	Stati polaritonici	99
6.2.2.1	Analisi al variare della distanza	100
6.2.2.2	Ruolo dell'orientazione dei dipoli nel processo di accoppiamento forte	101
6.2.3	Stati plasmonici perturbati	102
6.3	Perturbazioni delle PES e PoPES	105
	Conclusioni	109

Appendici	111
A Posizioni atomiche rilassate dei sistemi isolati	111
B Input di Quantum Espresso	114
B.1 Calcoli SCF e relax	114
B.2 NEB	116
C Input di ORCA	118
C.1 Calcolo degli spettri	118
D Sigle	119
Bibliografia	ii

Introduzione

I foto-switch molecolari sono molecole capaci di modificare la loro struttura reversibilmente, trasformandosi da un isomero ad un altro se sottoposte a radiazione elettromagnetica opportuna. Quando tali molecole sono eccitate otticamente, cambiano istantaneamente le loro proprietà fisiche e chimiche e, di conseguenza, le funzioni biologiche che queste possono svolgere; tale caratteristica le rende oggetti estremamente promettenti per un controllo post-sintesi delle proprietà chimiche e fotochimiche dai sistemi atomistici che le contengono.

È noto che i processi fotochimici possono essere manipolati agendo sulla formula chimica delle molecole in questione (funzionalizzazione, protonazione, ecc.) o controllando l'ambiente ad esse circostante (solventi, mutazioni nelle proteine ecc.) e che questi effetti possano essere previsti da appropriati modelli computazionali, necessari per definire ed ottimizzare possibili applicazioni tecnologiche. Negli ultimi anni, diversi studi sperimentali di elettrodinamica quantistica hanno dimostrato come un controllo ed un'ingegnerizzazione della fotochimica di determinate molecole possano essere ottenuti anche mediante processi di accoppiamento forte (o *strong coupling*) tra le eccitazioni molecolari ed i modi fotonici di cavità (anche di punto zero o *vacuum field*). Tali evidenze hanno dato vita ad una nuova branca delle nanotecnologie, a cavallo tra la nanofotonica e la chimica: la (foto)chimica polaritonica (o *polariton chemistry*). Il concetto di base di tale settore emergente riguarda la manipolazione delle strutture chimiche (chimica) e delle reazioni fotochimiche (fotochimica) attraverso la formazione di polaritoni, ovvero stati ibridi radiazione-materia di notevole interesse sia da un punto di vista della fisica fondamentale che applicata. L'idea alla base di questo lavoro di tesi consiste nel concepire e studiare teoricamente processi di (foto)chimica polaritonica che sfruttino per la componente fotonica i plasmoni localizzati di superficie (o *localized surface plasmons*, LSPs), da anni oggetto di studio della plasmonica e della pla-

smonica molecolare. Da un punto di vista teorico, tali modi fotonici hanno una componente dissipativa importante che non consente una trattazione esaustiva con i modelli della QED (*Quantum Electrodynamics*). Nell'ambito della QED, inoltre, una descrizione semplificata della (foto)reattività molecolare basata sulla scelta di un determinato schema a due livelli quanto-meccanici (roto-vibrazionali o elettronici), porterebbe a trascurare processi importanti nell'interazione dell'emettitore quantistico con la nanoantenna ottica in grado di supportare il modo plasmonico. Un maggiore livello di precisione può essere raggiunto dai cosiddetti metodi ab initio della meccanica quantistica, comunemente usati per esplorare le superfici di energia potenziale degli stati elettronici molecolari. In particolare, i metodi basati sulla Teoria del Funzionale Densità (DFT) e della sua estensione dipendente dal tempo (TD-DFT) (nell'ambito dell'approssimazione *Linear Response*) sembrano rappresentare un buon compromesso tra accuratezza ed efficienza per esplorare le curve dell'energia potenziale degli stati elettronici molecolari e, quindi, la fotochimica delle molecole organiche, isolate o interagenti con nanostrutture plasmoniche nanometriche o subnanometriche. Approcci basati sulla TD-DFT negli ultimi anni sono già stati applicati per lo studio della risposta ottica di cluster metallici o più in generale plasmonici: diversi studi hanno evidenziato come, soprattutto per l'argento, cluster di pochi nanometri (< 5 nm) possano essere sufficienti per ottenere moti di eccitazione collettivi dalla chiara natura o connotazione plasmonica.

In questo lavoro di Tesi si propone, dunque, nell'ambito degli schemi DFT e TD-DFT, un'analisi computazionale delle curve dell'energia potenziale (o *Potential Energy Surfaces* - PES) dello stato fondamentale e dei primi stati eccitati per la molecola dell'Azobenzene isolato ed interagente con il cluster tetraedrico di argento Ag_{20} posto nelle immediate vicinanze (5 \AA) allo scopo di studiare la natura dell'interazione elettro-ottica tra le due componenti e ricostruire eventuali curve potenziali polaritoniche (o *polariton* PES, PoPES). La scelta dell'Azobenzene è da ricondursi al fatto che per tale foto-switch il processo di isomerizzazione avviene nell'intervallo della luce visibile e quindi in un intervallo di frequenze risonanti con quelle delle principali eccitazioni plasmoniche di nanoparticelle e cluster di metalli nobili. Inoltre, lo studio di questa molecola è ben documentato in letteratura, in quanto risulta un'ottima candidata per applicazioni in biologia e nanomedicina basate su foto-switch molecolari (foto-farmacologia ed optogenetica).

Individuato un percorso di foto-isomerizzazione possibile in assenza del plasmone, si è proceduto quindi nel calcolare gli spettri di assorbimento di 32 sistemi ibridi costituiti dal cluster Ag_{20} interagente con le 32 conformazioni diverse individuate per la trasformazione dell'azobenzene da *trans* a *cis* e nell'analizzare, studiando le densità di carica di transizione alle varie eccitazioni, la natura dei picchi e quindi delle curve di energia potenziale in tal modo ricostruite.

L'elaborato si articola in due sezioni con un impianto alquanto simmetrico: una dal carattere teorico-introdotivo ed una relativa alle analisi computazionali effettuate, i risultati ottenuti e le conclusioni tratte. L'architettura prevede 6 Capitoli e può essere schematizzata come segue. Nel Capitolo 1 verranno introdotte in maniera sintetica le nozioni di plasmone localizzato di superficie e di eccitazione molecolare alla base della plasmonica molecolare e della chimica polaritonica; il capitolo è da intendersi quale introduzione al contesto scientifico di interesse nel quale si colloca il presente lavoro di tesi. Nel Capitolo 2 verranno descritte la teoria del funzionale densità e la sua estensione dipendente dal tempo con un'attenzione particolare all'approssimazione della risposta lineare (utilizzata in questo lavoro) ed allo schema di Casida. Nel Capitolo 3 saranno invece illustrati i metodi DFT utilizzati, sia quello ad onde piane sia quello a funzioni d'onda localizzate nonché tutti i dettagli computazionali rilevanti per la trattazione dei risultati (funzionali e set di base utilizzati). Nello stesso capitolo, verrà schematizzato il metodo NEB (nudged elastic band), utilizzato per la ricerca del percorso di minima energia (MEP), necessario per la ricostruzione del processo di isomerizzazione dell'Azobenzene. Allo scopo di favorire una lettura agevole dei risultati sul sistema ibrido, la sezione relativa ai risultati (sezione II) verterà dapprima sulle caratteristiche del cluster di argento analizzato (Capitolo 4) e successivamente sulle proprietà chimico-fisiche del foto-switch isolato (Capitolo 5). Nel Capitolo 6 sarà presentato il metodo seguito per lo studio del sistema ibrido, verranno esposti i risultati ed interpretati alla luce di diverse analisi. Il confronto tra le PES del sistema ibrido e quelle del sistema molecolare isolato consentirà di ipotizzare alcune importanti conseguenze sulle perturbazioni indotte sulla foto-fisica dell'Azobenzene dalla presenza del metallo. In generale, uno studio dell'energia potenziale polaritonica, quale quello affrontato in questo lavoro teorico-computazionale, oltre che a porre le basi metodologiche per una trattazione unitaria di sistemi sino ad ora appannaggio di comunità scientifiche disgiunte, può prevedere cambiamenti significativi nel

comportamento di un foto-switch sotto illuminazione, aprendo così la strada ad uno sviluppo della *polariton chemistry* e quindi ad una manipolazione controllata di interessanti reazioni fotochimiche.

La plasmonica molecolare e la chimica polaritonica sono campi di ricerca molto recenti con diverse applicazioni nanotecnologiche, che vanno dall'informazione quantistica alle scienze della vita (biologia, medicina). Creando stati ibridi metallo-molecola si può, infatti, pensare di controllare o riprogettare la foto-fisica di cromofori di fondamentale interesse applicativo quali le stesse basi del DNA. Questo potrebbe avere effetti importanti sull'efficacia di alcune terapie farmacologiche nonché sulla gestione delle mutazioni genetiche e la riduzione del danneggiamento da esposizione a radiazione ultravioletta.

Parte I

Teoria e metodi

La plasmonica molecolare e l'interazione molecola - plasmone

La plasmonica si occupa dello studio dei plasmoni, cioè i quanti di eccitazione (quasi-particelle) prodotti dalle oscillazioni collettive del plasma di elettroni di conduzione dei metalli. Sebbene i plasmoni siano noti da molti decenni, è stato nel corso dei primi anni del 2000, che si è registrato un forte incremento nello studio delle loro proprietà, con applicazioni differenti che vanno dal campo della sensoristica, al campo della nano-fotonica.

Quando si studia l'accoppiamento, a livello nanometrico, tra molecole e nano-strutture metalliche, si parla di plasmonica molecolare, che è un settore di studio interdisciplinare che unisce la nanofotonica alla chimica.

Nell'ambito di questo lavoro di tesi, è stata posta l'attenzione in particolar modo sullo studio dell'interazione in accoppiamento debole, accoppiamento forte e nel regime di trasferimento di carica tra i costituenti modellizzabili a livello atomistico: i plasmoni localizzati di superficie e le eccitazioni molecolari.

Un promettente ambito di applicazione, alla luce degli studi riportati in letteratura, è la chimica polaritonica, il cui obiettivo è la manipolazione delle reazioni chimiche mediante l'interazione tra plasmoni ed eccitoni molecolari.

1.1 I costituenti

1.1.1 I plasmoni localizzati di superficie (LSPs)

L'interazione dei metalli con i campi elettromagnetici può essere compresa usando la teoria elettromagnetica classica e quindi le equazioni di Maxwell. Questa descrizione è valida nel caso di strutture nanometriche di grandezza superiore al cammino libero medio dell'elettrone e se la spaziatura dei livelli energetici risulta

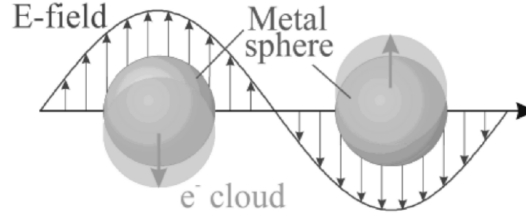


Figura 1.1: Rappresentazione schematica dell'oscillazione del plasma elettronico per una sfera metallica; si mostra il dislocamento degli elettroni di conduzione. Immagine tratta da [55].

minore dall'energia termica $k_B T$ a temperatura ambiente. È possibile inoltre descrivere molte proprietà ottiche dei metalli su un ampio intervallo di frequenze, utilizzando il modello del plasma di elettroni, cioè si assume che essi si muovono liberamente nel reticolo cristallino, in un potenziale generato dagli ioni positivi. Gli effetti dell'interazione tra potenziale del reticolo ed elettroni e della repulsione coulombiana tra le cariche, sono inglobati nella massa effettiva dell'elettrone, in modo da considerare l'elettrone libero [55].

Quando viene applicato un campo elettrico esterno oscillante, gli elettroni iniziano a muoversi collettivamente. Il moto risultante risulterà smorzato a causa delle collisioni che avvengono con una frequenza caratteristica $\gamma = 1/\tau$, dove τ è detto tempo di rilassamento del gas di elettroni. Risolvendo l'equazione del moto degli elettroni, si può calcolare la funzione dielettrica per un gas di elettroni:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.1)$$

dove $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}$ è la frequenza del plasma di elettroni, con N la densità numerale degli elettroni e ϵ_0 la costante dielettrica del vuoto. Si può notare che la funzione ha una componente reale e una immaginaria.

Il quanto dell'oscillazione collettiva degli elettroni è detto *plasmone di volume*. La relazione di dispersione del campo elettromagnetico, rappresentata in Figura 1.2, può essere determinata da $k^2 = \epsilon\omega^2/c^2$:

$$\omega(k) = \sqrt{\omega_p^2 + \frac{k^2}{\epsilon}}. \quad (1.2)$$

Anche all'interfaccia tra metallo e dielettrico, in presenza di un campo elettroma-

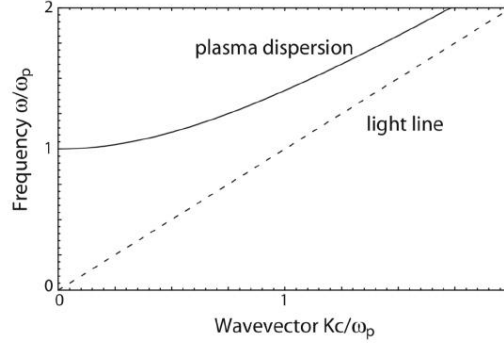


Figura 1.2: Relazione di dispersione del gas libero di elettroni. La propagazione dell'onda elettromagnetica è permessa solo per $\omega > \omega_p$. Immagine tratta da [59].

gnetico è possibile osservare delle oscillazioni collettive di elettroni, queste sono dette *plasmoni di superficie* (surface plasmons) [59].

Se si considera una nanoparticella metallica immersa in un campo elettromagnetico, la distinzione tra plasmoni di superficie e di volume diventa superflua. Quindi si distinguono due casi: se la nanostruttura è più piccola della lunghezza d'onda della luce incidente si parla di *plasmoni localizzati di superficie* (LSP), mentre se le dimensioni della nanoparticella sono confrontabili o maggiori della luce incidente, di *polaritone di superficie* (SPP). I primi, sono oscillazioni collettive e non propaganti degli elettroni di conduzione del metallo, mentre i secondi possono muoversi attraverso la superficie della nanostruttura.

Gli LSPs sono schematizzati con oscillatori armonici smorzati, a causa della forza attrattiva degli ioni del reticolo. La frequenza di oscillazione è determinata dalla massa effettiva degli elettroni, la densità di carica e la geometria (forma e grandezza) della nanoparticella. Ad una determinata frequenza, si ha che gli elettroni oscillano in risonanza con il campo elettrico e come conseguenza si ha una forte amplificazione del campo elettrico sia all'interno della nanoparticella che nell'intorno di essa.

In particolare, se la particella è molto più piccola della radiazione incidente ($d \ll \lambda$) e ha dimensioni minori di 100 nm, è possibile analizzare l'interazione usando l'approssimazione quasi-statica, cioè si può assumere la radiazione costante su tutto il volume della particella, in modo da poterla considerare come se fosse immersa in un campo elettrostatico.

Considerando il caso più semplice, cioè una sfera omogenea di raggio a , immersa in

un mezzo isotropo con costante dielettrica ϵ_m e sottoposta ad un campo elettrico $\mathbf{E} = E_0 \hat{\mathbf{z}}$, si trova che la funzione dielettrica della sfera dipenderà dalla frequenza $\epsilon(\omega)$. Risolvendo l'equazione di Laplace $\nabla^2 \Phi = 0$ con $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$ e inserendo le equazioni al contorno (continuità del campo elettrico all'interno e all'esterno della sfera), si dimostra che il potenziale è

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (1.3)$$

dove $P_l(\cos \theta)$ sono i polinomi di Legendre di ordine l e θ è l'angolo tra il vettore posizione \mathbf{r} e l'asse z . Dividendo nei due contributi, all'interno e all'esterno della nanoparticella, si trova:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (1.4)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (1.5)$$

dove Φ_{out} è dato dalla sovrapposizione del campo applicato e del campo generato dal dipolo collocato al centro della particella. È possibile esprimere la 1.5 in funzione del momento di dipolo $\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0$:

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3}. \quad (1.6)$$

Dal momento di dipolo è possibile ricavare anche la polarizzabilità α :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.7)$$

da cui si può vedere che la polarizzabilità ha un massimo quando il denominatore si annulla, condizione raggiunta a $Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$, nel caso in cui $Im[\epsilon]$ vari lentamente. Questa relazione è detta condizione di Fröhlich ed è associata alla più bassa frequenza di risonanza dei LSPs di una particella metallica, causata dal momento di dipolo. Esistono risonanze di ordine più alto, ma di solito questi modi sono otticamente inattivi, quindi difficili da rivelare e da eccitare (sono detti "dark modes").

Infine si può ricavare il campo elettrico:

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (1.8)$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (1.9)$$

Poiché il campo elettrico dipende dal momento di dipolo e quindi dalla polarizzabilità, si ha che quando è soddisfatta la condizione di Fröhlich, si verifica una forte amplificazione sia del campo elettrico interno che esterno, nelle immediate vicinanze della particella (perché diminuisce come r^{-3}).

È possibile calcolare la frequenza di oscillazione analiticamente nel caso in cui la nanoparticella sia di forma sferica o per sferoidi, usando la teoria di Mie; negli altri casi si utilizzano approssimazioni numeriche, come *Discrete Dipole Approximation* (DDA), *Finite Difference Time Domain* (FDTD), *Boundary Element Method* (BEM), *Finite Element Method* (FEM), etc [71].

1.1.2 Le eccitazioni molecolari

La configurazione elettronica delle molecole è determinata da una serie di livelli energetici, detti orbitali molecolari. Essi risultano occupati fino all'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), separato da una gap dal LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Il numero di elettroni e la loro disposizione negli orbitali determinano le proprietà chimiche della molecola. Il procedimento per collocare gli elettroni segue il principio di Aufbau, il quale impone che gli elettroni debbono essere assegnati agli orbitali disponibili, partendo da quelli ad energia più bassa e salendo in ordine crescente di energia. Ovviamente deve essere soddisfatto il principio di esclusione di Pauli e nel caso di orbitali semivuoti la configurazione adottata sarà quella che presenta il massimo numero di elettroni con spin uguale (regola di Hund) [2].

È possibile promuovere un elettrone da uno stato energetico più basso ad uno stato energetico più alto, fornendo energia alla molecola. In particolare, se l'eccitazione è data da un campo elettromagnetico, la frequenza associata deve essere proporzionale alla differenza tra i due livelli energetici coinvolti nell'eccitazione: $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, dove ν è la frequenza della radiazione elettromagnetica, c è la velocità della luce nel vuoto, h è la costante di Planck e infine, λ è la lunghezza d'onda della luce nel vuoto [2].

Lo spettro di assorbimento di una molecola può essere diviso in tre intervalli, corrispondenti ai principali tipi di transizioni permesse:

- per radiazioni nel vicino infrarosso, si possono osservare eccitazioni vibrazionali;
- nella regione delle microonde si osservano eccitazioni degli stati rotazionali;
- per frequenze appartenenti allo spettro del visibile e dell'ultravioletto, si possono osservare eccitazioni elettroniche.

La probabilità di transizione è descritta dal concetto di forza dell'oscillatore. Esso quantifica la probabilità che un elettrone sul livello E_i effettui la transizione su uno dei livelli E_k . Ognuna di queste transizioni contribuisce all'assorbimento totale per una frazione $f_{ik} < 1$, detta forza dell'oscillatore. La somma delle transizioni dal livello E_i verso i livelli permessi E_k sarà:

$$\sum_k f_{ik} = 1 \quad (1.10)$$

dove k è l'indice che identifica i livelli eccitati [17].

Questa quantità inoltre, è collegata al coefficiente di assorbimento:

$$\kappa = \frac{N_i e^2}{2\epsilon_0 m} \sum_k \frac{\omega f_{ik} \gamma_{ik}}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{ik}^2 \omega^2} \quad (1.11)$$

dove N_i è il numero di atomi per unità di volume sul livello i , γ_i è la larghezza della banda di assorbimento legata alla transizione $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ [17].

1.1.2.1 Il principio di Franck-Condon

In seguito all'assorbimento della radiazione, la molecola sperimenta la transizione su livelli energetici più alti. In generale, come si può vedere dalla Figura 1.3, all'interno di un livello elettronico, sono contenuti vari livelli vibrazionali, tanto da far parlare di transizioni vibroniche, comprendendo con tale termine sia cambiamenti a livello elettronico che vibrazionale.

Il principio di Franck-Condon si basa sull'assunzione che i nuclei non cambino il loro stato energetico durante la transizione, in quanto risultano molto più massivi degli elettroni e di conseguenza, la transizione elettronica, detta *transizione verticale*, avviene in tempi molto più brevi rispetto alla risposta dei nuclei. Per questo motivo, le coordinate nucleari possono essere considerate costanti durante

la transizione e considerati alla stregua di parametri.

Alla luce di queste approssimazioni, il momento di dipolo indotto può essere fattorizzato nel contributo elettronico e nucleare come segue:

$$\mu_{fi} = \langle \psi_f(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \psi_f(\mathbf{R}) | -e \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i + e \sum_{I=1}^M Z_I \mathbf{R}_I | \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \psi_i(\mathbf{R}) \rangle \quad (1.12)$$

dove i pedici i corrispondono allo stato di partenza, i pedici f allo stato eccitato, le coordinate elettroniche sono individuate da \mathbf{r} e quelle nucleari da \mathbf{R} . Le funzioni d'onda elettroniche sono valutate alla geometria del minimo dello stato fondamentale \mathbf{R}_0 . Nell'approssimazione di Franck-Condon, la seconda sommatoria è nulla, in quanto la transizione elettronica può avvenire solo tra stati elettronici ortogonali. Quindi si ricava che

$$\mu_{fi} = \mu_{ef\epsilon_i} S(\psi_f(\mathbf{R}), \psi_i(\mathbf{R})) \quad (1.13)$$

dove $\mu_{ef\epsilon_i}$ è il momento di dipolo indotto elettrico, mentre $S(\psi_f(\mathbf{R}), \psi_i(\mathbf{R}))$ descrive la probabilità di transizione da un livello vibrazionale iniziale ad un livello eccitato ed è legata all'integrale delle funzioni d'onda dei nuclei [2].

1.1.2.2 Livelli elettronici

I livelli energetici elettronici sono separati tra loro da intervalli dell'ordine di qualche eV, quindi la radiazione necessaria per promuovere un elettrone ad un livello elettronico più alto, appartiene all'intervallo del visibile (400-700 nm) e dell'ultravioletto (200-400 nm). Le molecole che assorbono in questo range di lunghezze d'onda sono dette cromofori.

Le transizioni permesse sono regolate dai seguenti criteri di selezione [26]:

- per le molecole aventi un centro di simmetria, sono proibite le transizioni elettroniche che conservano la parità;
- lo spin totale (molteplicità) deve essere conservato: $\Delta S = 0$. Di conseguenza, transizioni da singoletto a tripletto risultano proibite;
- la simmetria della distribuzione elettronica deve essere conservata durante la transizione (regola della simmetria orbitale).

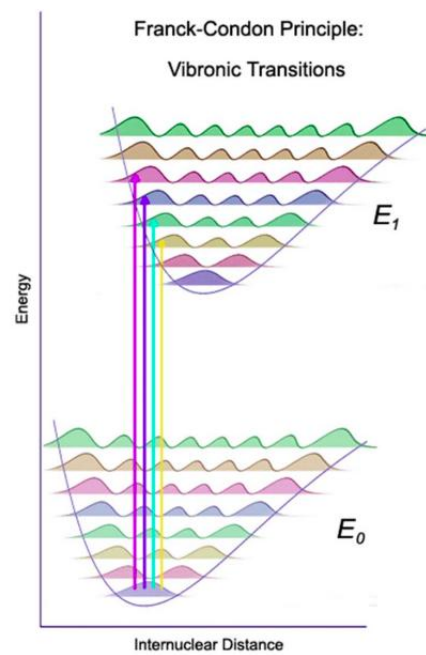


Figura 1.3: Rappresentazione schematica della transizione elettronica dal livello E_0 al livello E_1 , a cui corrispondono diversi stati vibrazionali di arrivo. La transizione è rappresentata con una linea verticale. Immagine del Dr. Kalju Kahn e Bernie Kirtman, Department of Chemistry and Biochemistry, UC Santa Barbara.

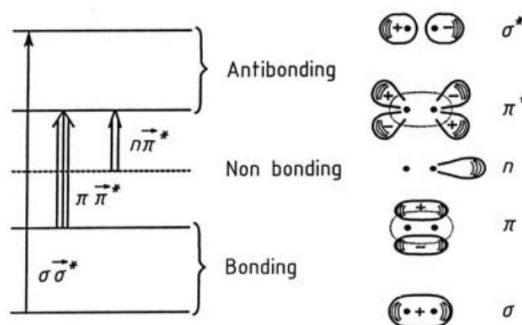


Figura 1.4: Schema degli orbitali leganti e antileganti. Le linee verticali indicano le transizioni [33].

Come si vede in Figura 1.4, in sistemi poliatomici, gli elettroni occupano gli orbitali leganti (σ e π) o non leganti (n), e secondo le regole di Kasha, l'eccitazione è effettuata da un orbitale pieno ad uno antilegante vuoto (σ^* e π^*). Di conseguenza le possibili transizioni elettroniche possono essere $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ [26].

Tra le transizioni elettroniche, ricade anche il caso delle eccitazioni con trasferimento di carica. Queste possono essere di due tipi: intramolecolari o intermolecolari. Nel primo caso si assiste ad una redistribuzione della carica, la quale, a seguito dell'assorbimento della radiazione, viene dislocata da un atomo donore ad un atomo accettore, collocati in zone diverse della molecola, con conseguente redistribuzione della densità di carica del sistema. Nel secondo caso invece, il trasferimento di cariche avviene tra due molecole diverse, poste nelle immediate vicinanze. Queste transizioni sono caratterizzate da linee spettrali molto intense e sono alla base del funzionamento di vari processi fisici e chimici, come la fotosintesi o reazioni metaboliche [66].

1.2 I regimi di interazione molecola-plasmone

L'interazione tra l'emettitore e la nanoparticella metallica può essere divisa in tre regimi: accoppiamento debole (*weak coupling*), accoppiamento forte (*strong coupling*) e regime di trasferimento di carica (*tunneling regime*). Le differenze dipendono principalmente dalla velocità di scambio di energia tra le componenti del sistema rispetto ai tempi delle eccitazioni.

Il regime di accoppiamento debole è caratterizzato dal fatto che la rate di dissi-

pazione risulta maggiore rispetto alla rate di scambio di energia. In questo caso, le funzioni d'onda, i modi elettromagnetici e i livelli energetici di eccitoni e plasmoni possono essere considerati non perturbati, ma si registrano variazioni della velocità di decadimento spontaneo dell'emettitore.

Nel regime di accoppiamento forte, le energie di eccitazione del plasmon e dell'eccitone sono risonanti e l'interazione tra essi porta ad una modifica della funzione d'onda di entrambi i sistemi. L'energia viene in tal modo scambiata in maniera risonante tra le eccitazioni dei sistemi disaccoppiate con una frequenza pari alla frequenza di Rabi ossia allo splitting energetico tra i due stati ibridi (lower e upper polaritons). Infine, il regime di trasferimento di carica, è caratterizzato dallo scambio di elettroni tra la nanoparticella e la molecola con conseguente possibile depolarizzazione dei sistemi interagenti.

1.2.1 Accoppiamento debole

Ponendo un emettitore quantistico (QE), come un atomo o una molecola, in un mezzo polarizzabile, si può assistere ad un cambiamento della rate di eccitazione e di decadimento spontaneo dell'emettitore. Questo fenomeno, descritto per la prima volta nei lavori di Purcell nel 1946, è detto regime di accoppiamento debole. Egli attribuì l'aumento della rate di decadimento (rispetto al sistema isolato), alla variazione della densità locale degli stati (LDOS) della radiazione elettromagnetica del mezzo in cui è immersa la molecola. L'obiettivo delle ricerche nel campo del *weak coupling* è di quantificare i cambiamenti indotti dal mezzo sulla dinamica di decadimento dell'emettitore. Questo tipo di interazione può essere impiegata per indurre modifiche controllate sul rate di emissione spontanea, mediante l'utilizzo di plasmoni localizzati di superficie. E di conseguenza è possibile ideare dispositivi basati sull'ingegnerizzazione della rate di decadimento radiativo (RDE). Ad esempio, come si riporta nel lavoro del gruppo di ricerca di Lakowicz [54], questo fenomeno è stato fruttato per migliorare le performance della spettroscopia a fluorescenza. Nel lavoro vengono utilizzate nanoparticelle di argento in soluzione colloidale, le quali interagendo con fluorofori, modificano il loro spettro di emissione, portando ad un aumento dell'intensità, della fotostabilità, ma anche ad una diminuzione del tempo di vita (con conseguente aumento della probabilità di decadimento).

La descrizione teorica dell'accoppiamento debole può essere effettuata con diversi

livelli di approssimazione. L'approccio classico risulta adeguato alla descrizione dell'interazione tra le componenti in gioco, in cui la nanoparticella metallica è considerata un corpo continuo caratterizzato da una funzione dielettrica dipendente dalla frequenza, mentre la molecola è approssimata ad un dipolo puntiforme, fisso in una posizione dello spazio [4, 12].

1.2.2 Accoppiamento forte

Il regime di strong coupling è contraddistinto dalla presenza di una nuova quasi-particella, detta pleccitone (plasmone + eccitone), identificata attraverso lo sdoppiamento dei livelli energetici del sistema ibrido ad energie prossime alla frequenza di eccitazione dell'emettitore. In questo caso, i due sistemi scambiano energia più velocemente della loro rate di dissipazione.

Il modello utilizzato per descrivere l'interazione a livello quantistico è il modello di Jaynes - Cummings [30, 71]. Tipicamente, nel modello i due sistemi analizzati in regime di strong coupling sono un emettitore e una cavità e l'interazione avviene in presenza di un campo elettromagnetico [8].

L'emettitore è approssimato con un sistema a due livelli: stato fondamentale e primo stato eccitato. Esso, assorbendo un fotone con frequenza pari alla differenza di energia tra i due livelli energetici dell'emettitore, può effettuare la transizione allo stato con energia maggiore. La cavità, invece, è un dispositivo costituito da due specchi metallici altamente riflettenti, il cui ruolo è di confinare la luce nel volume interno agli specchi. La geometria della cavità è scelta in modo tale che sia risonante con la frequenza di transizione dell'emettitore. Ponendo l'emettitore all'interno della cavità è possibile studiare sia teoricamente che sperimentalmente l'interazione luce-materia [71].

La caratteristica principale dell'accoppiamento forte è dato dallo splitting dei livelli energetici, che può essere descritto con il paradigma classico dei due oscillatori accoppiati. Supponendo che le frequenze degli oscillatori siano uguali $\omega_A = \omega_B = \omega$ (condizione di risonanza), le equazioni del moto saranno:

$$\begin{aligned} \ddot{x}_A + \omega^2 x_A + \Omega^2 (x_A - x_B) &= 0 \\ \ddot{x}_B + \omega^2 x_B + \Omega^2 (x_A - x_B) &= 0 \end{aligned} \tag{1.14}$$

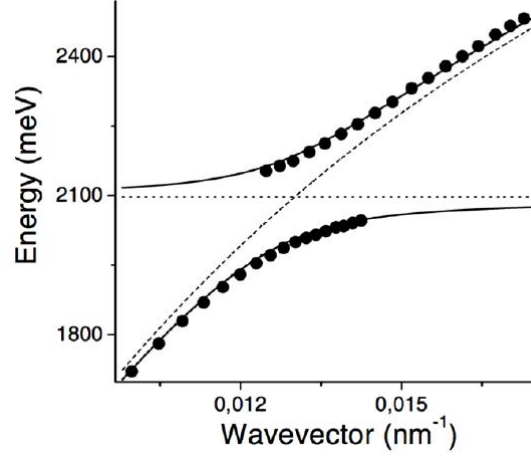


Figura 1.5: Strong coupling tra SPP (retta tratteggiata diagonale) e l'eccitone (linea orizzontale tratteggiata). Le energie sono mostrate in funzione del vettore d'onda nel piano. Il sistema rappresentato, è costituito un film metallico ricoperto da un film di polimero contenente molecole di colorante. Le linee continue e i dati (cerchi) mostrano le frequenze del sistema ibrido e lo split nell'intorno della frequenza di risonanza [80].

dove Ω è la forza dell'accoppiamento tra i due oscillatori, per cui se $\Omega = 0$, i due oscillatori sono disaccoppiati [80]. Dal set di equazioni precedenti, si ricavano le nuove frequenze (modi normali) del sistema accoppiato:

$$\omega_+^2 = \omega^2 + 2\Omega^2 \quad (1.15)$$

$$\omega_-^2 = \omega^2 \quad (1.16)$$

da cui risulta evidente che la separazione in frequenza dei modi ibridi dipende dalla forza dell'accoppiamento Ω .

Questo in realtà dipende anche dalla condizione di risonanza, infatti si definisce il parametro di *detuning*, dato dalla differenza delle frequenze dei singoli oscillatori: $\delta = \omega_A - \omega_B$. Come si può vedere dalla Figura 1.5, per frequenze lontane dalla risonanza, il comportamento del sistema accoppiato tende a quello degli oscillatori isolati, mentre nell'intorno dell'intersezione delle due curve tratteggiate, compare lo split dei modi normali. La separazione in energia tra i modi normali in condizioni di risonanza è detto separazione di Rabi o *Rabi splitting* [80].

In questo regime, è possibile scrivere l'hamiltoniana del sistema con tre contributi:

$$\hat{H}_{SC} = \hat{H}_{em} + \hat{H}_{cav} + \hat{H}_{int} \quad (1.17)$$

dove:

- l'hamiltoniana dell'emettitore è $\hat{H}_{em} = \frac{1}{2}\hbar\omega_e\sigma_z$ dove ω_e è la frequenza di assorbimento della molecola e σ_z è la matrice di Pauli. In questa rappresentazione risulta diagonale sia nello stato fondamentale che eccitato, con eccitazione pari a $\hbar\omega_e$;
- l'hamiltoniana del modo fotonico: $\hat{H}_{cav} = \hbar\omega_{cav}a^\dagger a$, dove ω_{cav} è la frequenza di risonanza del modo di cavità, a e a^\dagger sono gli operatori di creazione e distruzione;
- l'interazione tra luce e materia è descritta dalla seguente: $\hat{H}_{int} = \hbar g(a\sigma_+ + a^\dagger\sigma_-)$ dove σ_\pm sono le matrici di Pauli di trasferimento tra stato fondamentale ed eccitati e viceversa, g è la forza di accoppiamento tra l'emettitore e la luce, calcolata come $g = \vec{\mu}_e \cdot \vec{E}$, dove $\vec{\mu}_e$ è il momento di dipolo indotto e \vec{E} è il campo elettrico all'interno della cavità.

Inserendo i termini sopra descritti nell'hamiltoniana 1.17 e utilizzando come base $|g, n_{ph} + 1\rangle$ e $|e, n_{ph}\rangle$, dove g ed e rappresentano rispettivamente lo stato fondamentale ed eccitato della molecola, è possibile passare ad una notazione matriciale, ottenendo la seguente espressione:

$$H_n = \hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_{cav} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\delta & 2g\sqrt{n+1} \\ 2g\sqrt{n+1} & \delta \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

con $\delta = \omega_{cav} - \omega_e$, detto *cavity-matter detuning*.

Risolvendo l'equazione di Schrödinger e imponendo la condizione di risonanza ($\delta = 0$), si trovano gli autovettori e gli autovalori dell'hamiltoniana di Jaynes - Cummings:

$$|\pm\rangle_n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\pm |e, n_{ph}\rangle + |g, n_{ph} + 1\rangle \right) \quad (1.19)$$

$$E_\pm = \hbar\omega_{cav} \left(n + \frac{1}{2} \right) \pm \hbar\sqrt{4g^2(n_{ph} + 1)} \quad (1.20)$$

dove n_{ph} è il numero di fotoni della cavità, $|g, n_{ph} + 1\rangle$ identifica lo stato con la molecola nel ground state e $n_{ph} + 1$ fotoni nella cavità, mentre $|e, n_{ph}\rangle$ identifica lo stato con la molecola nello stato eccitato e n_{ph} fotoni presenti in cavità. Nel regime dello strong coupling quindi si ha un mescolamento tra gli stati eccitati dei

sistemi disaccoppiati, i quali non esistono più come entità singole, ma compaiono combinati all'interno di nuovi stati di natura ibrida.

È necessario notare che quando lo split dei livelli energetici, avviene anche in assenza di fotoni ($n_{ph} = 0$), l'accoppiamento degli stati della molecola e della cavità è riconducibile allo stato di vuoto del campo elettromagnetico. Questo fenomeno è detto *vacuum Rabi splitting* [4, 20].

Nel presente lavoro di tesi, l'emettitore è rappresentato dalla molecola, mentre il ruolo del modo di cavità sarà assunto dal modo plasmonico supportato dal cluster metallico. Spesso, nel contesto dello studio dello strong coupling, con il termine "cavità nanoplasmoniche", ci si riferisce a nanostrutture plasmoniche con LSP confinati. Alla frequenza di risonanza $\omega_{cav} = \omega_{LSP}$, la nanoparticella confina il campo elettrico nelle immediate vicinanze e lo amplifica, a causa dei plasmoni localizzati di superficie. Di conseguenza è possibile sostituire il ruolo svolto dalla cavità con la nanoparticella.

La sfida degli studi teorico-computazionali è di sviluppare completamente atomistici che descrivono fedelmente processi di accoppiamento forte anche in presenza di effetti quantomeccanici. Si è visto, infatti, come possibili trasferimenti di carica possano indurre un *quenching* dei picchi ibridi [60] e la non-località della risposta elettronica ritardare l'insorgere dello splitting [47].

1.2.3 Regime di trasferimento di carica

Quando la distanza tra due nanoparticelle è tale che risultano quasi a contatto, ovvero è minore di 0.5 nm, gli elettroni possono attraversare la barriera di potenziale della regione di separazione, migrando da una nanostruttura all'altra per effetto tunnel. In questo contesto, l'interazione non può essere descritta dall'elettromagnetismo classico ed è necessario ricorrere ad una trattazione quantistica [34, 81]. Tuttavia, spesso il costo computazionale per effettuare una trattazione quantistica di sistemi reali è tale da rendere tali approcci proibitivi o poco praticabili. Approcci ibridi quali il *Polarizable Continuum Model* (PCM) [14] e il *quantum-corrected model* (QCM) [24] hanno rappresentato in letteratura utili strategie alternative. Nel caso del PCM, la particella viene simulata classicamente in modo tale da ottenere il campo plasmonico ed il relativo potenziale da inserire nell'equazione di Schrödinger dell'emettitore atomistico [14], mentre nel QCM si-

mulazioni atomistiche consentono di ottenere una conducibilità effettiva o efficace che permette di considerare classicamente il tunneling quantistico [24].

1.3 La plasmonica molecolare

La plasmonica molecolare è una recente branca della fisica e della chimica che di occupa di analizzare l'interazione tra le eccitazioni plasmoniche di nanoparticelle metalliche e quelle molecolari. L'interazione tra i plasmoni di superficie e gli eccitoni molecolari, come già visto, può far emergere stati ibridi tra luce e materia, *polaritons* o *plexcitons*. Essi possono cambiare il profilo degli spettri di assorbimento e di conseguenza potrebbero influenzare le proprietà fisiche e chimiche del sistema in esame, inclusi i processi termici o fotoindotti e le reazioni chimiche [23, 28, 29, 87]. I risultati di questi studi potrebbero rappresentare un punto di svolta per il controllo di vari tipi di reazioni chimiche. Già nel 2012, il gruppo di Ebbesen ha mostrato sperimentalmente come la fotoisomerizzazione di alcune molecole poste in cavità ottiche possa essere influenzata dallo strong coupling [45].

Dal punto di vista teorico, lo studio di questi sistemi è stato affrontato con vari livelli di approssimazione, adattato rispetto alla dimensione del sistema e all'accuratezza richiesta. I tre modelli utilizzati in letteratura sono schematizzati nell'immagine 1.6 e descritti di seguito [15]:

- descrizione classica, la molecola viene considerata come un dipolo oscillante e il metallo come un corpo continuo, caratterizzato da una funzione dielettrica dipendente dalla frequenza;
- descrizione ibrida, la molecola viene studiata a livello atomico, mentre la descrizione del metallo avviene come nel caso precedente;
- descrizione ab initio, l'intero sistema viene studiato a livello atomico utilizzando la TDDFT o altri metodi propri della chimica teorica e della fisica della materia condensata. Tale approccio permette di indagare molti più fenomeni rispetto al solo accoppiamento elettrodinamico, come legami chimici o processi di trasferimento di carica. Tuttavia, questa trattazione può essere utilizzata solo per sistemi con un numero limitato di atomi ($< 10^3$).

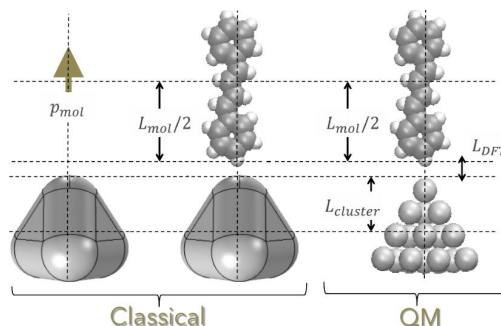


Figura 1.6: Schema dei tre modelli utilizzati in plasmonica molecolare. (a) Descrizione classica. (b) Descrizione semiclassica. (c) Modello atomistico.

Sperimentalmente esistono sostanzialmente due approcci diversi, che si distinguono in base al tipo di modi fotonico considerato e dal numero di molecole coinvolte nel processo. Nel primo caso si utilizzano cavità ottiche e nella descrizione del processo sono coinvolte un gran numero di molecole all'interno di aggregati molecolari [32]. Nel secondo caso invece si utilizzano nanocavità plasmoniche e il numero di molecole coinvolte nel processo è esiguo. Nel secondo caso, in particolare, il ruolo svolto dalla luce è assunto dalle oscillazioni collettive del plasma di elettroni [27].

In questo lavoro di tesi, la trattazione teorico-computazionale, verrà svolta attraverso modelli ab initio a livello atomistico, basati sulla Teoria del Funzionale della Densità (DFT) e la sua estensione dipendente dal tempo (Capitolo 2).

1.4 La chimica polaritonica e le PoPES

Le reazioni fotochimiche sono alla base di molte funzioni biologiche, come la percezione visiva o la fotosintesi [31]. Una delle sfide della plasmonica molecolare, è modificare le reazioni fotochimiche, sfruttando l'accoppiamento tra stati di luce e di materia: tale recente sviluppo prende il nome di "chimica polaritonica" [43, 83, 88].

Lo studio di percorsi di reazione avviene attraverso l'analisi delle superfici di energia potenziale (PES: *Potential Energy Surface*) che rappresentano la relazione, matematica o grafica, tra l'energia totale di una molecola (o un insieme di molecole), in funzione delle sue coordinate nucleari in uno spazio multi-dimensionale. Nella Figura 3.2 è rappresentata un esempio di PES. I punti che hanno significato

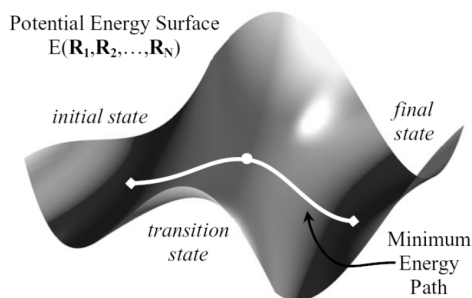


Figura 1.7: Rappresentazione di una PES. I due minimi che corrispondono ai reagenti e ai prodotti sono separati da una barriera energetica (stato di transizione). Il percorso di minima energia collega i tre stati. Immagine tratta dal web <https://test.bike-msca.eu/computation/>.

fisico sono i punti stazionari (a gradiente nullo); in particolar modo si ha che i minimi corrispondono alle conformazioni stabili del sistema, mentre i punti di sella rappresentano gli stati di transizione. Il percorso che conduce da un minimo ad un altro rappresenta la reazione chimica, il quale può essere visualizzato proiettando la superficie in una dimensione, in modo tale da fissare un particolare percorso di reazione [57].

Le PES quindi sono uno strumento molto utilizzato per controllare i percorsi delle reazioni chimiche. Per questo motivo, sono state utilizzate anche nell'ambito della chimica polaritonica per descrivere come cambia l'andamento dell'energia quando si assiste alla formazione di stati ibridi tra materia e luce. I nuovi percorsi di reazione ottenuti sono detti *polaritonic PES* (PoPES).

Ad esempio, in un recente lavoro teorico di J. Feist et al. [31] è stato simulato il processo di isomerizzazione di una molecola che coinvolge lo stato fondamentale e il primo stato eccitato. In questo caso, quando la molecola isolata si diseccita ha una probabilità del 44% di tornare nella configurazione ad energia minore e del 56% nell'altra configurazione. Se la stessa molecola viene posta in cavità in regime di strong coupling, la PES dello stato eccitato cambia a causa della formazione degli stati ibridi. In questo modo, durante il processo di diseccitazione, è favorita la configurazione più stabile, come mostrato in Figura 1.8.

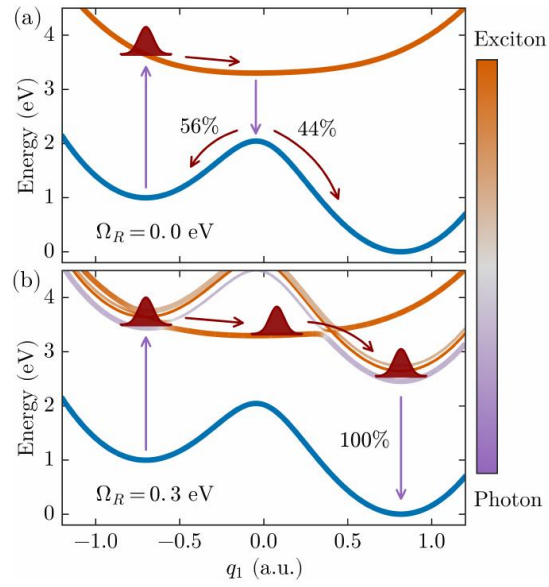


Figura 1.8: PES di un sistema costituito da 5 molecole, (a) in vuoto e (b) in regime di strong coupling. L'energia del fotone è $\omega_c = 2.55$ eV. La scala dei colori rappresenta se lo stato eccitato è puramente fotonico (viola), eccitonico puro (arancione) o ibrido (grigio). Immagine tratta dall'articolo [31].

Metodi teorici per la risoluzione di equazioni a molti corpi

Il problema a molti corpi è un'area della fisica che riguarda la risoluzione di equazioni che descrivono il comportamento di un grande numero di particelle interagenti, spesso dell'ordine del numero di Avogadro. Dal punto di vista fisico la questione è ben definita, ma sorge il problema di come calcolare le equazioni differenziali, o integro-differenziali, le quali sono risolvibili analiticamente solo in pochissimi casi. In questo lavoro di tesi, è stato affrontato il problema della risoluzione dell'equazione di Schrödinger dello stato fondamentale, mediante la Teoria del Funzionale della Densità (DFT).

Tuttavia, lo studio delle proprietà dello stato fondamentale non fornisce un quadro completo del sistema in esame. Infatti, ampliando lo studio alle proprietà ottiche, è possibile comprendere come la radiazione induca cambiamenti fisici e chimici del sistema in esame. A tal proposito, è necessario ricorrere alla Teoria del Funzionale della Densità Dipendente dal Tempo (TDDFT) per il calcolo degli stati eccitati.

2.1 Teoria del funzionale della densità (DFT)

2.1.1 La formulazione generale

La teoria del funzionale della densità (Density Functional Theory) è una teoria quantistica per lo studio di sistemi a molti elettroni. È molto utilizzata in fisica e chimica per studiare le proprietà elettroniche dello stato fondamentale di atomi, molecole e sistemi cristallini. La teoria si basa sulla risoluzione del sistema a molti corpi mediante l'utilizzo del funzionale della densità, piuttosto che risolvendo l'equazione di Schrödinger mediante la funzione d'onda a molti elettroni.

Per calcolare l'energia totale dello stato fondamentale è necessario risolvere l'e-

quazione di Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.1)$$

dove \hat{H} è l'operatore hamiltoniano del sistema, composto da M nuclei ed N elettroni, dato da:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ik}} + \sum_{j=1}^M \sum_{l>j}^M \frac{Z_j Z_l}{R_{jl}} \quad (2.2)$$

dove i primi due termini descrivono rispettivamente l'energia cinetica di elettroni e nuclei, il terzo rappresenta l'interazione tra elettrone e nucleo, mentre gli ultimi due termini rappresentano il potenziale repulsivo tra cariche dello stesso tipo. La funzione d'onda, quindi, dipende da 3N coordinate spaziali elettroniche e 3M coordinate spaziali nucleari. È possibile semplificare l'equazione 2.2 considerando che la massa dei nuclei è di gran lunga maggiore della massa degli elettroni e che quindi questi si muovono molto più lentamente. Poiché il moto degli elettroni avviene in un campo generato dai nuclei fissi, è possibile considerare solo la parte elettronica dell'hamiltoniana:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ik}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.3)$$

Questa approssimazione è detta approssimazione di Bohr - Oppenheimer [77].

Risolvendo l'equazione di Schrödinger, è possibile calcolare la funzione d'onda elettronica Ψ_e , che dipende solo dalle coordinate degli elettroni, mentre l'energia ottenuta costituisce quella dello stato fondamentale degli elettroni.

L'energia totale del sistema è data dalla somma dell'energia totale elettronica e un termine di repulsione nucleare costante: $E_{nuc} = \sum_{j=1}^M \sum_{l>j}^M \frac{Z_j Z_l}{r_{jl}}$.

Tuttavia, nonostante l'equazione del sistema a molti corpi risulti in tal modo semplificata, è ancora di difficile risoluzione.

È possibile fare alcune considerazioni: nonostante l'equazione di Schrödinger sia un'equazione a molti corpi, l'Hamiltoniana agisce su un elettrone o due contemporaneamente. La funzione d'onda inoltre, non è un'osservabile e contiene molte più informazioni di quanto siano effettivamente utili ai fini della risoluzione del sistema. L'unica quantità fisica osservabile e direttamente collegata ad essa è la

probabilità $|\psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)|^2$, dalla quale si può ricavare la densità elettronica, anche essa osservabile e misurabile sperimentalmente.

La densità elettronica è definita come segue

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.4)$$

e rappresenta la probabilità che un singolo elettrone occupi la posizione \mathbf{r} .

È interessante notare che la densità è una funzione di $3N$ coordinate, quindi un modo per semplificare le equazioni da risolvere, è correlare l'energia totale del sistema a questa quantità [77].

Teoremi di Hohenberg e Kohn

Nel 1964 Hohenberg e Kohn dimostrarono che la densità può essere effettivamente utilizzata per ricavare la funzione d'onda relativa allo stato fondamentale, attraverso i seguenti teoremi [61]:

Teorema 1. *Dato un sistema di N elettroni interagenti tra loro e soggetti ad un potenziale esterno fissato, esiste una corrispondenza biunivoca tra il potenziale esterno, la densità e lo stato fondamentale.*

Teorema 2. *Dato un sistema di N elettroni interagenti tra loro e soggetti ad un potenziale esterno fissato, la densità elettronica che minimizza l'energia, corrisponde alla densità elettronica di ground state dell'equazione di Schrödinger completa:*

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.5)$$

dove \hat{T} è l'energia cinetica degli elettroni, \hat{V}_{Ne} è il potenziale generato dai nuclei e \hat{V}_{ee} rappresenta l'interazione tra gli elettroni.

Il primo teorema garantisce che l'energia dello stato fondamentale possa essere espressa come un funzionale della densità elettronica, $E[n(\mathbf{r})]$, tuttavia non fornisce alcuna informazione sul funzionale.

Il secondo teorema, invece, definisce un'importante proprietà del funzionale e cioè se si conoscesse la “vera” forma del funzionale sarebbe possibile variare la densità elettronica fino ad ottenere la densità elettronica dello stato fondamentale e, calcolata quest'ultima, sarebbe possibile ricavare tutte le proprietà del sistema

[49].

Un modo per scrivere il funzionale descritto dal teorema di Hohenberg-Kohn in termini della funzione d'onda di singolo elettrone $\phi_i[n(\mathbf{r})]$, consiste nel riscrivere la 2.5 come segue

$$E[\psi_i[n_0]] = T[n] + V_{ee}[n] + V_{Ne}[n] = E_{know} + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

dove E_{know} sono detti operatori universali, cioè uguali per ogni sistema, mentre V_{xc} varia in relazione al sistema oggetto di studio. E_{know} include l'energia cinetica degli elettroni, l'interazione coulombiana tra coppie di elettroni e tra nuclei ed elettroni. Il termine V_{xc} è detto potenziale di scambio e correlazione e include tutti gli effetti quantistici e chimici non considerati nel termine precedente. Dal punto di vista computazionale, esistono vari metodi per approssimare il potenziale di scambio e correlazione, il quale può essere calcolato analiticamente solo nel caso di densità uniformi di elettroni.

Assumendo di conoscere i funzionali universali, resta da valutare il termine di scambio e correlazione, in modo da ricavare la densità dello stato fondamentale e poi tutte le altre osservabili di ground state. Tuttavia, nessuna di queste manipolazioni consente di minimizzare facilmente il funzionale dell'energia totale. Un modo per farlo è ricorrere al metodo di Kohn-Sham [61]. L'idea è di sostituire il sistema di elettroni interagenti con un sistema di elettroni non interagenti, ma le cui densità siano identiche:

$$n(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.7)$$

Le ϕ_i sono le funzioni d'onda ausiliarie che riproducono la densità del sistema interagente, sono dette orbitali di Kohn-Sham e soddisfano l'omonima equazione

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

dove V_{KS} è il potenziale effettivo di singola particella che può essere descritto come

$$V_{KS} = V_{ee} + V_{Ne} + V_{xc} \quad (2.9)$$

con il termine di scambio e correlazione dato dalla derivata funzionale dell'energia

di scambio e correlazione

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.10)$$

In definitiva, risulta necessario risolvere l'equazione di Kohn-Sham in modo iterativo perché V_{xc} e il termine di Hartree V_{ee} dipendono dalla densità, la quale dipende da ϕ_i , il cui valore è legato a V_{KS} [72]. Quindi la soluzione si trova con la seguente procedura autoconsistente:

1. si definisce una densità elettronica di prova $n(\mathbf{r})$;
2. si risolve l'equazione di Kohn-Sham, usando la $n(\mathbf{r})$, e si calcolano le funzioni d'onda di singola particella $\phi_i(\mathbf{r})$;
3. si calcola la densità elettronica di Kohn-Sham $n_{ks}(\mathbf{r})$;
4. si confronta la $n_{ks}(\mathbf{r})$ con la $n(\mathbf{r})$, se sono uguali (o la loro differenza è minore di una soglia scelta a priori) si procede con il calcolo dell'energia totale, altrimenti si modifica la densità elettronica di prova e si ricomincia dal punto 1, sino a raggiungere l'auto-consistenza (l'algoritmo verrà presentato nel Capitolo 3).

2.1.2 Potenziale di scambio e correlazione

Per risolvere le equazioni di Kohn-Sham è necessario conoscere il potenziale di scambio e correlazione, a cui è legata la densità elettronica del sistema e la cui esistenza è garantita dai teoremi di Hohenberg-Kohn. All'interno di questo termine, sono raccolti tutti i termini non classici dell'interazione elettrone - elettrone, tra cui i contributi di autointerazione (*self-interaction*) e le componenti dell'energia cinetica non incluse nella trattazione del sistema non interagente [49].

L'unico caso in cui la forma del potenziale può essere derivata in modo esatto è il caso del gas di elettroni uniforme in tutti i punti dello spazio [77]. A partire da questo, la prima approssimazione realizzata è stata la LDA (*Local Density Approximations*), la cui idea è che in ogni punto, gli elettroni possano essere approssimati con un gas uniforme negativo, in movimento nel potenziale positivo generato dagli ioni; in questo modo il sistema risulterà globalmente neutro. Questa approssimazione non è molto accurata, tuttavia si presta bene per la schematizzazione di sistemi cristallini.

Potenziali successivi a questa generazione sono i GGA (*Generalized Gradient Approximation*), che includono informazioni sulla variazione spaziale della densità elettronica, in modo da descrivere con maggiore precisione i materiali che hanno densità di carica che cambiano lentamente, migliorando quindi i risultati dei sistemi non omogenei. Nei GGA, il potenziale dipende dalla densità elettronica e dal gradiente della densità di carica [77]

$$V_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = V_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

A questa categoria appartiene il potenziale PBE, dal nome dei suoi creatori: Perdew, Burke, e Ernzerhof [77]. I miglioramenti apportati dai potenziali PBE-GGA, rispetto a quelli del tipo LDA, sono: il miglioramento del calcolo dell'energia totale e delle energie di atomizzazione. L'energia di legame dei solidi risulta più regolare e in generale si ha un miglioramento del risultato, tuttavia, talvolta si introduce una sovrastima di essa. Si riporta anche un miglioramento dell'energia della barriera di attivazione nelle reazioni chimiche, ma nonostante ciò risulta ancora sottostimata. Nei PBE-GGA non sono incluse le forze di Van der Walls e le funzioni di lavoro di alcuni metalli sono sottostimate [74].

Come sviluppo di questi, negli ultimi anni sono emerse altre prescrizioni semi-locali del funzionale di scambio e correlazione basati sul calcolo del Laplaciano della densità e del funzionale del funzionale dell'energia cinetica [9, 16].

Infine, un altro tipo di potenziali molto utilizzati in chimica quantistica, sono i potenziali ibridi. Essi calcolano l'esatta energia di scambio, tramite la teoria di Hartree - Fock, mentre il termine di correlazione è ottenuto tramite metodi ab initio o empirici. I funzionali ibridi sono molto utilizzati per piccole molecole. Essi non sono utilizzati invece nei calcoli che coinvolgono supercelle con condizioni al contorno periodiche e materiali spazialmente estesi [77], in quanto il calcolo delle equazioni di Kohn - Sham risulta molto più oneroso se si utilizzano le onde piane, perché gli effetti di non località dello scambio esatto aumenta notevolmente l'onere numerico della risoluzione di queste equazioni.

Esempi di potenziali ibridi sono i B3LYP ¹ e CAM-B3LYP ² [77].

Il CAM-B3LYP, in particolare è stato proposto come un miglioramento del B3LYP,

¹La sigla B3LYP sta per Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr.

²La sigla CAM-B3LYP sta per Coulomb-attenuating method Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr.

in quanto in esso vengono incluse correzioni a lungo range. Questo contributo permette di mantenere le stesse performance dei calcoli strutturali effettuati con i B3LYP e contemporaneamente di migliorare il calcolo degli stati eccitati, le cui energie risultano molto sottostimate con i suddetti [44, 86].

Lo studio dei funzionali di scambio e correlazione è un campo di ricerca molto attivo. Spesso si descrive il miglioramento della precisione dei calcoli, utilizzando la metafora della scala di Giacobbe (*Jacob's Ladder*), in cui salendo i gradini si ottengono approssimazioni man mano migliori, fino ad arrivare al *metodo perfetto* in cui l'equazione di Schrödinger è risolta senza approssimazioni [77].

2.2 Teoria del funzionale della densità dipendente dal tempo (TDDFT)

2.2.1 La formulazione generale

La DFT permette di risolvere solo lo stato fondamentale, ma non fornisce informazioni sugli stati eccitati del sistema a molti corpi. L'approccio diretto a questo tipo di problema, sarebbe la soluzione dell'equazione di Schrödinger a molti corpi

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = i\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}, \quad (2.12)$$

con

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}(t) \quad (2.13)$$

dove è conosciuta la funzione d'onda a $t = 0$, $\Psi(0)$, \hat{T} è l'energia cinetica, \hat{V}_{ee} è l'energia di repulsione tra elettroni e $\hat{V}_{ext}(t)$ è il potenziale esterno dovuto all'interazione con i nuclei e ad eventuali campi esterni che cambiano nel tempo:

$$\hat{V}_{ext}(t) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i, t). \quad (2.14)$$

La risoluzione dell'equazione 2.12 costituisce un problema complesso, ma anche in questo caso, la conoscenza della funzione d'onda non è fondamentale, in quanto contiene più informazioni di quante siano necessarie ai fini della risoluzione del sistema. Quindi, analogamente al caso fondamentale, ci si chiede se sia possibile

ricondere la trattazione alla densità di carica, come funzione delle coordinate spaziali e di quella temporale:

$$n(\mathbf{r}, t) = N \int |\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (2.15)$$

Questo è stato reso possibile attraverso i teoremi di Runge e Gross, i quali nel 1984, hanno esteso la teoria del funzionale della densità anche al caso dipendente dal tempo: TDDFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*).

Il primo teorema di Runge e Gross afferma che:

Teorema 3. *Per un sistema di particelle interagenti in un potenziale esterno dipendente dal tempo $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$, il quale può essere espanso in serie di Taylor rispetto al tempo e per un dato stato iniziale $\Psi(\mathbf{r}, t_0) = \Psi_0(\mathbf{r})$, vi è una corrispondenza biunivoca tra $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ e la densità dipendente dal tempo $n(\mathbf{r}, t)$, a parte una costante dipendente dal tempo.*

Tramite questo teorema, conoscendo la densità del sistema dipendente dal tempo, a partire da un certo stato iniziale, è possibile conoscere il potenziale esterno, il quale determina la parte dipendente dal tempo dell'hamiltoniana; di conseguenza è possibile ottenere tutte le proprietà del sistema.

Come nel caso dello stato fondamentale, il termine di energia cinetica come funzionale della densità, è molto difficile da valutare, per cui è necessario introdurre un sistema fittizio di particelle non interagenti, che soddisfa le equazioni di Kohn - Sham dipendenti dal tempo. Inoltre, poiché c'è una corrispondenza biunivoca tra densità e potenziale, è possibile considerare nullo il termine di energia cinetica. In questo modo, si pone come condizione iniziale lo stato fondamentale.

Soddisfatte queste condizioni, è possibile scrivere la densità del sistema non interagente nel modo seguente

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.16)$$

dove $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ sono le funzioni d'onda di singola particella. Queste soddisfano le equazioni di Kohn-Sham dipendenti dal tempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}, t) \right) \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.17)$$

dove il potenziale effettivo dipendente dal tempo di Kohn-Sham $V_{KS}(\mathbf{r}, t)$ può essere espresso come la somma dei termini seguenti:

$$\begin{aligned} V_{KS}(\mathbf{r}, t) &= V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t) + V_{ext}(\mathbf{r}, t) = \\ &= e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}, t) + V_{ext}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.18)$$

$V_H(\mathbf{r}, t)$ è il termine classico di Hartree dipendente dal tempo, che descrive l'interazione elettrostatica tra le densità elettroniche, $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$ è il potenziale di scambio e correlazione, mentre $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ è il potenziale esterno dipendente dal tempo, la cui forma si assume nota. Questa equazione definisce il termine di scambio e correlazione, in quanto determina la differenza tra il potenziale esterno che definisce la carica $n(\mathbf{r}, t)$ di un sistema interagente, nello stato descritto dalla funzione d'onda completa del sistema (Ψ) e il potenziale ad un corpo che genera la stessa densità, come sistema non interagente nello stato iniziale, descritto dalla funzione d'onda di singola particella ϕ_0 .

Nella teoria del funzionale della densità dipendente dal tempo si aggiunge un ulteriore problema legato al potenziale di scambio e correlazione. Esso, infatti, non può essere calcolato direttamente dalla minimizzazione del variazionale in termini di energia, come nel caso dello stato fondamentale. Questo problema è analizzato nel secondo teorema di Runge e Gross in cui è definito il funzionale d'azione quantomeccanico.

Teorema 4. *Il funzionale d'azione quantistico*

$$A[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (2.19)$$

risulta stazionario quando $n_0(\mathbf{r}, t)$, che corrisponde al potenziale esterno dato dallo stato iniziale $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ al tempo t_0 , risulta tale da avere

$$\left. \frac{\partial A[n]}{\partial n(\mathbf{r}, t)} \right|_{n_0} = 0. \quad (2.20)$$

Quindi cercando il punto stazionario dell'azione A , che non deve essere necessariamente un minimo, è possibile risolvere il problema dipendente dal tempo. Il motivo per cui non è possibile legare il potenziale di scambio e correlazione

all'azione secondo la seguente espressione

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \quad (2.21)$$

è dovuto al fatto che variazioni del potenziale rispetto alla densità, condurrebbero ad una variazione dell'azione

$$\frac{\delta v_{xc}[n](\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}', t')} = \frac{\delta^2 A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t) \delta n(\mathbf{r}', t')} \quad (2.22)$$

e poiché vale per tutti gli istanti di tempo, si avrebbe che una variazione dell'azione per $t' > t$, porterebbe ad una variazione del potenziale per tempi precedenti, violando così il principio di causalità.

Il potenziale effettivo dipendente dal tempo di Kohn-Sham, descritto nell'equazione 2.18, può essere riscritto in termini dell'azione come segue:

$$\begin{aligned} V_{KS}(\mathbf{r}, t) &= V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t) + V_{ext}(\mathbf{r}, t) = \\ &= e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} + V_{ext}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Risulta necessario trovare un'approssimazione adeguata per il potenziale di scambio e correlazione, cosa assolutamente non banale perché il potenziale dipende dal tempo e dalla densità [61].

La TDDFT può essere divisa in quattro aree di interesse. La prima riguarda la spettroscopia, in particolare il calcolo degli stati eccitati di atomi, molecole e solidi. In questo caso, si assume che il campo applicato al sistema, inizialmente nello stato fondamentale, sia piccolo, tale da poter essere trattato con la teoria perturbativa. Nel secondo caso, si utilizza per applicazioni di dinamica in real-time. In questi studi, si ha che il campo applicato è comparabile con il campo elettrico generato dai nuclei, quindi non è possibile utilizzare la teoria perturbativa. La terza classe di applicazioni riguarda lo studio delle diseccitazioni dei sistemi, per ricavare informazioni sui potenziali di scambio e correlazione. La quarta invece riguarda lo studio di forze viscosi, derivanti dalle interazioni elettroniche in sistemi molto grandi. In questo lavoro di tesi, si analizzerà solo il caso lineare, in quanto l'attenzione è volta al calcolo degli spettri ottici di assorbimento [61].

2.2.2 TDDFT in regime lineare

Nel caso di regime lineare si assume che il potenziale esterno dipendente dal tempo sia debole, in modo tale che si possa esprimere come la somma di un potenziale non dipendente dal tempo e una perturbazione, che si assume nulla per $t < 0$:

$$V_{ext}(\mathbf{r}, t) = V_{ext}^0(\mathbf{r}) + \delta V_{ext}(\mathbf{r}, t). \quad (2.24)$$

In questo caso, si assume che il sistema di particelle interagenti si trovi inizialmente nello stato fondamentale e che a seguito di una perturbazione esterna il sistema subisca un'eccitazione.

È possibile espandere in serie di Taylor anche la densità $n(\mathbf{r}, t)$, considerando lo sviluppo fino al primo ordine:

$$n(\mathbf{r}, t) = n^0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}, t) \quad (2.25)$$

dove la densità $\delta n(\mathbf{r}, t)$ è calcolata tramite la funzione di risposta lineare χ , la quale quantifica la reazione del sistema in risposta ad una perturbazione esterna:

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta V_{ext}(\mathbf{r}', t). \quad (2.26)$$

La funzione di risposta del sistema interagente χ , può essere calcolata attraverso la funzione di risposta lineare χ_{KS} del sistema ausiliario di particelle non interagenti di Kohn - Sham:

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt' \int d\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta v_{KS}(\mathbf{r}', t) \quad (2.27)$$

dove δv_{KS} è il potenziale di Kohn - Sham dipendente dal tempo, che è dato dalla somma dei seguenti contributi

$$\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t') = \delta V_{ext}(\mathbf{r}', t') + \delta v_H[n](\mathbf{r}', t') + \delta v_{xc}(\mathbf{r}', t') \quad (2.28)$$

con:

- δV_{ext} potenziale esterno;
- $\delta v_H[n](\mathbf{r}', t') = \int dt'' \int d\mathbf{r}'' \frac{\delta(t' - t'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} \delta n(\mathbf{r}'', t'')$ potenziale di Hartree;
- $\delta v_{xc}(\mathbf{r}', t')$ potenziale di scambio e correlazione.

Il potenziale di scambio e correlazione, al contrario del calcolo dello stato fondamentale, dipende non solo dalla densità, ma anche dalla funzione d'onda esatta e quella del sistema ausiliario, valutate a $t = 0$. Nel regime lineare, la perturbazione esterna è piccola e tale che la variazione del potenziale di scambio e correlazione possa essere considerata come segue

$$\delta v_{xc}[n + \delta n](\mathbf{r}, t) - \delta v_{xc}[n](\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' f_{xc}[n](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \delta n(\mathbf{r}'t')$$

dove f_{xc} è la funzione kernel di scambio e correlazione definita dalla seguente in condizioni di approssimazione adiabatica

$$f_{xc}[n_0](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \left. \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \right|_{n_0}. \quad (2.29)$$

Sostituendo la 2.28 con i vari contributi esplicitati nella 2.27, si ottiene la seguente espressione

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') & \left[\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t') + \right. \\ & \left. + \int d\mathbf{r}'' \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \right) \delta n(\mathbf{r}'', t) \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

e passando al dominio delle frequenze si ottiene:

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) & \left[\delta v_{ext}(\mathbf{r}', \omega) + \right. \\ & \left. + \int d\mathbf{r}'' \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \right) \delta n(\mathbf{r}'', \omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.31)$$

La funzione di risposta lineare per il sistema di particelle non interagenti sarà data dalla seguente equazione, che si ottiene dalla teoria delle perturbazioni al primo ordine:

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_k^{occ} \sum_l^{virt} \left[\frac{\phi_l^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_l(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_l - \epsilon_k) - i\eta} - \frac{\phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}') \phi_l^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r})}{\omega + (\epsilon_l - \epsilon_k) - i\eta} \right]. \quad (2.32)$$

L'indice k denota gli orbitali occupati, mentre l quelli virtuali. La quantità $\epsilon_k - \epsilon_l$ rappresenta la differenza di energia tra gli orbitali di Kohn-Sham ϕ_i .

Nel caso di sistemi finiti, le funzioni d'onda sono reali, per cui $\phi^* = \phi$. Quindi è possibile riscrivere la 2.32 come segue:

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_k^{occ} \sum_l^{virt} \left[\phi_l(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l(\mathbf{r}) \left(\frac{2\omega_{kl}}{\omega_{kl}^2 - \omega^2} \right) \right] \quad (2.33)$$

con $\omega_{kl\sigma} = \epsilon_{k\sigma} - \epsilon_{l\sigma}$. La funzione χ_{KS} presenta dei poli quando il sistema non interagente effettua la transizione. Tuttavia, questi non corrispondono alle vere frequenze di eccitazione che si ottengono risolvendo la funzione di risposta χ . Esistono vari modi per calcolare le frequenze di eccitazione del sistema, in questo lavoro di tesi è stato utilizzato il metodo di Casida [61].

2.2.2.1 Equazione di Casida

Per una trattazione completa è necessario riscrivere le equazioni precedenti tenendo conto dello spin, in modo tale da considerare i contributi di singoletto e di tripletto. Quindi la densità 2.31 e la funzione di risposta χ_{KS} 2.33 considerando anche l'indice di spin, sono date dalle seguenti espressioni:

$$\begin{aligned} \delta n_{\sigma}(\mathbf{r}', \omega) = \sum_{\sigma'} \int d\mathbf{r}' \chi_{\sigma\sigma'}^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left[\delta V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) + \right. \\ \left. + \sum_{\sigma'''} \int d\mathbf{r}'' \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma''\sigma'''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \right) \delta n_{\sigma'''}(\mathbf{r}'', \omega) \right] \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\delta_{\sigma\sigma'} \sum_k^{occ} \sum_l^{virt} \left[\phi_{l\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{k\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{l\sigma}(\mathbf{r}) \left(\frac{2\omega_{kl\sigma}}{\omega_{kl\sigma}^2 - \omega^2} \right) \right] \quad (2.35)$$

dove δV_{ext} si assume non dipendente dallo spin. Quindi è possibile riscrivere la *density response* di Khon-Sham 2.27 come

$$\delta n_{\sigma\sigma'}^{KS}(\mathbf{r}, \sigma, \omega) = \sum_k^{occ} \sum_l^{virt} c_{kl\sigma} \phi_{k\sigma} \phi_{l\sigma} \quad (2.36)$$

dove i coefficienti $c_{kl\sigma}$ sono ottenuti dall'espressione di Adler-Wiser:

$$c_{kl\sigma} = - \int \left(\frac{2\omega_{kl\sigma}}{\omega_{kl\sigma}^2 - \omega^2} \right) \phi_{k\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{l\sigma}(\mathbf{r}') \delta V_{KS}(\mathbf{r}', \sigma', \omega) d\mathbf{r}'. \quad (2.37)$$

Sostituendo quindi la 2.28 con i suoi contributi e la densità al primo ordine esplicitata come nella 2.36, si ottiene la seguente equazione:

$$\sum_{\sigma'} \sum_{k'} \sum_{l'}^{occ \text{ virt}} \left((\omega_{kl\sigma}^2 - \omega^2) \delta_{kk'} \delta_{ll'} \delta_{\sigma\sigma'} + 2\omega_{kl\sigma} K_{kl\sigma, k'l'\sigma'}^{HXC}(\omega) \right) c_{k'l'\sigma'} = -2\omega_{kl\sigma} \delta v_{ext, kl\sigma} \quad (2.38)$$

dove $K^{HXC}(\omega) = \int d\mathbf{r}' \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) \delta(\mathbf{r}', \omega)$.

Le frequenze per cui si ha la risonanza sono le soluzioni non nulle di questa equazione; esse non dipendono dal potenziale esterno, per cui è possibile considerarlo nullo. Sarà necessario quindi risolvere la seguente equazione agli autovalori:

$$\sum_{\sigma'} \sum_{k'} \sum_{l'}^{occ \text{ virt}} (\omega_{kl\sigma}^2 \delta_{kk'} \delta_{ll'} \delta_{\sigma\sigma'} + 2\omega_{kl\sigma} K_{kl\sigma, k'l'\sigma'}^{HXC}(\omega)) c_{k'l'\sigma'} = \omega^2 c_{kl\sigma} \quad (2.39)$$

che in forma compatta può essere espressa come

$$\Omega F_I = \omega_I^2 F_I \quad (2.40)$$

nota come equazione di Casida. Diagonalizzando la matrice Ω è possibile calcolare gli autovalori ω_I^2 che corrispondono ai quadrati delle frequenze di eccitazione.

Nell'equazione di Casida 2.40 è stato trascurato il termine che tiene conto dei termini di diseccitazione; infatti per ogni termine di eccitazione ω_I^2 corrispondono due valori, uno positivo e uno negativo. Per trascurare le soluzioni negative, che corrispondono ai termini di diseccitazione, è possibile considerare nulli i termini *off-diagonal* della matrice Ω (approssimazione di Tamm-Dancoff) [6].

Dagli autovettori F_I è possibile ricavare informazioni sulla forza degli oscillatori, i quali quantificano la probabilità che avvenga la transizione per l'assorbimento della radiazione elettromagnetica

$$f_I = \frac{2}{3} \Omega_I \mathbf{d}_I \quad (2.41)$$

dove \mathbf{d}_I è il momento di dipolo di transizione.

Un'altra quantità ricavabile è la densità di transizione (*transition density*) [48], che è data dal prodotto delle funzioni d'onda spaziali della lacuna e dell'elettrone:

$$\Phi_I(\mathbf{r}) = \phi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{l\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.42)$$

Risolta l'equazione di Casida, è possibile ricavare facilmente delle quantità utili per il calcolo degli spettri di assorbimento, come la polarizzabilità 2.43 e la sezione d'urto di assorbimento 2.44 [36]:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \sum_{ij} \frac{f_{I,ij}}{\omega_I^2 - \omega^2}, \quad (2.43)$$

$$\sigma_{abs,ij} = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im } \alpha_{ij}(\omega + i\delta^+). \quad (2.44)$$

2.2.2.2 Contributi di singoletto e tripletto

Nel caso di sistemi con spin accoppiati (*closed shell*), la matrice Ω ha proprietà di simmetria particolari. Queste, si riflettono anche nel calcolo della densità, degli orbitali e delle energie:

$$n_{\uparrow}(\mathbf{r}) = n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad \phi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) = \phi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) \quad \epsilon_{i\uparrow} = \epsilon_{i\downarrow}. \quad (2.45)$$

Scrivendo la matrice Ω come una matrice a blocchi, è possibile evidenziare i contributi delle varie componenti di spin:

$$\begin{pmatrix} \Omega_{\uparrow\uparrow} & \Omega_{\uparrow\downarrow} \\ \Omega_{\downarrow\uparrow} & \Omega_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

dove $\Omega_{\uparrow\uparrow} = \Omega_{\downarrow\downarrow}$ e $\Omega_{\uparrow\downarrow} = \Omega_{\downarrow\uparrow}$.

Risolvendo il sistema si trova:

$$F_{\uparrow I} = F_{\downarrow I} \quad \text{da } (\Omega_{\uparrow\uparrow} + \Omega_{\uparrow\downarrow})F_{\uparrow I} = \omega_I^2 F_{\uparrow I}, \quad (2.47)$$

$$F_{\uparrow I} = -F_{\downarrow I} \quad \text{da } (\Omega_{\uparrow\uparrow} - \Omega_{\uparrow\downarrow})F_{\uparrow I} = \omega_I^2 F_{\uparrow I}. \quad (2.48)$$

Nel caso 2.47 entrambi i canali di spin interferiscono costruttivamente in modo tale che cambi la densità di carica indotta, ma non la magnetizzazione indotta; questo stato è detto stato eccitato di singoletto di spin. Mentre nel caso 2.48 i canali di spin interferiscono distruttivamente, in modo tale che cambi la magnetizzazione indotta ma non la densità di carica indotta; questi stati sono detti stati

eccitati di tripletto [36].

2.2.2.3 Aspetti problematici

Ad oggi la TDDFT rappresenta uno dei più validi approcci per lo studio delle energie di eccitazione per piccole e medie molecole. Utilizzando l'approssimazione TDA e RIJCOSX, si riesce ad abbassare il costo computazionale introducendo un errore trascurabile, e di conseguenza è possibile effettuare questo tipo di calcoli anche su molecole fino a 4500 atomi [21].

È stato provato che per i calcoli degli stati eccitati dalla banda di valenza a quella di conduzione, al di sotto delle energie di ionizzazione, l'errore è compreso tra 0.1-0.5 eV. L'errore è, invece, più consistente (dell'ordine di qualche eV) nella descrizione degli stati di Rydberg, stati doppiamente eccitati e stati eccitati con trasferimento di carica [58].

Di particolare interesse è il caso del calcolo degli stati eccitati con trasferimento di carica, in quanto questo tipo di transizioni è alla base di molte applicazioni in molecole fotoattive. Come si vede in Figura 2.1, negli stati eccitati con trasferimento di carica intermolecolare, la carica è trasferita dall'orbitale occupato i della molecola A, ad un orbitale virtuale a della molecola B. Analogamente ai metodi basati sulla DFT, anche in questo caso, il potenziale di scambio e correlazione gioca un ruolo fondamentale sull'accuratezza dei calcoli, infatti, l'energia di transizione con trasferimento di carica risulta sottostimata di diversi eV quando si usano potenziali del tipo LDA o GGA. Il motivo è che questi potenziali non descrivono correttamente comportamento asintotico $1/R$, dove R è la distanza tra la carica positiva e negativa dello stato di transizione con trasferimento di carica [22]. Un significativo miglioramento è stato raggiunto utilizzando i potenziali ibridi con le correzioni a lungo range (come il CAM-B3LYP); in questo caso l'errore è dell'ordine dei 0.15 eV, in linea con i calcoli degli stati eccitati [58].

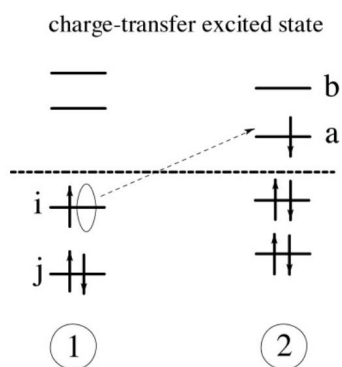


Figura 2.1: Rappresentazione schematica di un'eccitazione con trasferimento di carica. Immagine tratta da [22].

Capitolo

3

Aspetti computazionali

Le equazioni di Kohn-Sham permettono di trasformare l'equazione a molti corpi del sistema di interesse, in un'equazione di singolo elettrone, in cui all'interno del potenziale di scambio e correlazione sono raccolti tutti i contributi non classici. Tuttavia, esse restano un sistema di equazioni integro-differenziali di difficile risoluzione. È necessario, quindi, trovare delle strategie per trasformare tali equazioni in sistemi lineari. Un altro problema legato alla risoluzione del sistema riguarda la valutazione del potenziale di scambio e correlazione, in quanto i teoremi di Hohenberg e Kohn ne garantiscono l'esistenza, ma è necessario trovare delle strategie per approssimarlo.

Nel presente capitolo sono descritti gli strumenti computazionali utilizzati. In primo luogo, sono descritte le strategie per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger, mediante l'utilizzo di onde piane, nel contesto della fisica dello stato solido. A tal proposito, è stato utilizzato il codice Quantum Espresso. I calcoli effettuati in questo schema includono la valutazione delle proprietà dello stato fondamentale e la ricerca del minimo percorso di energia (MEP), utile per lo studio del percorso di reazione, mediante l'utilizzo del metodo NEB.

In secondo luogo, sono analizzati i metodi della chimica teorica, basati sulla schematizzazione degli orbitali di Kohn-Sham, mediante un set di onde localizzate. Il software scelto per i calcoli relativi agli stati eccitati, è ORCA. Infine, vengono approfondite alcune approssimazioni utili ai fini del miglioramento dei tempi di calcolo.

3.1 Metodi DFT per la fisica dello stato solido

La Teoria del Funzionale della Densità, congiuntamente all'approssimazione LDA (*Local Density Approximation*) ha assunto sin da subito un ruolo cruciale nello studio delle proprietà chimiche e fisiche dello stato fondamentale dei sistemi di interesse per la fisica dello stato solido e cioè solidi cristallini, superfici ed

interfacce. Nell'ambito della trattazione di questi sistemi risulta particolarmente utile sfruttare le periodicità del sistema (3D, 2D o 1D) e quindi ricorrere al teorema di Bloch ed all'utilizzo di un set di base di onde piane. Lo stesso approccio può essere, inoltre, usato per la trattazione di sistemi finiti come quelli che verranno presentati nel seguito di questa tesi (periodicità 0D).

3.1.1 Il set di base delle onde piane

Ogni struttura cristallina è caratterizzata da tre vettori di base, detti vettori primitivi, tali che ogni punto del cristallo può essere individuato da una combinazione lineare dei vettori di base:

$$\mathbf{l} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (3.1)$$

dove $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ sono i vettori di base [77]. Attraverso i vettori di base è possibile individuare la cella primitiva, cioè un set di atomi, che ripetuto in tutte le direzioni, ricrea completamente la struttura cristallina. Ad ogni reticolo diretto nello spazio delle coordinate è possibile associare un reticolo reciproco nello spazio dei momenti. Anche in questo caso è possibile trovare tre vettori di base: $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$, i quali possono essere calcolati a partire dai vettori del reticolo diretto come segue:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}. \quad (3.2)$$

La cella primitiva dello spazio reciproco è detta zona di Brillouin.

Il concetto di spazio reciproco, permette di semplificare la risoluzione dell'equazione di Schrödinger del reticolo cristallino, utilizzando il teorema di Bloch [39]. Esso afferma che, fissato \mathbf{k} , è possibile esprimere la soluzione dell'equazione di Schrödinger come il prodotto di un'onda piana e una funzione $f_i(\mathbf{r})$, detta *funzione di Bloch*, con la stessa periodicità del reticolo:

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

La parte periodica della funzione d'onda può essere estesa come set di onde piane, i cui vettori d'onda sono i vettori del reticolo reciproco del cristallo (\mathbf{G}) e Ω è il

volume della cella:

$$f_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.4)$$

Realisticamente, per effettuare i calcoli è necessario che la sommatoria sia finita e quindi che il contributo delle onde con energia maggiore di un certo valore sia trascurabile. In termini di energia, la soglia viene espressa nel modo seguente: $\frac{\hbar^2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2}{2m_e} \leq E_{cut}$ [77]. Effettuando il troncamento si introduce un errore, che può essere minimizzato effettuando un test di convergenza. Esso consiste nell'aumentare il valore di E_{cut} , finché l'energia totale non risulta indipendente dal valore di soglia scelto. Nell'immagine 3.1a, è riportato un esempio di test effettuato sul rame bulk.

Un altro vantaggio dell'effettuare i calcoli nello spazio reciproco è la possibilità di sfruttare la simmetria del sistema. Questo permette di ridurre ulteriormente il numero di calcoli da svolgere, in quanto non si cercheranno soluzioni per tutti i vettori d'onda \mathbf{k} presenti nella zona di Brillouin ma solo per quelli della regione irriducibile della zona di Brillouin. Anche in questo caso, per capire quanti punti sono necessari per introdurre il minimo errore accettabile, è necessario effettuare un test di convergenza. In modo simile al caso precedente, si aumenta la griglia di punti \mathbf{k} , finché l'energia totale del sistema si stabilizza ad un certo valore. Nell'immagine 3.1b, è riportato un esempio di test effettuato sul rame bulk.

Ci sono diversi vantaggi nell'utilizzo delle onde piane. Ad esempio, esse sono semplici da calcolare, risultano ortonormali, sono indipendenti dalla posizione atomica ed è semplice controllarne la convergenza. Tuttavia, presentano alcuni svantaggi, specialmente in sistemi non periodici, come molecole o superfici. In questi casi infatti è necessario utilizzare un approccio a supercella e un numero molto alto di onde piane [77]. I codici che fanno uso di questo schema per effettuare i calcoli di stato fondamentale sono detti codici ad onde piane. Esempi di software che utilizzano set di onde piane sono: Quantum ESPRESSO [35], VASP [52], ABinit [37], ecc.

3.1.2 Gli pseudopotenziali

Lo pseudopotenziale o potenziale effettivo permette di semplificare la descrizione di sistemi molti corpi, rendendo i calcoli più efficienti. Gli elettroni di core non sono rilevanti al fine della formazione di legami chimici. Inoltre, essi schermano

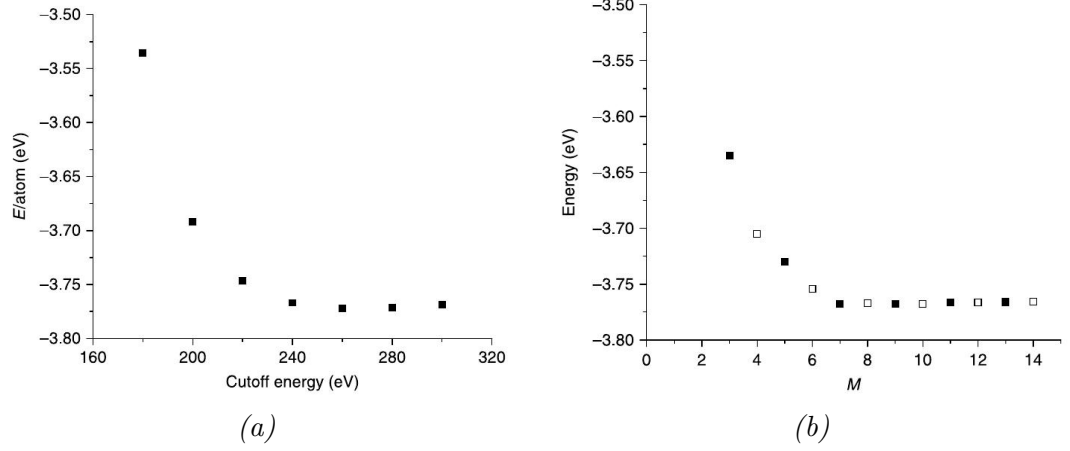


Figura 3.1: (a) Esempio di test di convergenza sulla soglia E_{cut} effettuato sul rame bulk. Dal grafico si vede che l'energia totale risulta stabile da $45Ry$. (b) Esempio di test di convergenza sulla griglia di punti k , effettuato sul rame bulk. Nel grafico sono evidenziate le griglie con un numero pari di punti in bianco, in nero quelle dispari. Dal grafico si vede che l'energia totale risulta stabile scegliendo una griglia $10 \times 10 \times 10$. L'immagine è tratta da [77].

il potenziale del nucleo, di conseguenza gli elettroni di valenza risentono di un potenziale effettivo. Queste considerazioni suggeriscono che è possibile effettuare delle approssimazioni del potenziale ionico, in modo tale che nella regione di core, risulti più regolare del potenziale reale, mentre nella regione oltre il raggio critico¹ i due potenziali coincidano. Questo comporta che la funzione d'onda calcolata all'interno della regione di core sia totalmente fittizia, mentre risulti più simile a quella reale nella regione oltre il raggio critico. [77]

Gli pseudopotenziali possono essere calcolati in modi diversi, ad esempio possono essere estrapolati dai dati sperimentali (empirici) o calcolati con metodi ad initio [40].

Nel caso di pseudopotenziali ab-initio, come descritto in [40], essi soddisfano i seguenti requisiti:

- la pseudofunzione d'onda coincide con la funzione d'onda elettronica (all-electron) al di fuori del raggio critico;
- gli autovalori coincidono;

¹Per raggio critico si intende la distanza tra il nucleo e l'elettrone di core più lontano.

- la carica totale della pseudofunzione d'onda coincide con la carica della funzione d'onda elettronica (questo criterio è detto di conservazione della norma e deriva dalla legge di Gauss, che afferma il potenziale al di fuori di una certa distribuzione di carica dipende solo dalla carica all'interno della distribuzione e non dalla sua forma);
- le proprietà di scattering sono conservate.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati pseudopotenziali del tipo ultrasoft (USPP) [82]. Essi permettono di eseguire i calcoli con una soglia sull'energia del set di onde piane più bassa. Le considerazioni alla base dello sviluppo di questi pseudopotenziali si basano sul fatto che sono richieste energie di soglia elevate quando ci sono orbitali strettamente legati e che hanno una frazione sostanziale del loro peso all'interno della regione centrale dell'atomo. In queste situazioni, l'unico modo per ridurre il set di base è violare la condizione di conservazione della norma, rimuovendo la carica associata a questi orbitali dalla regione centrale. Le pseudofunzioni d'onda possono essere quindi più regolari all'interno del nucleo, riducendo drasticamente l'energia di soglia [79].

3.1.3 Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (opEn Source Package for Research Structure, Simulation and Optimization) è un software gratuito e open source, che permette di effettuare calcoli sulla struttura elettronica di diversi materiali. La modellizzazione viene eseguita sulla base della teoria del funzionale della densità (DFT), usando un insieme di onde piane e pseudopotenziali che schematizzano l'interazione tra ioni ed elettroni [35].

Il software è costituito da vari moduli, i quali permettono di effettuare varie tipologie di calcoli. Durante questo lavoro di tesi sono stati utilizzati i seguenti pacchetti:

- PWscf per il calcolo delle proprietà elettroniche di ground state e l'ottimizzazione strutturale;
- PWneb per il calcolo delle energie di barriera e per il calcolo degli stati di transizione.

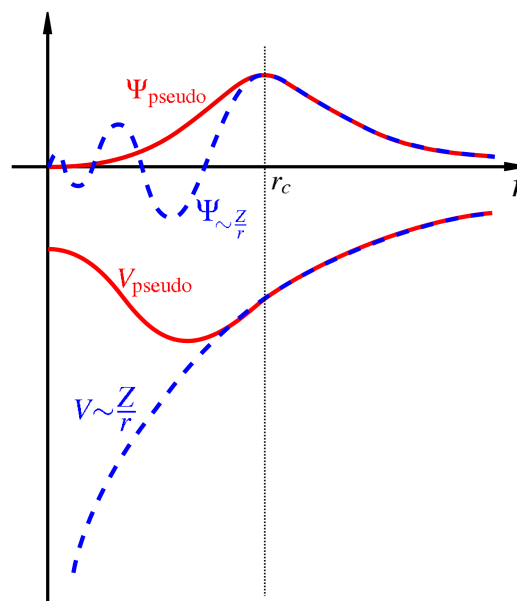


Figura 3.2: Le curve in blu rappresentano una funzione d'onda e il potenziale coulombiano generato dai nuclei. In rosso lo pseudopotenziale e la pseudofunzione d'onda. Si può notare che per distanze maggiori del raggio critico, la pseudofunzione d'onda e la funzione d'onda reale coincidono. Lo stesso vale per il pseudopotenziale e il potenziale reale. Questa immagine è stata creata con Inkscape, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10227075>

La versione di Quantum ESPRESSO utilizzata in questo lavoro di tesi è la 6.6 [35].

3.1.4 PWscf

Come anticipato nel Capitolo 2, attraverso i calcoli DFT è possibile calcolare l'energia di ground state totale di un sistema di atomi [77], nonché la sua densità elettronica, definita come:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \psi_j(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}). \quad (3.5)$$

Per risolvere le equazioni di Kohn-Sham si procede in maniera iterativa. Si parte da una stima della densità elettronica, che viene utilizzata per stimare il potenziale effettivo. Quindi vengono risolte le equazioni di Kohn-Sham, che a loro volta permettono di calcolare una nuova densità elettronica e l'energia di stato fondamentale. Le nuove grandezze calcolate vengono quindi confrontate con le precedenti; il calcolo si considera concluso se la differenza del valore delle due energie è minore di una soglia stabilita a priori. Altrimenti la densità elettronica stimata nel primo calcolo e quella nuova, vengono confrontate e poi combinate tra loro, in modo da avere una nuova densità elettronica di prova.

Man mano che si procede con le iterazioni, la differenza tra la densità elettronica di prova e quella dell'ultima iterazione diventa sempre minore. È possibile rendere il calcolo più veloce se la densità di prova iniziale risulta già una buona approssimazione. Questo tipo di risoluzione è detto autoconsistente o *self consistent*. Nell'immagine 3.3 è mostrato il diagramma di flusso di un calcolo scf (*Self-consistent field*) del codice PWscf [73].

Uno dei punti di forza del codice PWscf è la sua performance su piattaforme di calcolo parallelo HPC. Attraverso una progettazione basata su diversi livelli di parallelizzazione (punti \mathbf{k} e onde piane \mathbf{G}) e l'utilizzo di sofisticati algoritmi di comunicazione, tale codice consente una parallelizzazione sino a centinaia e migliaia di processori [35].

Prima di effettuare il calcolo dell'energia totale del sistema è sempre consigliabile ottimizzare la struttura geometrica in esame, in particolare per sistemi che includono difetti, atomi adsorbiti o droganti. Questo permette di collocare i nuclei nelle posizioni di equilibrio, e quindi minimizzare le forze agenti su di essi. Se questa

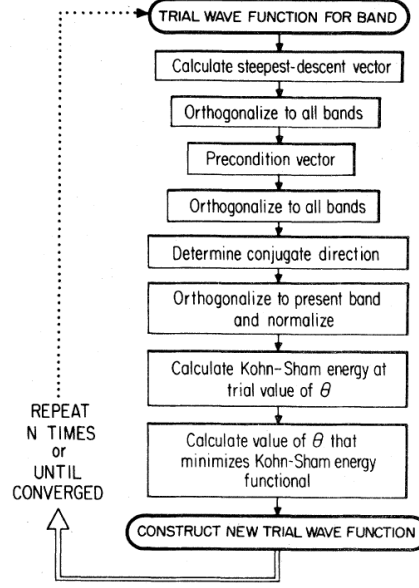


Figura 3.3: Diagramma di flusso di un calcolo scf del codice PWscf [73].

condizione non fosse verificata, il calcolo dell'energia totale del sistema sarebbe alterata, in quanto, per l'approssimazione di Bohr-Oppeneheimer, l'energia totale è data dalla somma dell'energia coulombiana degli elettroni e il contributo dei nuclei, considerati fissati:

$$E_{TOT} = E_{tot}^{ele} + E^{ion}([\mathbf{R}]). \quad (3.6)$$

Quindi variando la posizione dei nuclei, il termine costante cambia.

Il calcolo di ottimizzazione geometrica utilizza un algoritmo che modifica la posizione degli ioni, fino a minimizzare le forze agenti su essi. Queste, possono essere calcolate a partire dall'energia totale, utilizzando il teorema di Hellmann-Feymann:

$$F_i = -\frac{dE_{TOT}}{dR_i}. \quad (3.7)$$

Nei calcoli effettuati, la soglia utilizzata per determinare se un atomo è in posizione di equilibrio è $10^{-4} eV/\text{\AA}$.

3.1.5 PWneb

Un problema molto importante in chimica e fisica è la valutazione del percorso di reazione e le relative energie di transizione, le quali sono studiate attraverso la PES (*potential energy surface*). Sulla superficie di energia potenziale, i percorsi che conducono da un minimo ad un altro rappresentano la reazione chimica. Tuttavia, non tutti i percorsi hanno la stessa rilevanza, infatti quello che descrive meglio il meccanismo di reazione è il percorso di minima energia o MEP [57].

Questo calcolo risulta molto costoso dal punto di vista computazionale e può essere affrontato con un approccio statistico, attraverso la teoria dello stato di transizione (TST) [42]. Le ipotesi sono le seguenti: è valida l'approssimazione di Born-Oppenheimer, la velocità di transizione è tale da poter assumere valida in ogni istante la distribuzione di Boltzmann e infine la traiettoria che unisce lo stato iniziale con quello finale può attraversare la PES una sola volta.

Assumendo inoltre che la reazione avvenga a temperature lontane da stati di transizione di fase (ad esempio a temperature lontane dal punto di fusione), la ricerca dello stato di transizione corrisponderà con il calcolo dei punti di sella ad energie più basse e posti nell'intorno dello stato iniziale. In questo modo, si garantisce che il percorso scelto sarà quello di minima energia [42].

Un metodo molto efficiente per calcolare il MEP, è il metodo NEB *Nudged Elastic Band*. Esso consiste nel collegare gli stati iniziali e finali (reagenti e prodotti) con una banda elastica, costruita attraverso il calcolo di $N+1$ immagini intermedie o configurazioni, intese come repliche del sistema e denotate da $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N]$, dove \mathbf{R}_0 è lo stato iniziale e \mathbf{R}_N rappresenta lo stato finale, corrispondenti ai minimi del percorso dell'energia. Le immagini adiacenti sono collegate tra loro da molle, in modo tale da garantire la continuità del percorso e da prevenire un addensamento di immagini nell'intorno del minimo [50].

Quindi si usa un algoritmo di ottimizzazione per spostare le immagini lungo la banda, in modo da minimizzare le forze agenti su di esse. La forza totale sarà data dalla somma della forza delle molle lungo la tangente alla curva e la forza perpendicolare ad essa

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^s|_{\parallel} + \mathbf{F}_i|_{\perp} \quad (3.8)$$

dove la forza perpendicolare è data da

$$\mathbf{F}_i|_{\perp} = -\nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = -\nabla E(\mathbf{R}_i) + \nabla E(\mathbf{R}_i) \cdot \tau_i \quad (3.9)$$

con E energia del sistema e τ_i è la tangente locale normalizzata dell'immagine i -esima. Mentre la forza delle molle è:

$$\mathbf{F}_i^s|_{\parallel} = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}| \tau_i). \quad (3.10)$$

Il metodo NEB permette una buona stima del percorso MEP, tuttavia l'energia del punto di sella è ottenuta per interpolazione, quindi non risulta molto accurata quando la barriera di energia è stretta rispetto alla lunghezza del percorso [42].

È possibile apportare una leggera modifica a questo metodo in modo da migliorare la ricerca dell'energia dello stato di transizione, utilizzando il metodo *Climbing image NEB*. Esso cerca l'immagine con l'energia più alta e per questa, le forze agenti non verranno calcolate come nella 3.9, ma nel modo seguente:

$$\mathbf{F}_{i_{max}} = -\nabla E(\mathbf{R}_{i_{max}}) + 2\nabla E(\mathbf{R}_{i_{max}})|_{\parallel} = -\nabla E(\mathbf{R}_{i_{max}}) + 2(\nabla E(\mathbf{R}_{i_{max}}) \cdot \tau_{i_{max}}) \tau_{i_{max}}. \quad (3.11)$$

In questo modo, l'immagine con l'energia più alta non risente della forza delle molle e qualitativamente può muoversi lungo la banda (ad energia fissata), o perpendicolarmente alla banda (variando l'energia). Poiché l'immagine con l'energia più alta non risente della forza delle molle, la spaziatura delle immagini ai due lati del punto di sella potrebbe risultare diversa [50]. Per utilizzare il metodo CI-NEB è necessario aver preventivamente effettuato alcune iterazioni con il metodo regular NEB.

In alternativa per migliorare il calcolo delle barriere energetiche, è possibile rieseguire il calcolo regular NEB, scegliendo manualmente le due immagini più vicine alla barriera, in modo da avere una stima migliore del punto di sella. Questa scelta tuttavia risulta più costosa dal punto di vista computazionale.

Nell'immagine 3.4, tratta dall'articolo [42], è riportato un esempio di calcolo del MEP di una molecola di metano, posta a 4 Å da una superficie di Ir(111) e poi adsorbita da essa. Sono state calcolate 8 immagini intermedie. La stima dell'energia dello stato di transizione risulta migliore utilizzando il metodo CI-NEB; con il metodo regular-NEB si ha una sottostima.

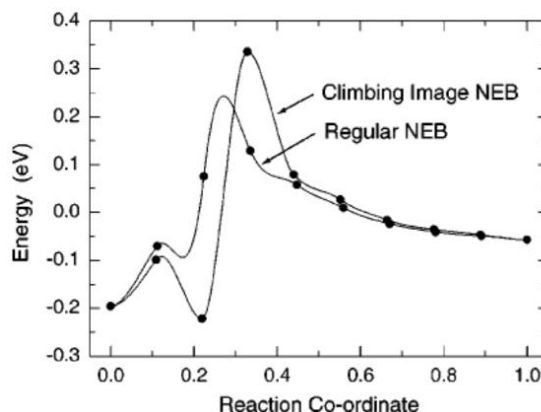


Figura 3.4: Esempio di calcolo del MEP di una molecola di metano adsorbita su una superficie di Ir(111); la stima dell'energia dello stato di transizione risulta migliore con il metodo CI-NEB, mentre il metodo regular-NEB sottostima l'energia della barriera. Immagine tratta da [42]

3.2 Metodi DFT per la chimica teorica

3.2.1 Set di base di onde localizzate

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato il set di basi def2-tzvp (valence triple-zeta polarization) e un set di basi ausiliario def2/J, necessario per utilizzare l'approssimazione RIJCOSX.

Il set di basi def2-tzvp è di tipo gaussiano, include l'orbitale (1p) per l'idrogeno, (1f) per gli elementi d e utilizza un set di basi ridotto per gli elementi con orbitali s. Il significato della sigla tzvp è il seguente: "tz" sta per "triple-zeta" e indica che sono utilizzate tre funzioni indipendenti per descrivere ogni orbitale atomico, "v" sta per "valence", cioè l'espansione riguarda solo gli orbitali di valenza, non quelli di core e infine "p" sta per "polarized" cioè sono incluse funzioni di polarizzazione, necessarie per avere una descrizione più accurata della cuspidi [46].

Come riportato nello studio [85], questo set di basi è stato testato su oltre 300 molecole. Si riporta che per calcoli DFT, l'errore medio compiuto sulle energie di atomizzazione ² è di circa $0.02 \text{ eV atom}^{-1}$, mentre risulta maggiore per composti ionici ($-0.09 \text{ eV atom}^{-1}$) e per composti gassosi rari ($-0.07 \text{ eV atom}^{-1}$). Infine l'errore compiuto per il calcolo dei momenti di dipolo risulta al di sotto di 0.1 D

²Per energia di atomizzazione si intende l'energia necessaria per rompere la molecola nelle sue componenti atomiche.

per tutti i gruppi testati e risulta in linea con l'errore compiuto con calcoli basati sulla DFT. Per quanto riguarda gli errori compiuti sulla lunghezza dei legami, questi risultano minori di 1 *pm*, mentre l'errore compiuto sugli angoli è minore di 1°.

Nel 1951, Roothan nel suo lavoro *New Developments in Molecular Orbital Theory*, propose di usare l'espansione LCAO ³ (Linear Combination of Atomic Orbitals) per gli orbitali di Kohn-Sham ϕ_i [49]. Storicamente, il punto di partenza fu la possibilità di calcolare esattamente le funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno. Oggi, le funzioni sono costruite sulla base di criteri diversi e non somigliano alle funzioni d'onda atomiche.

Nell'approccio LCAO, si introduce un set di L funzioni di base η_μ , che espande linearmente gli orbitali di Kohn-Sham:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu. \quad (3.12)$$

Il set L ha infiniti valori, ma è necessario scegliere un certo numero di funzioni del set di base η , da cui dipenderà l'accuratezza del calcolo. Usando questa approssimazione, il problema originario integro-differenziale viene trasformato in un set di equazioni lineari, che sono molto più semplici da trattare dal punto di vista computazionale. Le equazioni di Kohn-Sham sono descritte dall'equazione seguente, in cui le variabili sono i coefficienti $c_{\mu i}$ [49]:

$$\hat{f}^{KS}(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_\nu(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (3.13)$$

Negli anni sono stati sviluppati vari set di basi, un esempio sono i Gaussian-type-orbitals (GTO), descritti dalla forma seguente:

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (3.14)$$

dove N è il fattore di normalizzazione, α rappresenta l'allargamento della funzione (per grandi α la funzione è più compatta); il parametro $L = l + m + n$ è usato per classificare la funzione GTO come funzione s, p, d. Queste funzioni sono molto

³L'espansione LCAO si basa sull'idea che gli orbitali molecolari possano essere ben approssimati da combinazioni lineari di orbitali atomici.

utilizzate, in quanto offrono vantaggi computazionali, infatti esistono vari algoritmi molto efficienti che calcolano analiticamente un grande numero di integrali a quattro centri.

Un altro tipo di basi sono le Slater-type-orbitals (STO), descritte dall'equazione seguente:

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} e^{\zeta r} Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (3.15)$$

dove n è il numero quantico principale, Y_{lm} sono le armoniche sferiche che descrivono la parte angolare della funzione, ζ è l'esponente dell'orbitale di Slater. Queste simulano le autofunzioni esatte dell'atomo di idrogeno, infatti hanno una cuspidale per $r \rightarrow 0$ e decadono esponenzialmente per $r \rightarrow \infty$. Tuttavia, spesso gli integrali a molti centri sono comunque difficili da calcolare con il set di basi STO, infatti non sono molto utilizzate nei software odierni [49].

I metodi basati sulle onde localizzate vantano una migliore descrizione della cuspidale al nucleo il fatto di non necessitare di grande spazio vuoto per descrivere sistemi non omogenei, la possibilità di essere usati per sistemi carichi (come ioni, radicali, acidi, ecc) ed infine la maggiore facilità nell'includere i contributi dei potenziali non locali di scambio e correlazione [11].

3.2.2 L'approssimazione ECP

ORCA, come anche altri codici basati sulla DFT, si basano su calcoli che approssimano l'interazione degli elettroni più interni dell'atomo. In particolare, come in Quantum Espresso si utilizzano gli pseudopotenziali, in questo codice è usato l'*Effective Core Potential* (ECP), in cui il potenziale generato dagli elettroni di core, viene sostituito con un potenziale effettivo, mentre gli elettroni di valenza, sono trattati in modo completo con il potenziale reale. Ciò porta a sostanziali riduzioni dei tempi di calcolo e inoltre consente un trattamento efficiente degli effetti relativistici.

Uno dei problemi maggiori nello sviluppo di questi pseudopotenziali è definire la regione di core. A tal proposito infatti sono stati implementati degli ECPs *large-core* i quali nella regione di core includono tutti i gli elettroni, tranne quelli della più esterni, e i *small-core*, i quali includono tutti gli elettroni tranne quelli delle due shell più esterne. Ovviamente il costo computazionale è maggiore nel secondo caso, la scelta tra i due potenziali è effettuata in base alle esigenze di

calcolo.

Gli ECPs più utilizzati si basano su quello proposto da Kahn et al. nel 1970. In questo modello, gli effetti degli elettroni di core sono inclusi/schematizzati in un operatore ad un corpo $U(r)$ il quale viene sommato all'hamiltoniana [18].

3.2.3 ORCA

ORCA, è un software gratuito, sviluppato dal gruppo di ricerca di Frank Neese, al Max Planck Institute [70].

Il software è costituito da vari pacchetti, i quali permettono di effettuare calcoli ab initio di chimica quantistica, utilizzando vari modelli come la DFT, la TDDFT ecc. Il programma si basa su prescrizioni diverse per i potenziali di scambio e correlazione e onde localizzate.

In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la versione 4.2.1. In particolar modo è stato utilizzato il modulo per il calcolo degli spettri delle strutture in esame e i post-processing necessari per calcolare le densità indotte e gli orbitali naturali degli stati eccitati di interesse.

Nei calcoli effettuati con ORCA per questo lavoro di tesi sono state considerate le sole eccitazioni di singoletto e per la risoluzione dell'equazione di Casida, le approssimazioni TDA e RIJCOSX. In particolare, l'approssimazione TDA è inserita di default nel calcolo degli spettri con ORCA, tuttavia è possibile includere anche il calcolo dei contributi di diseccitazione specificandolo nell'input [38].

3.2.3.1 Approssimazione RIJCOSX

I calcoli effettuati con i potenziali ibridi sono molto onerosi dal punto di vista computazionale. Per questo motivo nei software sono spesso utilizzate delle approssimazioni del termine di scambio di Hartree-Fock, che permettono di migliorare i tempi di computazione. Nei calcoli degli spettri, eseguiti con ORCA, ho utilizzato l'approssimazione RIJCOSX, che nel calcolo di integrali a due elettroni (cioè dei termini che tengono conto della repulsione coulombiana tra gli elettroni), effettua la prima integrazione numericamente su una griglia ⁴, mentre la seconda

⁴L'integrazione numerica, quadratura o cubatura, comprende una vasta gamma di algoritmi che permettono di risolvere integrali definiti. In generale, per griglia si intende la funzione utilizzata per approssimare la funzione integranda. Ad esempio, è possibile dividere il dominio della funzione integranda in rettangoli o triangoli.

è effettuata analiticamente.

Nel manuale di ORCA si riporta una riduzione dei tempi di almeno sei volte (dipende dal tipo di calcolo e dalla griglia di integrazione). Gli errori introdotti sono dell'ordine di $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ per le energie totali, che possono essere ridotti aumentando la griglia di integrazione, per le distanze di legame invece ammontano a frazioni di pm , mentre per gli angoli a qualche decimo di grado e infine circa 1° per angoli diedri.

Per utilizzare questa approssimazione, è necessario aggiungere un set di basi ausiliario (def2/J).

Eseguendo un test sulla molecola di trans-azobenzene, si può notare che a fissato numero di processori e numero di radici calcolate, i tempi passano da circa 46 minuti a circa 6 minuti con l'approssimazione RIJCOSX, introducendo una differenza massima tra le frequenze calcolate di 0.002 eV, mentre non risultano differenze nel calcolo della forza dell'oscillatore.

Parte II

Risultati

Studio ab initio dei cluster di argento

4

Lo studio dell'interazione tra la radiazione elettromagnetica e le nanoparticelle metalliche è stato oggetto di studio fin dal 1800, con gli esperimenti di Faraday [kreibig2013optica]. L'interesse per questo campo è continua ad aumentare in quanto, con le moderne tecniche di nanofabbricazione, è possibile controllare la forma e la dimensione dei cluster metallici con alta precisione. Dal momento che le proprietà ottiche dipendono dalla grandezza e dalla forma dei cluster o nanoparticelle, è possibile caratterizzare opportunamente questi ultimi in base alle necessità dell'esperimento.

In questo capitolo sono analizzate le proprietà fondamentali e ottiche di tre cluster di argento (Ag_{20} , Ag_{35}^{+1} e Ag_{35}^{-5}). In particolare, è stato approfondito lo studio del cluster di Ag_{20} in quanto le sue proprietà ottiche, come descritto in seguito, risultano più adeguate per lo studio dell'interazione con il sistema molecolare analizzato.

4.1 I cluster di argento nella letteratura

I cluster metallici di dimensioni fino a 2 nm (~ 100 atomi) hanno proprietà fisiche e chimiche molto diverse rispetto al corrispondente materiale bulk, perché il rapporto superficie - volume è molto elevato. Ad esempio, la struttura elettronica di un materiale bulk è continua, mentre quando la dimensione della particella diventa confrontabile con la lunghezza d'onda di Fermi dell'elettrone (~ 0.5 nm per oro e argento), i livelli energetici diventano discreti, similmente ai quelli delle molecole [68]. Inoltre, poiché le nanoparticelle hanno grandezza comparabile alla lunghezza d'onda della luce nel range del visibile, possono supportare plasmoni di superficie, le cui eccitazioni portano un forte assorbimento della luce [68].

I materiali più utilizzati per la fabbricazione di nanoparticelle plasmoniche,

la cui risonanza cade nel range del visibile, sono l'oro e l'argento. In particolare, come riportato nell'articolo [75], l'argento ha il fattore di qualità ¹ più alto nel range di lunghezze d'onda 300 – 1200 nm. Tale metallo possiede anche il valore di conducibilità termica ed elettrica maggiore, il che lo rende ideale per la realizzazione di componenti elettriche. Le nanoparticelle di oro sono più stabili, in particolare rispetto all'ossidazione, mentre quelle di argento sono più soggette a ricoprirsi di strati superficiali dielettrici che compromettono l'interazione tra i plasmoni e molecole vicine [75].

4.2 Risposta ottica dei cluster di Ag_{20} , Ag_{35}^{+1} e Ag_{35}^{-5}

In questo lavoro di tesi sono stati studiati tre cluster di argento di forma tetraedrica: $[Ag_{20}]$, $[Ag_{35}]^{+1}$ e $[Ag_{35}]^{-5}$. I sistemi con 35 atomi sono dotati di carica per ottenere una struttura elettronica a shell chiuse.

Per ognuna delle strutture è stato effettuato un calcolo relax iniziale, utilizzando il codice ORCA, il set di base def2-TZVP e CAM-B3LYP per il potenziale di scambio e correlazione. Dopo aver ottenuto le geometrie ottimizzate, è stato possibile procedere con il calcolo dello spettro di assorbimento.

L'accuratezza del metodo DFT dipende fortemente dal tipo di potenziale di scambio e correlazione utilizzato. In generale risulta necessario effettuare dei test preliminari sul potenziale scelto. Questo risulta particolarmente evidente nello studio del cluster di Ag_{20} , riportato di seguito. In questo sistema infatti, gli elettroni degli orbitali d si trovano molto vicini agli elettroni degli orbitali s. I primi schermano gli elettroni degli orbitali s, per cui risulta uno smorzamento della forza dell'oscillatore [41].

È stato effettuato il calcolo dello spettro per il cluster di argento nell'intervallo di energia compreso tra 0 e 4.5 eV, utilizzando tre potenziali diversi: PBE, PBE0 e CAM-B3LYP, come riportato nel grafico 4.1. Dai calcoli risulta che il picco plasmonico si trovi a 3.39 eV nel caso del PBE, a 3.81 eV per il PBE0 e a 3.92 eV nel caso del CAM-B3LYP.

Lo spettro di assorbimento sperimentale dell' Ag_{20} in matrici di argon mostra un

¹Il fattore di qualità Q è un parametro che stima la forza o lo smorzamento dei plasmoni di superficie; più è grande il valore di Q , maggiore è la forza dei SP

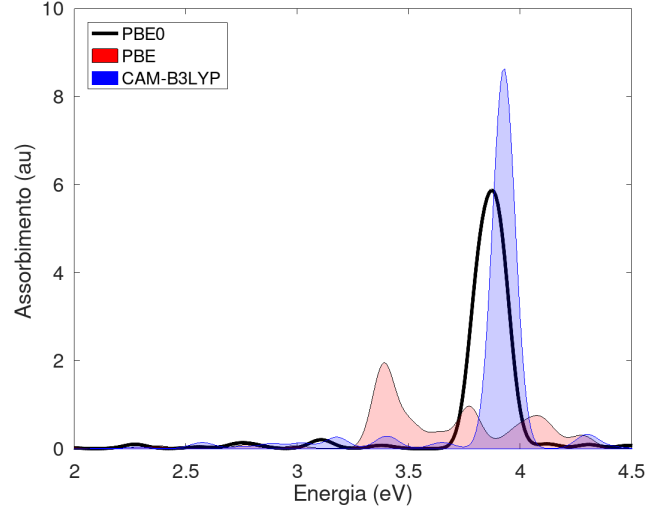


Figura 4.1: Confronto del calcolo degli stati eccitati di un cluster di Ag_{20} effettuato con tre potenziali di scambio e correlazione diversi.

picco a 3.70 eV. Si stima che la matrice di argon causi un red shift dell'energia di 0.14 eV, quindi ci si aspetta che il picco di assorbimento in vuoto sia a 3.84 eV [41]. Confrontando i risultati con i dati sperimentali riportati nell'articolo, si può notare che lo spettro in migliore accordo è quello calcolato con il PBE0.

Nel grafico 4.2, si riportano gli spettri di assorbimento dei tre cluster, le eccitazioni ottenute con il calcolo TDDFT sono riportate come linee verticali, mentre la curva è ottenuta con la convoluzione di gaussiane, secondo la seguente formula [13]:

$$\sigma(\omega) = \sum_{I=1}^N f_I e^{(1/2c^2)(\omega - \omega_I)^2} \quad (4.1)$$

dove f_I è la forza dell'oscillatore. Il fattore di allargamento c è stato fissato a 0.05 eV e questo si traduce in un allargamento FWHM di ciascun picco di circa 0.1 eV ($FWHM = 2\sqrt{(2\ln 2)c}$).

Per cluster di piccole dimensioni risulta difficile distinguere le eccitazioni di tipo plasmonico con altri tipi di eccitazioni, come le transizioni di singola particella, dalla natura *molecular-like*. Nel primo caso, la dislocazione degli elettroni di conduzione causa un addensamento di carica positiva da un lato e negativa dal lato opposto. Si genera quindi un moto armonico, causato dalla forza di richiamo (per interazione coulombiana), combinata con l'energia cinetica degli elettroni di conduzione. Il moto collettivo degli elettroni causa inoltre un forte momento

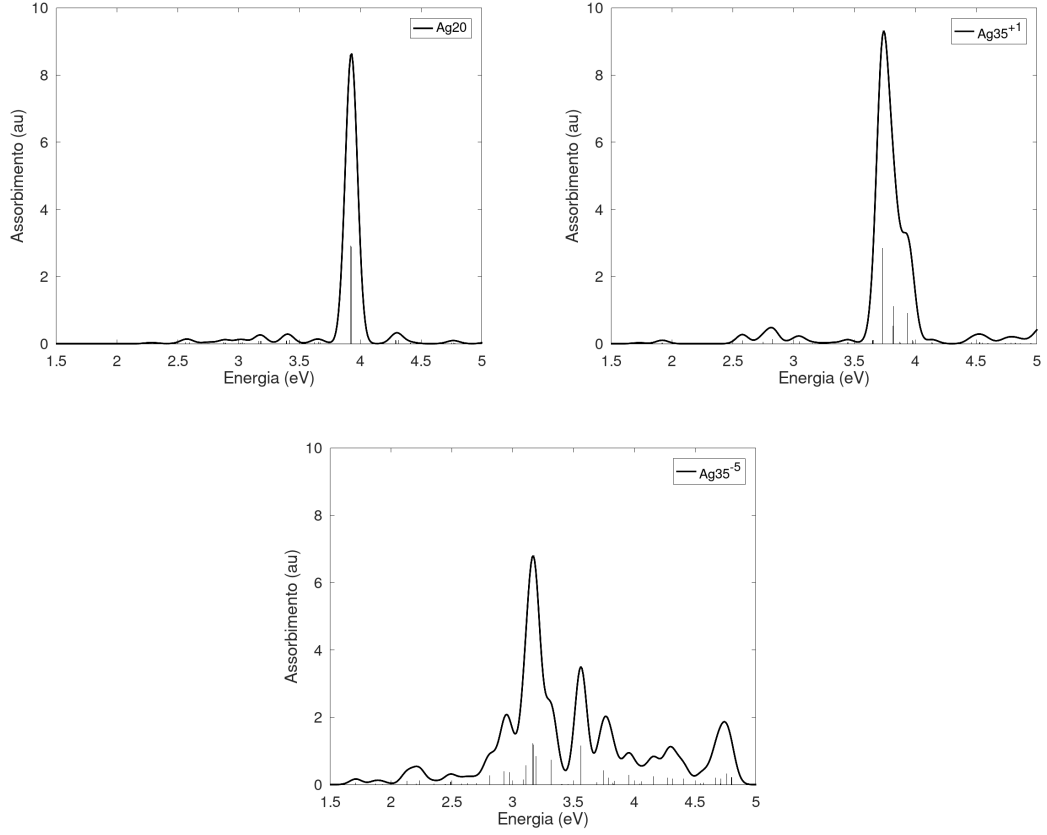


Figura 4.2: Spettri di assorbimento dei tre cluster di argento analizzati.

di dipolo, il quale è direttamente proporzionale alla forza dell'oscillatore e di conseguenza anche quest'ultimo risulterà molto alto [68].

Nel caso di eccitazioni di singolo elettrone, invece, un portatore di carica viene eccitato, portandosi in uno stato non occupato ad energia più alta, lasciando una lacuna. L'elettrone e la lacuna possono formare uno stato legato debolmente chiamato eccitone. Inoltre, come si vede dall'immagine 4.3, quando il campo esterno che causa l'eccitazione viene spento, le oscillazioni del plasma di elettroni diminuiscono fino ad annullarsi, seguendo l'andamento di un oscillatore armonico smorzato, mentre l'eccitone si ricombina, per cui l'andamento risultante è di tipo monotono. Infine, le eccitazioni plasmoniche dipendono fortemente dalla geometria della nanoparticella, al contrario degli eccitoni [68].

In letteratura esistono trattazioni rigorose su come distinguere i vari tipi di eccitazioni, utilizzando ad esempio il *Generalized Plasmonicity Index* (GPI) [68]. In questo lavoro di tesi tale distinzione è stata operata considerando la

densità di carica di transizione (o transition density). Dopo aver individuato il picco di assorbimento maggiore, corrispondente agli stati con la massima forza dell'oscillatore, è stata calcolata la densità di transizione. Gli stati che presentano un'evidente dislocazione della carica lungo una direzione privilegiata sono stati considerati associabili al primo modo plasmonico o dipolare ($l=1$). Nel caso del tetraedro, per ragioni di simmetria, il picco plasmonico è composto da tre stati degeneri.

In tabella 4.1 sono riportati il picco plasmonico, la forza dell'oscillatore e gli stati coinvolti per ciascun cluster.

	Frequenza (eV)	Forza oscillatore	Eccitazioni coinvolte	HOMO	LUMO
[Ag ₂₀]	3.92	2.9	58,59,60	-6.01	-1.88
[Ag ₃₅] ⁺¹	3.73	2.8	133,134,135	-7.67	-5.34
[Ag ₃₅] ⁻⁵	3.17	1.2	163,164,165	5.39	8.10

Tabella 4.1: Dati caratterizzanti i picchi plasmonici dei tre cluster.

4.3 Analisi del caso Ag₂₀

Per ragioni legate alla maggiore sovrapposizione spettrale del picco plasmonico a 3.92 eV con le eccitazioni molecolari, che verranno analizzate nel capitolo seguente, si è scelto di approfondire l'analisi per il cluster di Ag₂₀ e di considerare quest'ultimo nello studio dell'interazione con l'azobenzene.

In Figura 4.4 sono riportate le densità di transizione dei tre stati degeneri che contribuiscono al picco plasmonico per il tetraedro di Ag₂₀. Le isosuperfici² [51], mostrano un addensamento di carica positiva (in rosso) e negativa (in blu) lungo l'asse x (Figura 4.4a), y (4.4b) e z (Figura 4.4c).

I contributi delle varie transizioni di singola particella coinvolte nelle tre eccitazioni plasmoniche degeneri sono riportate nelle tabelle 4.2, 4.3 e 4.4. Come si può notare si tratta di eccitazioni di natura collettiva [53] [1].

²Per isosuperficie si intende la superficie in cui la densità elettronica assume valore costante. Nei software utilizzati per visualizzare le strutture cristalline o le molecole (come ySDen) l'utente può scegliere il valore di densità elettronica da visualizzare tramite l'*isovalore*, espresso in $\sqrt{\text{Bohr}^3/\text{elettroni}}$. In base al valore scelto si possono enfatizzare posizioni atomiche, legami, o la forma e le dimensioni del sistema in esame.

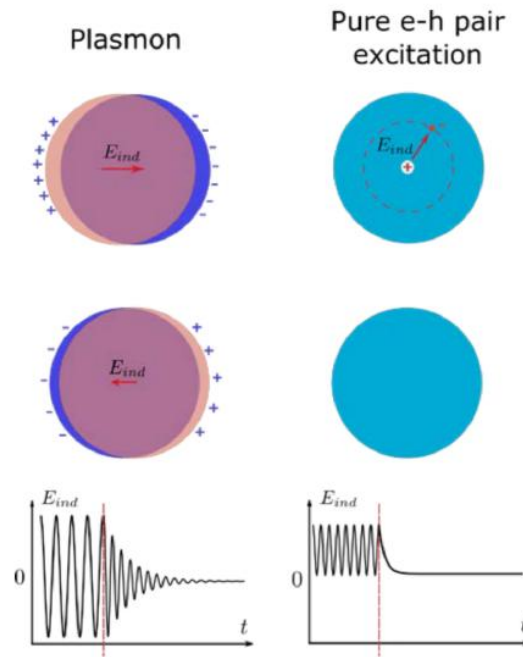


Figura 4.3: Differenze tra plasmone ed eccitone. I grafici rappresentano l'andamento dell'eccitazione in funzione del tempo. Quando il campo esterno viene spento, le oscillazioni del plasma di elettroni diminuiscono fino ad annullarsi (andamento di un oscillatore armonico smorzato), mentre l'eccitone si ricombina (andamento risultante di tipo monotono). Immagine tratta da [68].

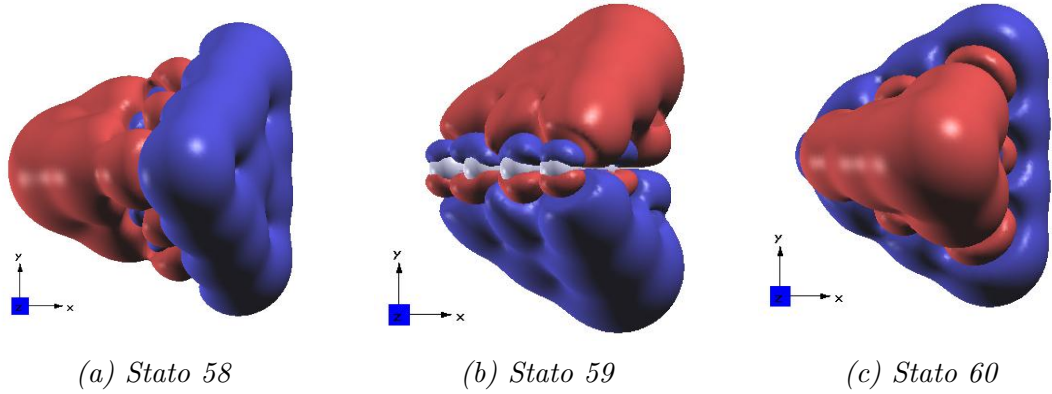


Figura 4.4: Densità di transizione nell' Ag_{20} . Isovalore:0.00005.

È possibile rappresentare gli stati eccitati del sistema in esame mediante le *Transition Contribution Map* (TCM), attraverso le quali si può visualizzare lo spettro di assorbimento come una serie di transizioni tra gli orbitali di Kohn-Sham occupati e quelli vuoti. Questo permette di visualizzare se la transizione coinvolge più stati e semplifica la comprensione della natura collettiva o discreta degli stati in esame. In una TCM gli stati sono decomposti in modo tale che sull'asse x siano rappresentate le energie degli stati occupati, mentre su y le energie degli stati non occupati, in modo tale che le transizioni vengano visualizzate come dei punti nel piano [67].

In Figura 4.5, è stata rappresentata la transition contribution map dello stato 59 ($E = 3.93$ eV) dell' Ag_{20} . Dal grafico risulta evidente la natura collettiva dello stato in esame.

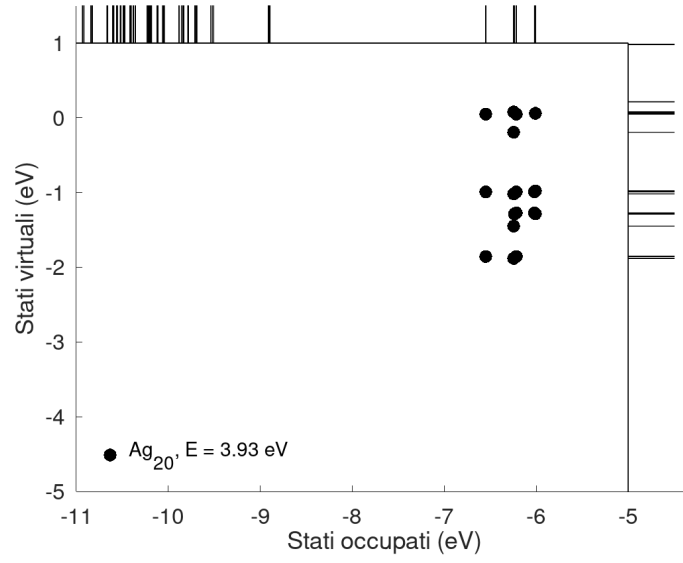


Figura 4.5: TCM dello stato 59 ($E = 3.93$ eV) dell' Ag_{20} . In alto e a destra sono rappresentati gli orbitali di Kohn-Sham del cluster, nell'intervallo di energie in esame. Dal grafico risulta evidente la natura collettiva dello stato in esame. $E_{\text{HOMO}} = -6.01$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -1.88$ eV

STATO 58: E= 0.144128 au 3.922 eV	
184a -> 190a : 0.073141 (c= 0.27044620)	
184a -> 197a : 0.015266 (c= 0.12355419)	
184a -> 199a : 0.045439 (c= -0.21316345)	
184a -> 202a : 0.027237 (c= -0.16503603)	
184a -> 203a : 0.010235 (c= 0.10116704)	
185a -> 192a : 0.013628 (c= 0.11673823)	
185a -> 194a : 0.042097 (c= 0.20517496)	
185a -> 196a : 0.019456 (c= -0.13948425)	
186a -> 190a : 0.023894 (c= -0.15457697)	
186a -> 193a : 0.029606 (c= -0.17206455)	
186a -> 195a : 0.028864 (c= -0.16989434)	
186a -> 199a : 0.011271 (c= -0.10616623)	
186a -> 200a : 0.039894 (c= 0.19973470)	
187a -> 191a : 0.013094 (c= -0.11443028)	
187a -> 193a : 0.021919 (c= -0.14804996)	
187a -> 195a : 0.038140 (c= 0.19529370)	
187a -> 199a : 0.014369 (c= -0.11987092)	
187a -> 200a : 0.032581 (c= 0.18050141)	
188a -> 195a : 0.023406 (c= 0.15299151)	
188a -> 197a : 0.075331 (c= 0.27446581)	
188a -> 199a : 0.015074 (c= 0.12277693)	
188a -> 203a : 0.018773 (c= -0.13701475)	
189a -> 194a : 0.020627 (c= 0.14362199)	
189a -> 198a : 0.085036 (c= -0.29160920)	
189a -> 201a : 0.021454 (c= -0.14647203)	

Tabella 4.2: Contributi in termini delle transizioni di singola particella per l'eccitazione n°58 (plasmon).

STATO 59: E= 0.144306 au 3.927 eV	
184a -> 192a :	0.069981 (c= 0.26453920)
184a -> 198a :	0.066086 (c= -0.25707262)
184a -> 201a :	0.036643 (c= 0.19142334)
185a -> 190a :	0.018634 (c= 0.13650758)
185a -> 193a :	0.049506 (c= -0.22250050)
185a -> 197a :	0.021599 (c= -0.14696434)
185a -> 200a :	0.069313 (c= 0.26327407)
185a -> 203a :	0.014822 (c= 0.12174759)
186a -> 194a :	0.058434 (c= -0.24173155)
187a -> 192a :	0.026391 (c= 0.16245436)
187a -> 196a :	0.057976 (c= 0.24078280)
187a -> 198a :	0.024149 (c= 0.15539889)
187a -> 201a :	0.016598 (c= 0.12883215)
188a -> 196a :	0.049034 (c= -0.22143602)
188a -> 198a :	0.038888 (c= 0.19720049)
189a -> 195a :	0.010925 (c= 0.10452159)
189a -> 199a :	0.131426 (c= -0.36252767)
189a -> 202a :	0.032821 (c= 0.18116450)

Tabella 4.3: Contributi in termini delle transizioni di singola particella per l'eccitazione n°59 (plasmon).

STATO 60: E= 0.144360 au 3.928 eV	
184a -> 191a : 0.063724 (c= -0.25243528)	
184a -> 197a : 0.058176 (c= 0.24119791)	
184a -> 199a : 0.014742 (c= 0.12141606)	
184a -> 203a : 0.023130 (c= 0.15208525)	
185a -> 192a : 0.019342 (c= 0.13907379)	
185a -> 194a : 0.018657 (c= -0.13659205)	
185a -> 196a : 0.039591 (c= -0.19897608)	
185a -> 198a : 0.012490 (c= 0.11176060)	
186a -> 191a : 0.034229 (c= -0.18501100)	
186a -> 193a : 0.022666 (c= 0.15055353)	
186a -> 195a : 0.035304 (c= -0.18789369)	
186a -> 197a : 0.011298 (c= -0.10629183)	
186a -> 200a : 0.029329 (c= -0.17125808)	
187a -> 193a : 0.028443 (c= -0.16864983)	
187a -> 195a : 0.028671 (c= -0.16932552)	
187a -> 200a : 0.034810 (c= 0.18657569)	
188a -> 195a : 0.015275 (c= -0.12359398)	
188a -> 197a : 0.087222 (c= 0.29533441)	
188a -> 199a : 0.034927 (c= -0.18688751)	
188a -> 203a : 0.023206 (c= -0.15233666)	
189a -> 194a : 0.032789 (c= 0.18107700)	
189a -> 198a : 0.048966 (c= 0.22128210)	
189a -> 201a : 0.012627 (c= 0.11236916)	

Tabella 4.4: Contributi in termini delle transizioni di singola particella per l'eccitazione n°60 (plasmon).

Studio ab initio della molecola dell’Azobenzene

Le proprietà fotocromatiche dell’azobenzene rendono questa molecola molto interessante per la costruzione di dispositivi basati su fotoswitch molecolari. In questo capitolo sono presentate alcune recenti applicazioni basate sull’azobenzene usato come fotoswitch.

Inoltre è stato approfondito lo studio del processo di isomerizzazione, effettuato a partire dal calcolo delle proprietà dello stato fondamentale dei due isomeri (trans-azobenzene e cis-azobenzene). Quindi, si è proceduto con il calcolo delle proprietà ottiche, in modo da ricostruire il percorso di isomerizzazione anche per gli stati eccitati.

5.1 Importanza del sistema scelto

L’azobenzene è una molecola che in natura esiste in due forme: l’isomero *trans* la cui struttura risulta planare, da misure effettuate con i raggi X [10] e l’isomero *cis* che invece ha una struttura non planare.

Il processo di isomerizzazione, cioè il processo chimico che porta alla trasformazione da un isomero all’altro, fu scoperto da Hartley nel 1937, il quale osservò che l’azobenzene cambiava colore se irradiato con la luce solare e tornava al colore di partenza se irradiato nuovamente o tenuto al buio per un certo tempo [5]. L’isomerizzazione può avvenire in due modi: per via termica e via fotochimica. Nel primo caso, l’energia fornita permette di oltrepassare le barriere energetiche e quindi il passaggio da una configurazione all’altra. Nel secondo caso, la radiazione rende possibile il passaggio della molecola a stati energetici più alti (transizione verticale), senza cambiamenti nella geometria. In seguito, diseccitandosi, la molecola cambia forma, passando attraverso varie configurazioni e ritorna nello stato fondamentale [84]. La reazione avviene irradiando l’isomero *trans* con luce a

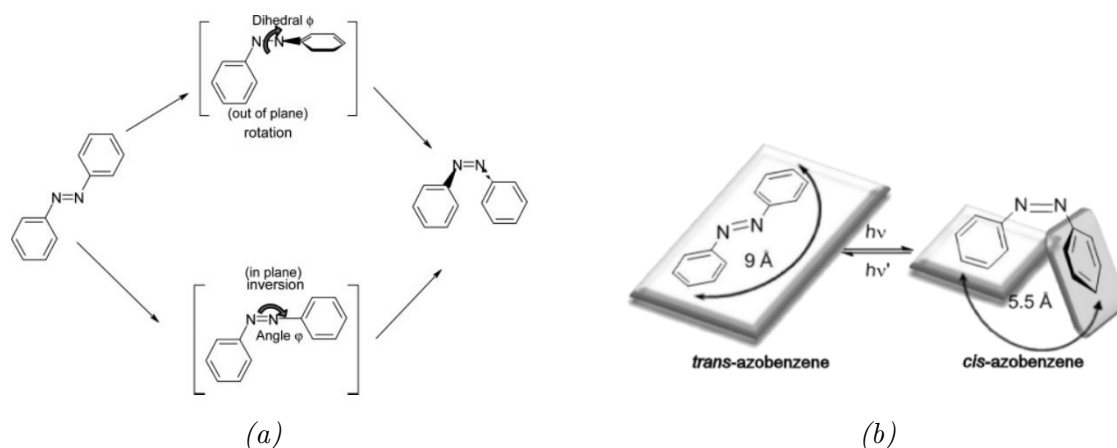


Figura 5.1: (a) Schematizzazione dei percorsi di rotazione e inversione dell'azobenzene. Immagine tratta dall'articolo [10]. (b) Fotoisomerizzazione dell'azobenzene. Immagine tratta dall'articolo [64].

320-350 nm, oppure, poiché il processo di isomerizzazione è reversibile, l'isomero *cis* con luce a 400 -450 nm [64].

Nello studio del processo di fotoisomerizzazione risultano molto utili gli studi teorici sull'energia potenziale di superficie, i quali permettono di mappare l'energia potenziale elettronica in funzione delle coordinate nucleari.

Storicamente, i percorsi di isomerizzazione teorizzati sono due: *rotazione* e *inversione* e sono schematizzati in Figura 5.1a. Il primo consiste in una rotazione fuori dal piano, attorno all'angolo diedro $CNNC$. Il secondo invece comporta una rotazione nel piano di uno dei due anelli benzenici e una successiva torsione attorno all'asse NN fuori dal piano [63]. Tuttavia, in seguito è stato possibile studiare anche altri percorsi, come il percorso di rotoinversione, in cui durante l'isomerizzazione la parte centrale $CNNC$ ruota generando un movimento a pedale, mentre gli anelli fenili rimangono grosso modo stazionari [65].

Come si può osservare dall'immagine 5.1b, l'isomerizzazione induce un cambiamento notevole nella struttura geometrica, infatti, la massima distanza tra due atomi di carbonio passa da 9 Å, nell'isomero *trans*, a 5.5 Å, nell'isomero *cis*. Questa caratteristica rende l'azobenzene molto interessante per la costruzione di dispositivi molecolari di vario genere.

Di seguito ho riportato alcuni esempi di dispositivi basati su un fotoswitch di azobenzene, tratti dall'articolo [64].

Il primo, riguarda l'introduzione dell'azobenzene come gate per controllare l'atti-

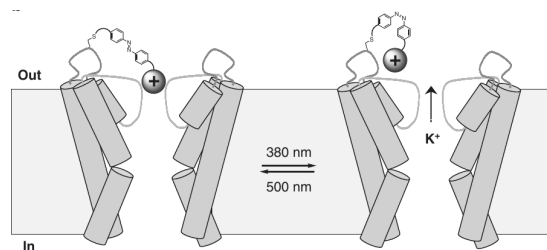


Figura 5.2: Gate del canale potassio controllato dall'isomerizzazione dell'azobenzene. Immagine tratta dall'articolo [3].

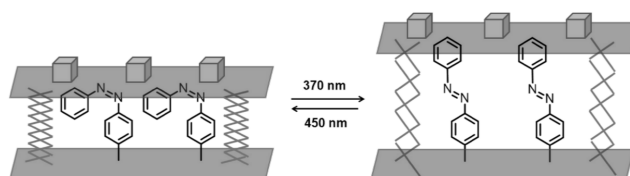


Figura 5.3: Molecular lift. Immagine tratta dall'articolo [3].

vità di un canale ionico neuronale. I neuroni sono controllati da stimoli elettrici o chimici, ma attraverso fotoswitch molecolari è possibile ingegnerizzarli in modo che rispondano anche a stimoli di tipo luminoso. Nell'articolo [3] in particolare, è stato studiato un canale potassio, che viene controllato tramite una molecola detta MAL-AZO-QA, costituita da una molecola iniziale che funge da aggancio sulla superficie della membrana nervosa (MAL), un azobenzene e un ammonio quaternario che funge da gruppo bloccante. Come si vede dalla Figura 5.2, quando l'azobenzene si trova nella forma trans, il gruppo bloccante chiude il canale, impedendo il passaggio degli ioni potassio; mentre se sottoposto a luce (380 nm) avviene l'isomerizzazione e nella configurazione cis è permesso il passaggio degli ioni. Questo sistema è vantaggioso perché è possibile attivare i canali in modo rapido e non invasivo, tuttavia uno svantaggio è che il fotoswitch deve essere posto ad una distanza ben precisa dal canale.

Un altro esempio riguarda i "molecular lift": in questo caso si sfrutta la risposta combinata di varie molecole, funzionalizzate su una superficie [3], in modo da generare un moto uniforme. Questo meccanismo può essere utilizzato per la costruzione di memorie basate su sistemi fotocromici.

L'azobenzene trova applicazioni anche nel campo della produzione di energia. Questa molecola, infatti, potrebbe essere utilizzata come combustibile solare, perché attraverso il processo di fotoisomerizzazione risulta in grado di catturare,

convertire, immagazzinare e rilasciare energia solare sotto forma di calore. Questo approccio è stato studiato per diversi scopi, come la riduzione di CO_2 , la scissione dell'acqua fotoindotta (cioè fotosintesi artificiale), ecc [19].

5.2 Calcoli preliminari

Le strutture geometriche di partenza delle due molecole sono tratte dall'articolo [7]. I calcoli effettuati per trovare la PES dello stato fondamentale sono stati eseguiti con il software Quantum Espresso, il che ha reso necessario effettuare dei test preliminari per valutare la soglia sull'energia cinetica ottimale e la grandezza della cella. Il primo, è necessario per essere certi che l'energia totale calcolata non dipenda dalla soglia sull'energia del set di onde piane (ecut). Il secondo, invece, assicura che la molecola non risenta della presenza delle nuvole elettroniche delle altre repliche del sistema.

Quindi, dopo un calcolo di rilassamento iniziale, effettuato con ecut a 25 Ry e con una cella cubica di lato 20 Å, sono stati effettuati dei calcoli scf, variando la soglia sull'energia cinetica, da 20 Ry fino a 75 Ry, con step di 5 Ry. Dal grafico 5.4, si può osservare che già a partire da 40 Ry non si registrano cambiamenti rilevanti nell'energia totale, tuttavia la soglia sull'energia del set di onde piane scelta è di 50 Ry.

Il secondo test effettuato, riguarda la grandezza della cella; anche in questo caso sono stati effettuati dei calcoli scf, per valutare la variazione dell'energia totale e dell'energy gap. Il lato della cella è stato variato da 15 Å a 35 Å con step di 5 Å e da 40 Å a 80 Å con step di 20 Å. Nel grafico 5.5, sono riportati gli errori delle energie totali e dell'energy gap rispetto ai valori ottenuti con la cella a 25 Å. Poiché l'errore compiuto nel calcolo è minore dell'accuratezza di un calcolo DFT (0.1 eV), le dimensioni finali scelte per la cella sono di 25 Å.

Di solito, quando si utilizzano software ad onde piane, è necessario effettuare un ulteriore test, che riguarda la griglia di punti k. In questo caso, il test non è stato effettuato perché la cella utilizzata è fittizia, non rispecchia la realtà fisica dei sistemi cristallini. Inoltre, il volume della cella è molto grande rispetto al sistema in esame, e quindi considerando che all'aumentare delle dimensioni della cella nello spazio delle coordinate, le dimensioni del reticolo reciproco diminuisce, verrà utilizzato solo il punto Γ .

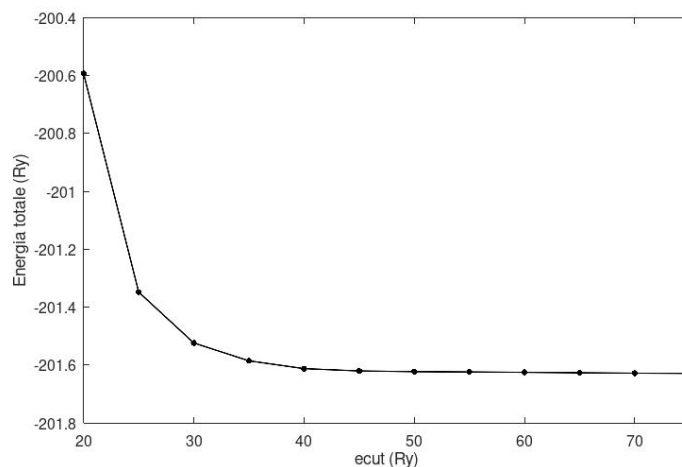


Figura 5.4: Andamento dell'energia totale del sistema al variare dell'energia di soglia sull'espansione in onde piane (ecut).

Dopo l'ottimizzazione dei parametri discussi, è stato eseguito un ulteriore rilassamento della struttura che non ha evidenziato cambiamenti sostanziali nella distanza interatomica e negli angoli.

È stato effettuato il calcolo di rilassamento strutturale anche per l'isomero cis, utilizzando i parametri ottimizzati. Non si riportano modifiche sostanziali nelle lunghezza dei legami, tuttavia l'angolo diedro CNNC, cambia da 4.20° a 10.6° dopo il rilassamento. In Figura 5.6 sono riportate le due strutture ottenute.

Nell'appendice A sono riportate le coordinate dei due isomeri in Å, mentre nell'appendice B.1, sono riportati gli input utilizzati per i calcoli scf e relax, effettuati con Quantum Espresso.

5.3 PES dello stato fondamentale

Dopo aver ottenuto le due geometrie ottimizzate, è stato possibile procedere con il calcolo del percorso di minima energia o MEP (*Minimum Energy Path*) del processo di isomerizzazione, considerando i due isomeri nello stato fondamentale. Il calcolo è stato svolto utilizzando il codice neb.x di Quantum Espresso, già presentato nel capitolo precedente.

L'input è composto da due blocchi principali, il primo riguarda i parametri del calcolo del percorso, il secondo le specifiche del calcolo scf delle immagini di partenza, i cui dettagli sono riportati nell'appendice B.2. È possibile ottimizzare

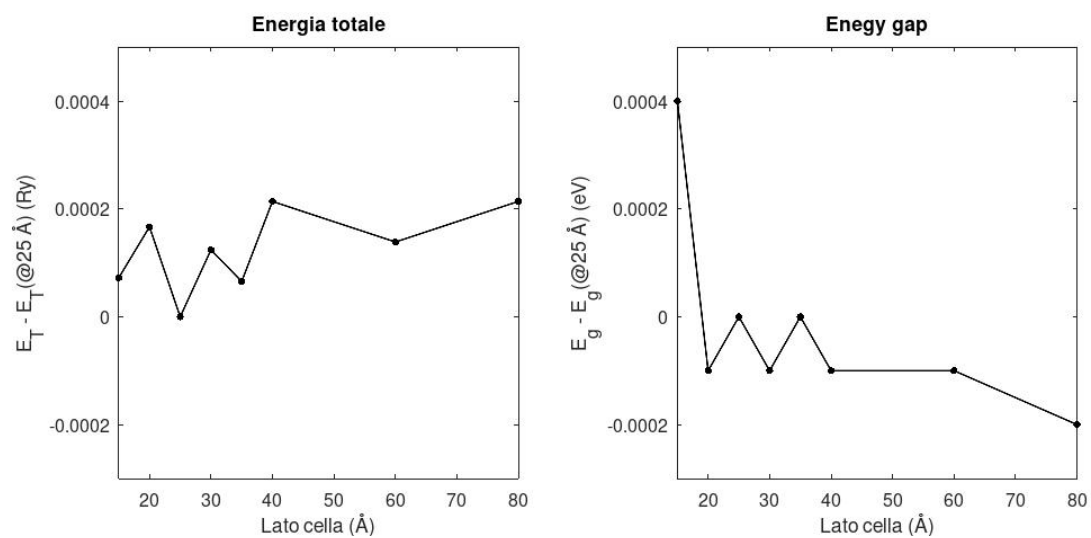


Figura 5.5: Andamento degli errori delle energie totali e dell'energy gap rispetto ai valori del calcolo con la cella a 25 Å.

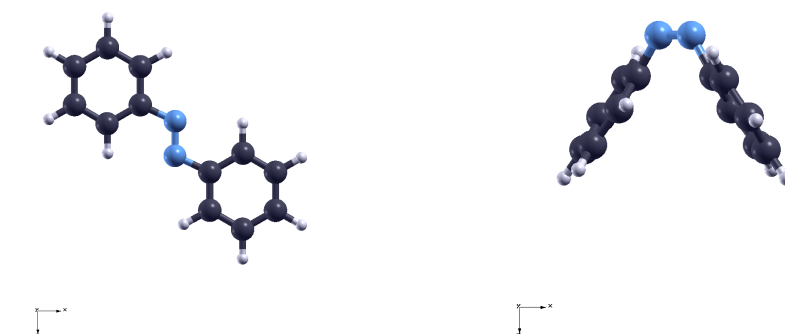


Figura 5.6: (a) Isomero trans-azobenzene; (b) Isomero cis-azobenzene.

alcuni parametri dell'input, attraverso un calcolo preliminare, detto "dryrun". In questo modo, nell'output viene stampato il valore delle costanti elastiche e la lunghezza del percorso. Da quest'ultimo quindi è possibile stimare il numero di immagini necessario, tenendo conto che la distanza ottimale tra due immagini è compresa tra 1 e 2 Bohr [50]. Per distanza tra due immagini si intende la distanza in uno spazio a $3N$ dimensioni:

$$d_{i,i+1} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i+1}| = \sqrt{\sum_{j=1}^{3N} (x_{i,j} - x_{i+1,j})^2} \quad (5.1)$$

dove \mathbf{R}_i sono le coordinate di tutti gli atomi dell' i -esima immagine.

Il programma fornisce vari file di output:

- due file utili per il calcolo della PES, quali *prefix.dat*, che contiene le posizioni per ogni immagine lungo il percorso di reazione (in unità arbitrarie), l'energia in eV riscalata rispetto all'energia della prima immagine e l'errore residuo e *prefix.int*, che contiene l'interpolazione della PES;
- due file che contengono informazioni utili per il restart dei calcoli, quali *prefix.path* e *prefix.crd*;
- due file che contengono le posizioni atomiche delle immagini intermedie, quali *prefix.axsf* e *prefix.xyz*.

Nel grafico 5.7 è riportata la PES dello stato fondamentale dell'azobenzene. La linea continua è ottenuta per interpolazione, mentre i cerchi corrispondono alle energie di stato fondamentale delle configurazioni intermedie. Nell'immagine 5.9 sono riportati gli sketch delle configurazioni del processo di isomerizzazione; le immagini sono etichettate con il numero della configurazione.

Dal grafico si può notare che l'isomero trans corrisponde alla configurazione più stabile, con una differenza di energia di 0.57 eV rispetto all'isomero cis; questo valore risulta concorde con i valori teorici e sperimentali riportati in letteratura [7] [63] [65].

La PES risulta simmetrica tra i due minimi. Le energie di barriera calcolate rispetto al massimo sono:

$$\Delta E_t = 1.24 \text{ eV} \quad \Delta E_c = 0.67 \text{ eV}$$

rispettivamente per l'isomero trans e per il cis; mentre le barriere energetiche rispetto all'immagine con l'energia più alta (immagine 20) sono:

$$\Delta E_t = 1.02 \text{ eV} \quad \Delta E_c = 0.44 \text{ eV}.$$

Il confronto della curva ottenuta, con i dati riportati in letteratura non risulta semplice, in quanto il software restituisce come output una coordinata di reazione, mentre gli studi teorici analizzati fissano un parametro e ottimizzano gli altri gradi di libertà. Ad esempio, fissando l'angolo NNC si ottiene il percorso per rotazione, mentre fissando l'angolo diedro CNNC si ottiene il percorso per inversione. Il percorso calcolato con Quantum Espresso, invece, non fissando alcun parametro, risulta un ibrido tra la rotazione e l'inversione.

L'energia di barriera risulta essere alquanto sensibile al percorso di isomerizzazione seguito dal fotoswitch [63]. In particolare, nei dati riportati in [63], effettuati con un potenziale del tipo GGA-PBE, si riporta che la barriera è di $\Delta E_t = 1.81 \text{ eV}$ per il percorso di rotazione e di $\Delta E_t = 1.52 \text{ eV}$ per quello ad inversione.

Invece, i valori sperimentali in fase gassosa riportano un valore di barriera di $\Delta E_t = 1.6 \text{ eV}$ [10].

Infine, è necessario sottolineare che la sottostima l'energia della barriera energetica delle reazioni è un problema noto sia del metodo *regular NEB* [42] che dei potenziali PBE-GGA [74].

In questo lavoro di tesi l'attenzione sarà posta non sui valori assoluti dell'energia potenziale, ma sulle perturbazioni indotte su di essa dalla presenza dei plasmoni localizzati di superficie.

5.3.1 Scelta dell'algoritmo di ottimizzazione

In Quantum Espresso è possibile scegliere l'algoritmo di ottimizzazione con il quale effettuare il calcolo. In questo lavoro di tesi sono stati testati due dei principali algoritmi: *quick min* e *broyden*.

Per il test sono stati utilizzati gli stessi parametri di input: numero di immagini, soglia di convergenza e geometrie dell'immagine iniziale e finale.

Il calcolo con l'algoritmo *quick-min* raggiunge la convergenza in minor tempo e con meno iterazioni rispetto al *broyden*: sono necessari 400 cicli per il *quick-min*, 750 per il *broyden*. Il fatto che il *broyden* necessiti di più iterazioni è concorde con

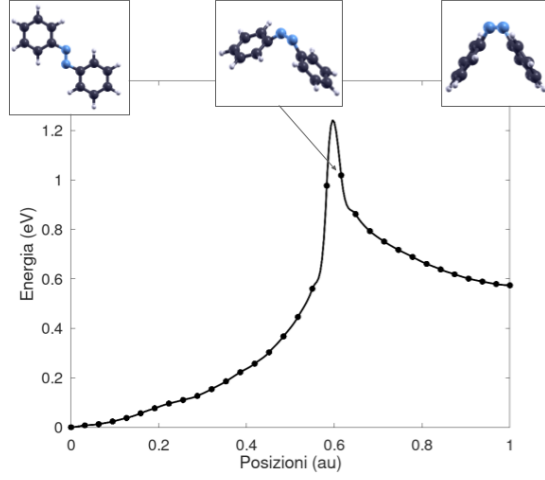


Figura 5.7: PES dello stato fondamentale ottenuta con Quantum Espresso. La linea continua è ottenuta per interpolazione, mentre i cerchi sono le energie dello stato fondamentale delle configurazioni calcolate. In alto sono riportati degli sketch delle configurazioni *trans*, *cis* e della configurazione con energia più prossima alla barriera (#20).

quanto si trova in letteratura [76]. Come si vede dal grafico 5.10, l'energia di barriera risulta più elevata nel caso del *quick-min*. L'energia della barriera, calcolata rispetto al massimo (ottenuto per interpolazione) e rispetto alla configurazione con l'energia più alta, è riportata in tabella 5.1.

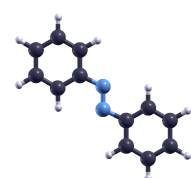
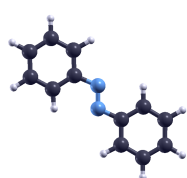
	quick-min	broyden
Rispetto al max (interpolato)	$\Delta E_t = 1.24 \text{ eV}$ $\Delta E_c = 0.67 \text{ eV}$	$\Delta E_t = 1.12 \text{ eV}$ $\Delta E_c = 0.54 \text{ eV}$
Rispetto all'immagine con energia maggiore	$\Delta E_t = 1.02 \text{ eV}$ $\Delta E_c = 0.44 \text{ eV}$	$\Delta E_t = 0.94 \text{ eV}$ $\Delta E_c = 0.37 \text{ eV}$

Tabella 5.1: Energie di barriera calcolate con i due algoritmi *quick-min* e *broyden*.

Le configurazioni intermedie ottenute risultano molto simili tra loro. Poiché il calcolo risulta più veloce con il *quick-min* e risulta sottostimare di meno l'energia di soglia, nei calcoli successivi è stato utilizzato questo algoritmo.

5.4 Calcolo degli stati eccitati

I calcoli svolti nell'ambito della teoria del funzionale della densità permettono di ricavare informazioni sullo stato fondamentale. Per questo motivo, per ampliare

*Trans-azo*

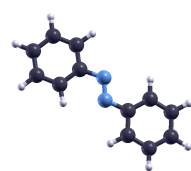
#2



#3



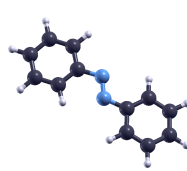
#4



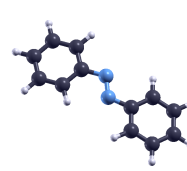
#5



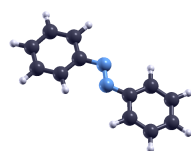
#6



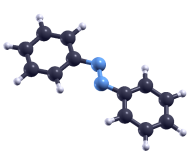
#7



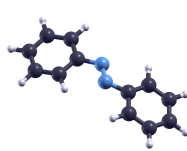
#8



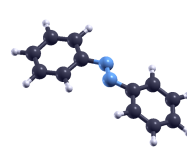
#9



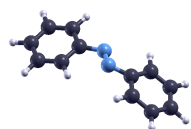
#10



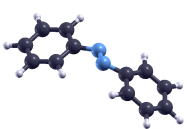
#11



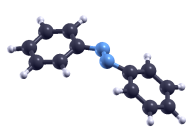
#12



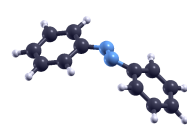
#13



#14



#15



#16

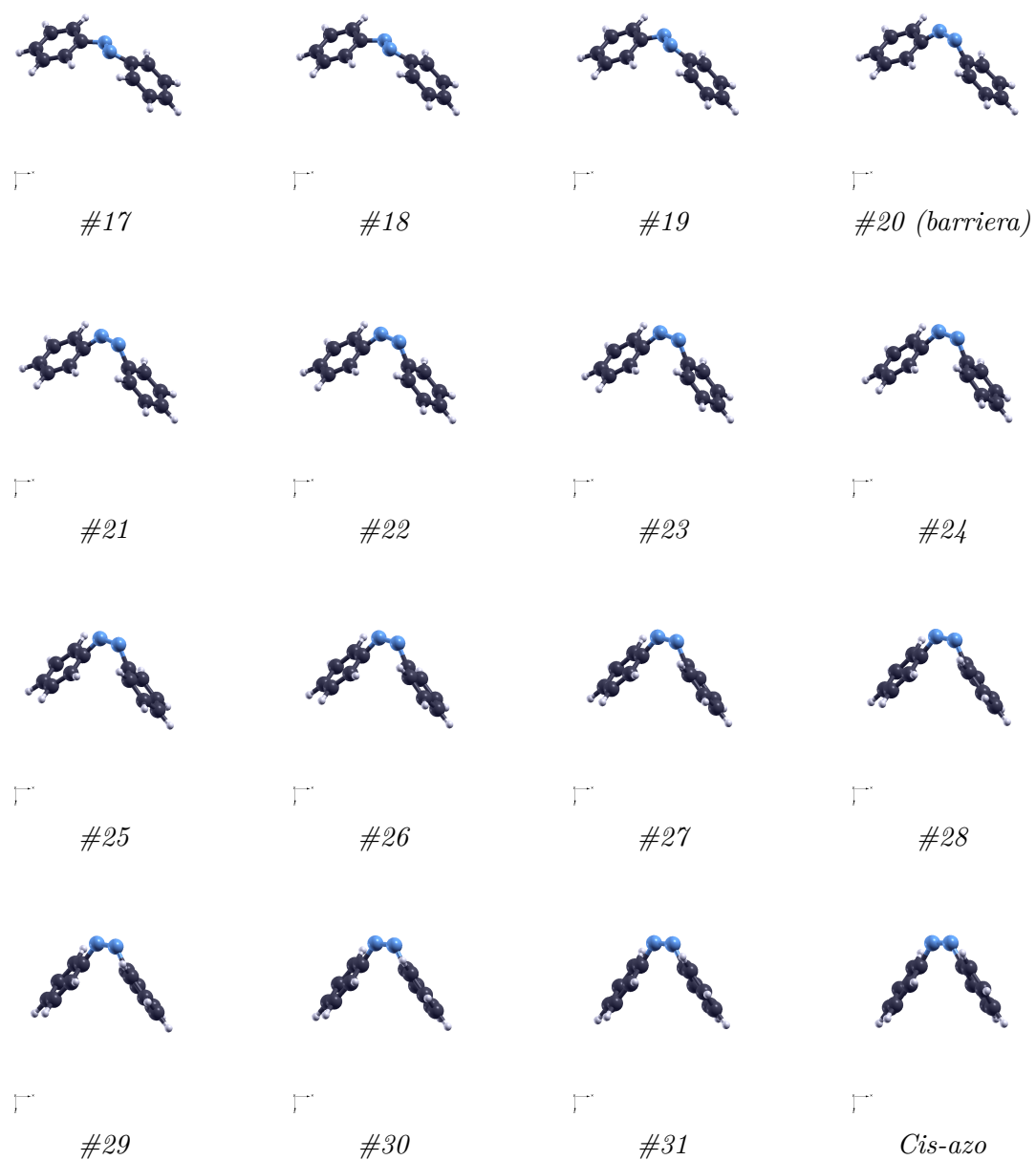


Figura 5.9: Configurazioni del processo di isomerizzazione dell'azobenzene, calcolate con NEB. Ogni immagine è etichettata con il numero della configurazione.

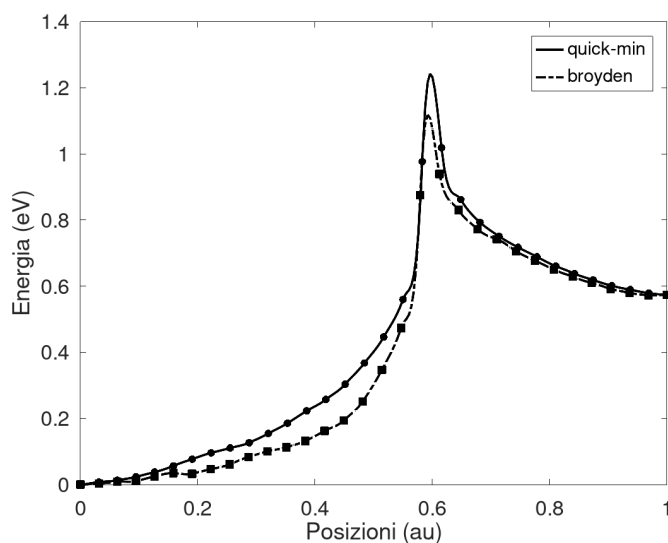


Figura 5.10: Confronto delle PES di stato fondamentale calcolate con due algoritmi di ottimizzazione diversi: *quick-min* e *broyden*. L'algoritmo *quick min* risulta più veloce e l'energia della barriera di reazione risulta più accurata; tuttavia le configurazioni intermedie ottenute risultano molto simili tra loro.

lo studio delle PES agli stati eccitati, è necessario calcolare le energie degli stati eccitati delle varie configurazioni. I calcoli sono stati effettuati mediante il software ORCA, nell'ambito della TDDFT, in *linear response*.

I dettagli dell'input sono riportati nell'appendice C.1. Il software produce vari file di output:

- *file.gbw*. contenente gli orbitali;
- *file.out*, nel quale viene stampato il calcolo scf dello stato fondamentale, le informazioni del calcolo TDDFT con il metodo di Davidson, gli stati eccitati come differenze di energie rispetto allo stato fondamentale e gli orbitali coinvolti; infine è riportata una tabella con gli stati, le rispettive energie di transizione verticale, la forza dell'oscillatore e i momenti di dipolo della transizione.

		S_1 (eV)	S_2 (eV)
Etanolo	B3LYP	2.597	3.704
	CAM-B3LYP	2.788	3.987
	B3LYP	2.58	3.53
	CAM-B3LYP	2.77	3.96
	Sperimentale	2.76	3.91
Vuoto		2.95	3.86
		2.80	3.89
	B3LYP	2.583	3.837
	CAM-B3LYP	2.767	4.101
	B3LYP	2.55	3.69
	Sperimentale (gas)	2.82	4.12

Tabella 5.2: Energie di eccitazione dell'isomero trans. In grassetto i risultati calcolati, in caratteri normali i dati riportati nell'articolo di riferimento [78].

5.4.1 Studio preliminare: scelta del potenziale di scambio e correlazione

È stato necessario effettuare uno studio preliminare per capire quale fosse il potenziale più adeguato per il calcolo degli spettri di assorbimento. È noto infatti che i funzionali ibridi, come il B3LYP, forniscono una descrizione accurata delle geometrie di equilibrio e dei calcoli di stato fondamentale [86], ma tendono a sottostimare il calcolo delle energie di eccitazione; mentre si riportano performance migliori, in particolar modo per gli stati eccitati a trasferimento di carica, per i funzionali con la correzione a lungo range, come il CAM-B3LYP [86].

Le misure sperimentali degli spettri di assorbimento riportate in letteratura, sono effettuate per lo più in soluzione. Per questo motivo, al fine di scegliere il potenziale che meglio approssima i dati sperimentali, sono state calcolate le energie di eccitazione dell'isomero trans sia in vuoto che in soluzione di etanolo. Questi ultimi, utilizzano il metodo CPCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*), in cui il solvente viene trattato come un mezzo continuo polarizzabile i cui parametri principali sono definiti dall'indice di rifrazione e dalla costante dielettrica del mezzo [25].

I potenziali testati sono il B3LYP e il CAM-B3LYP; i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli riportati nell'articolo [78].

Nella tabella 5.2, sono riportati i primi due stati eccitati calcolati con ORCA

in grassetto, in carattere normale i risultati dell'articolo di riferimento e dei dati sperimentali riportati in esso. Si può notare che il B3LYP sottostima le energie di eccitazione, mentre il CAM-B3LYP risulta in miglior accordo con i dati sperimentali; lo stesso comportamento è evidente anche con i dati calcolati in vuoto. La differenza tra i calcoli teorici effettuati con ORCA e quelli riportati nell'articolo è probabilmente da attribuirsi al diverso set di base utilizzato.

Anche se gli spettri teorici presentano un buon accordo con quelli sperimentali, è necessario ricordare che il calcolo non riproduce esattamente ciò che accade durante l'assorbimento della luce, infatti, in questi spettri non sono considerati gli accoppiamenti vibrazionali [25].

Dato il miglior accordo dei calcoli effettuati con il CAM-B3LYP con i dati sperimentali, si è scelto di utilizzarlo per il calcolo degli spettri di tutte le immagini in Figura 5.9.

5.4.2 Risultati

Dopo aver scelto il potenziale più accurato, sono stati calcolati i primi dieci stati eccitati per i due isomeri (trans e cis) e per ognuna delle configurazioni intermedie.

Nella tabella 5.3 sono riportate le frequenze di assorbimento delle molecole trans e cis e le corrispondenti forze dell'oscillatore. Si può notare che alcune delle frequenze hanno forza dell'oscillatore nulla, quindi la transizione risulta proibita.

Il primo stato eccitato dell'isomero trans, $S_1(n \rightarrow \pi^*)$, è una transizione non permessa per simmetria e coinvolge gli orbitali HOMO e LUMO (peso 95%); mentre il secondo stato eccitato $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$ coinvolge gli orbitali HOMO - 1 e LUMO (peso 100%). I risultati ottenuti sono in accordo con quanto si riporta in letteratura [78].

In Figura 5.11, è riportata una rappresentazione schematica delle transizioni S_1 ed S_2 , le densità di carica degli stati coinvolti e la relativa densità di transizione.

Il grafico 5.12 mostra le energie di eccitazione ottenute con il calcolo TDDFT (linee verticali), mentre la curva è ottenuta con la convoluzione di gaussiane (FWHM=0.1 eV), mediante l'ausilio del software *Octave*.

Infine, nel grafico 5.13 ho riportato gli spettri di assorbimento di tutte le immagini intermedie, che conducono dalla configurazione trans alla cis. In questo caso, sono

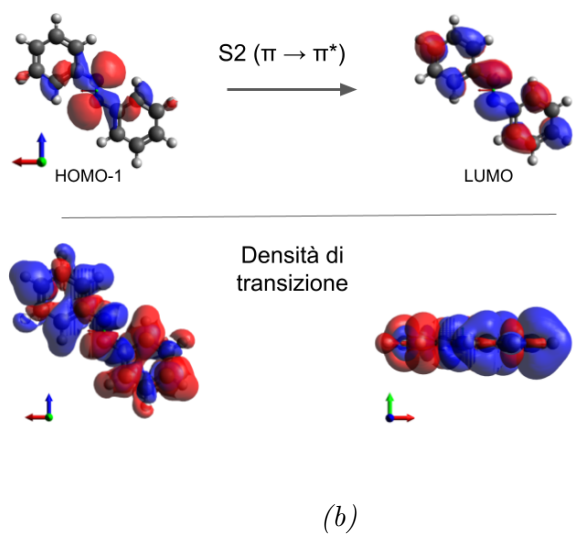
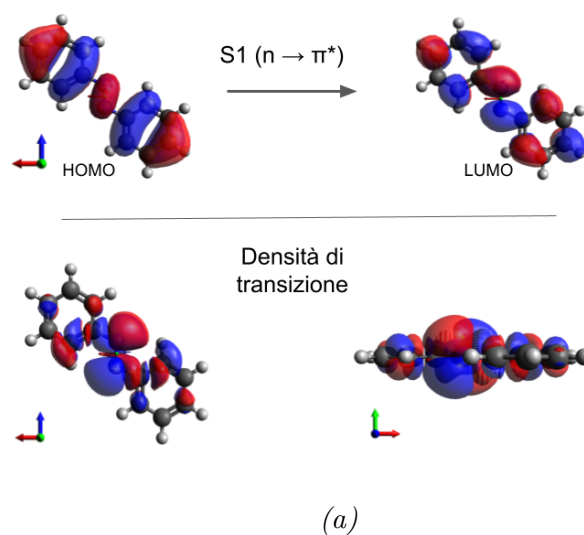


Figura 5.11: Rappresentazione schematica delle transizioni S_1 , in Figura(a) ed S_2 , in Figura(b). Sono rappresentate le densità di carica degli stati coinvolti nella transizione e la relativa densità di transizione.

Trans-Azobenzene		Cis-Azobenzene	
Frequenze (eV)	Forza oscillatore	Frequenze (eV)	Forza oscillatore
2.7672	0.00000	2.7890	0.03907
4.1019	1.06539	4.6200	0.16808
4.6494	0.03067	4.7364	0.02655
4.6617	0.00000	4.8954	0.08418
5.4482	0.00000	4.9739	0.00064
6.0429	0.34383	5.4916	0.17329
6.0547	0.00000	5.6621	0.08995
6.1204	0.00000	5.7863	0.00005
6.1661	0.00001	6.0282	0.02079
6.2690	0.00008	6.2690	0.00310

Tabella 5.3: Energie di eccitazione e forza dell'oscillatore degli isomeri trans e cis.

riportati solo gli spettri convoluti; essi sono traslati in verticale per agevolarne la lettura.

5.5 PES degli stati eccitati

Dopo aver calcolato le energie di stato fondamentale e degli stati eccitati degli isomeri trans e cis e di tutte le configurazioni di transizione, è stato possibile mettere insieme le informazioni per calcolare le PES degli stati eccitati.

Le energie dello stato fondamentale sono state ricalcolate con il CAM-B3LYP. Poiché le energie degli stati eccitati sono calcolate come l'energia necessaria per far passare un elettrone ad orbitali con energia superiore ($\Delta E = E_{ecc} - E_{ground}$), per costruire le PES è necessario sommare le energie di stato fondamentale.

Il grafico in Figura 5.14a, mostra la PES dello stato fondamentale S_0 e le PES dei primi 10 stati eccitati (S_1, \dots, S_{10}). Tra S_0 ed S_1 si riporta una gap che varia tra 2.10 e 2.73 eV per tutte le configurazioni, fatta eccezione per la configurazione #19 in cui è presente un minimo, in corrispondenza del massimo di S_0 ; in questo punto la barriera si riduce a 1.53 eV. È possibile notare (grafico 5.14b) che a circa 4 eV sono presenti gli stati eccitati S_2, S_3 ed S_4 . In particolare, gli stati S_2 ed S_3 presentano un punto di degenerazione nelle configurazioni prossime alla cis, mentre gli stati S_3 ed S_4 nelle configurazioni trans e #20. Tra S_4 ed S_5 si manifesta

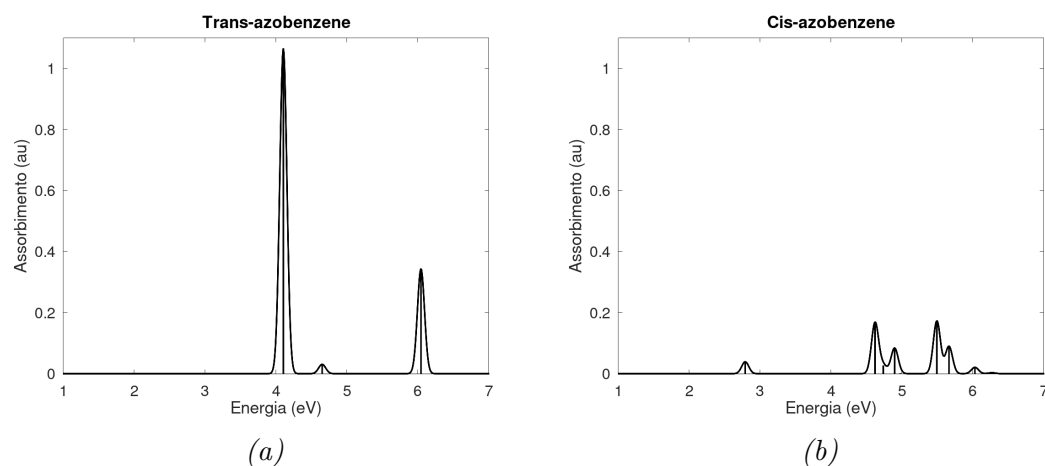


Figura 5.12: (a) Spettro di assorbimento dell'isomero trans. (b) Spettro di assorbimento dell'isomero cis. Le linee verticali rappresentano le energie di eccitazione, mentre la curva è ottenuta con la convoluzione di gaussiane (broadening factor 0.05 eV).

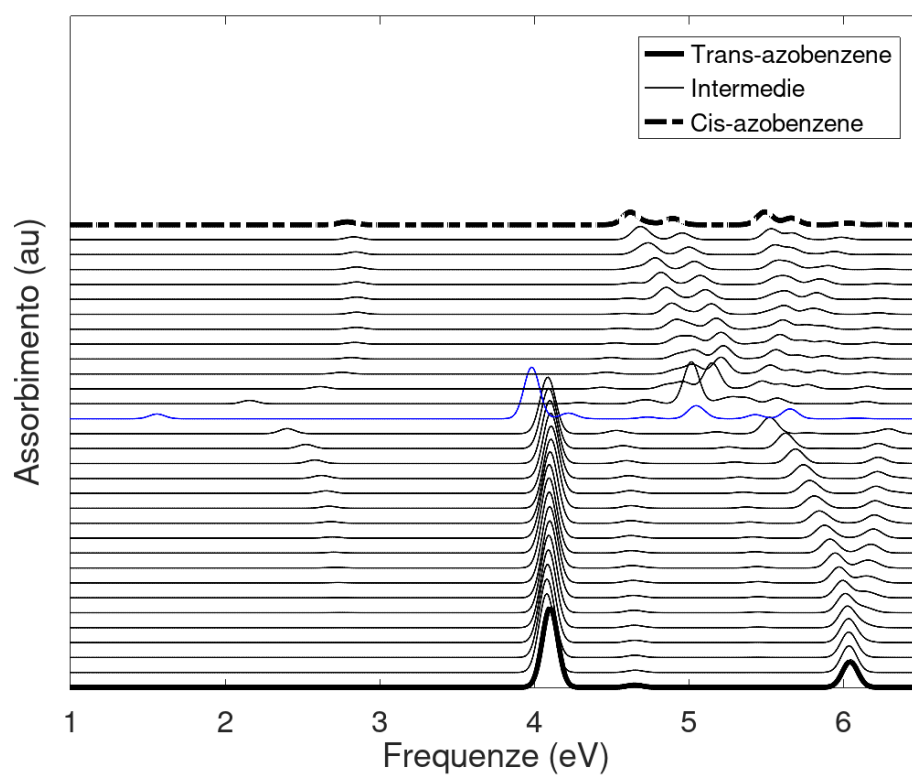


Figura 5.13: Spettri di assorbimento di tutte le immagini calcolate con NEB.

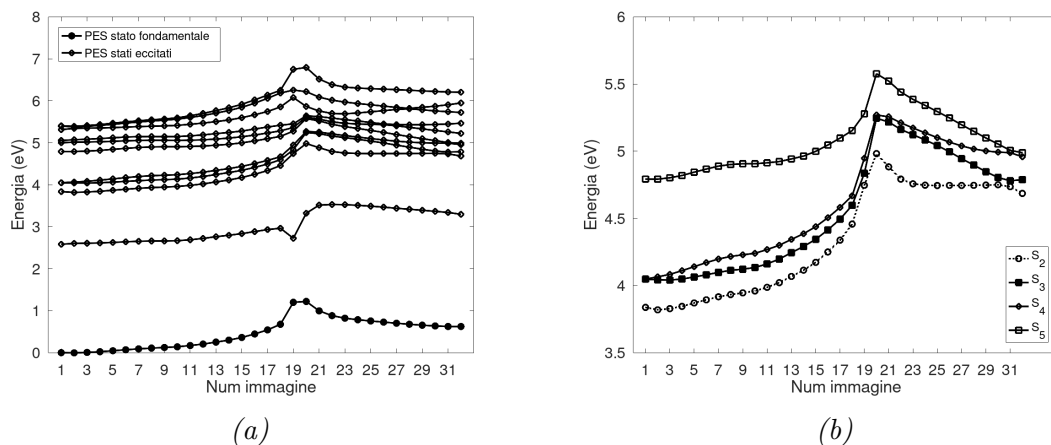


Figura 5.14: (a) PES dello stato fondamentale e dei primi 10 stati eccitati. I cerchi rappresentano l'energia delle singole immagini. (b) Ingrandimento delle PES S_2 , S_3 , S_4 , S_5 . Si possono notare i vari punti di intersezione tra le PES.

una gap di circa 0.74 eV, che man mano si riduce, permettendo un'intersezione nelle configurazioni prossime alla cis. Vari punti di degenerazione sono presenti anche nelle PES ad energie superiori.

È necessario sottolineare che nel grafico sono riportate tutte le energie di eccitazione, anche nei casi in cui la forza dell'oscillatore è nulla.

Nelle PES riportate in letteratura [10] [63], risulta che nel percorso ad inversione non risultano punti di degenerazione tra le PES degli stati elettronici più bassi, mentre nel percorso a rotazione si trova un punto di degenerazione tra la PES dello stato fondamentale e la S_2 , corrispondente allo stato di transizione. Si riportano invece vari punti di intersezione tra le PES degli stati ad energia più alta.

Sistema ibrido: Azobenzene e cluster

Dopo le analisi effettuate nei precedenti capitoli finalizzate allo studio delle caratteristiche dello stato fondamentale e degli stati eccitati dei sistemi isolati, in questo capitolo ci si propone di studiare gli effetti del metallo sull'isomerizzazione dell'azobenzene.

Il sistema ibrido è stato costruito ponendo un asse della nanoparticella parallelamente all'asse z , mentre l'asse NN delle molecole è stato posto parallelamente all'asse y . La distanza tra la punta dell'argento e il punto medio dell'asse NN è stata fissata a 5 Å. Questa geometria è stata scelta in modo tale da evitare la formazione di legami tra gli atomi del cluster e le molecole durante il processo di isomerizzazione.

Nell'immagine 6.1 si riporta uno sketch del sistema ibrido di due configurazioni precedenti alla configurazione di transizione ($Ag_{20} + trans$ e $Ag_{20} + \#10$), le due più prossime all'energia di barriera ($Ag_{20} + \#19$ e $Ag_{20} + \#20$) e due configurazioni dopo la barriera ($Ag_{20} + \#24$ e $Ag_{20} + cis$).

Lo studio è stato affrontato in due step. Il primo, riguarda il confronto delle PES dello stato fondamentale al variare dei tre cluster di argento. Nella seconda parte, invece, ci si concentrerà sullo studio del sistema ibrido costituito dal cluster di Ag_{20} e le varie configurazioni molecolari. È stato scelto il cluster di Ag_{20} perché presenta un picco plasmonico a 3.92 eV, in corrispondenza del picco di assorbimento della configurazione intermedia $\#19$ (3.98 eV) e quindi ci si aspetta di poter osservare lo split dei livelli energetici della molecola causato dall'accoppiamento.

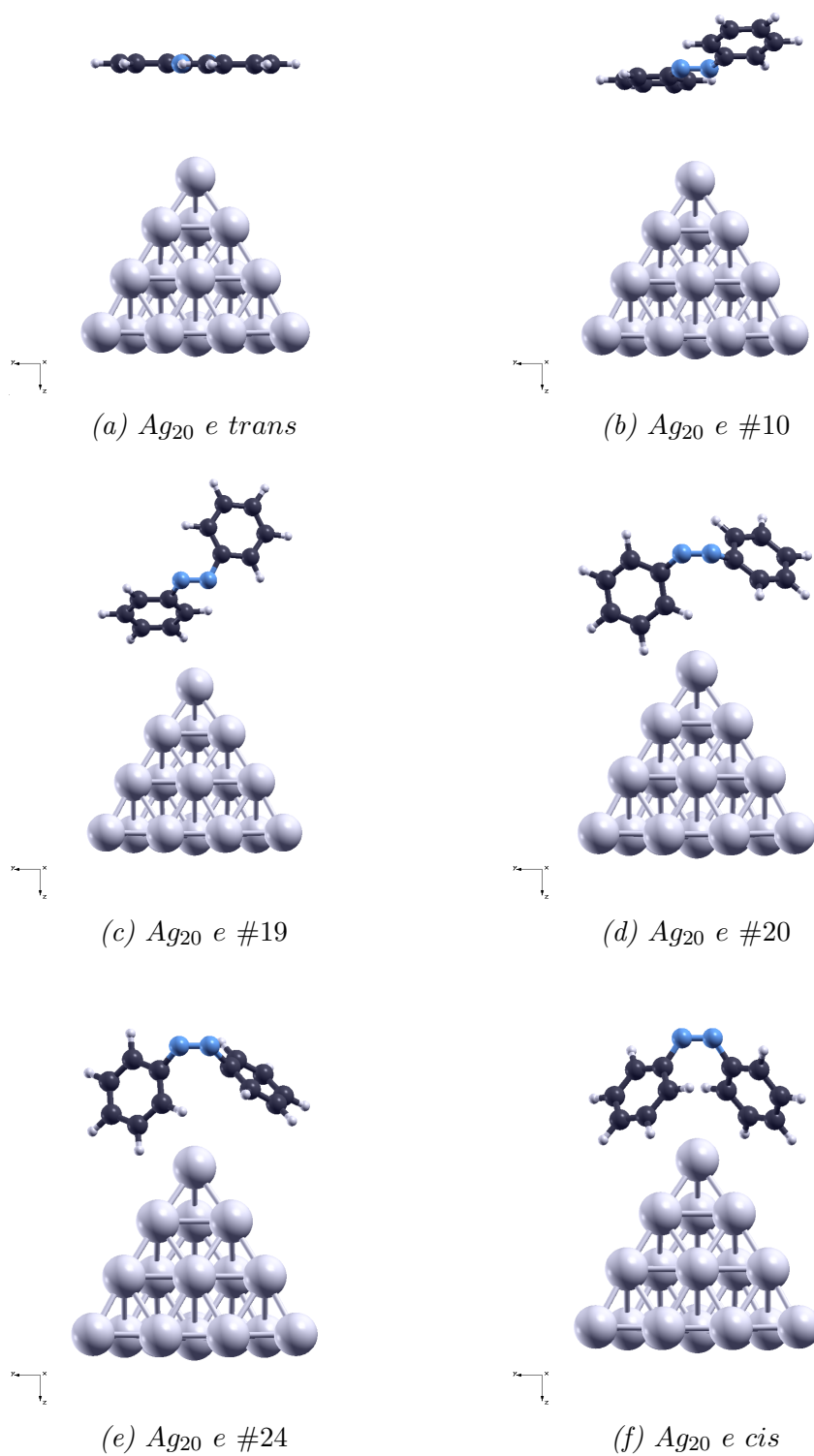


Figura 6.1: Sketch del sistema ibrido costituito dal cluster di Ag_{20} e le configurazioni *trans*, #10, le due più prossime all'energia di barriera (19 e 20), e infine le configurazioni #24 e *cis*.

6.1 Confronto tra le PES di stato fondamentale

Dopo aver costruito i tre sistemi ibridi come descritto precedentemente, è stata calcolata l'energia dello stato fondamentale per ognuna delle configurazioni molecolari del processo di isomerizzazione. Quindi è stato possibile ricavare la PES per i tre sistemi.

In Figura 6.2, si riporta la PES dello stato fondamentale delle molecole isolate e dei tre sistemi ibridi. Le energie sono state riscalate rispetto all'energia della configurazione trans.

Dal grafico si può notare che le PES dei sistemi ibridi con i cluster $[Ag_{20}]$ e $[Ag_{35}]^{+1}$ sono molto simili alla PES del sistema isolato, in particolare, le energie delle configurazioni prima della barriera (da #1 a #19), si sovrappongono quasi completamente.

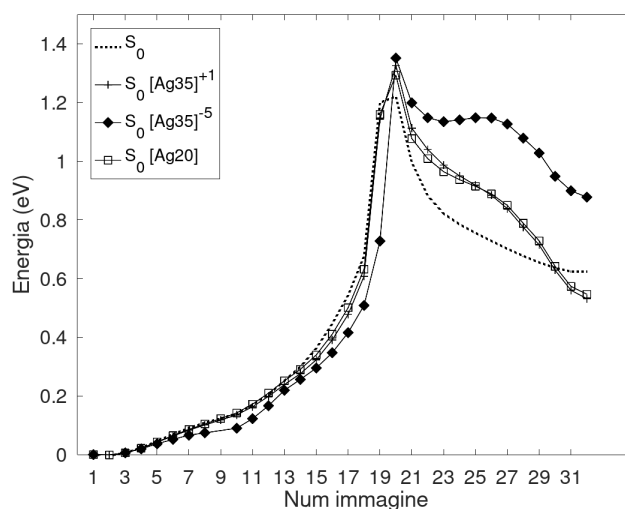


Figura 6.2: Confronto della PES dello stato fondamentale con le PES dei sistemi ibridi. I punti corrispondono al calcolo dell'energia dello stato fondamentale del sistema ibrido (cluster+molecola).

In tutti i casi, è possibile riscontrare un aumento dell'energia della configurazione #20, che corrisponde allo stato di transizione.

La variazione più consistente delle energie dello stato fondamentale è riportata per le configurazioni dopo la barriera, probabilmente perché risentono maggiormente della presenza del metallo, in quanto la distanza tra gli anelli benzenici e il metallo

è inferiore rispetto alle configurazioni #1-#19, come si può vedere dall'immagine 6.1. Ad esempio, fissando un carbonio e la punta del cluster di argento come atomi di riferimento, la distanza C-Ag risulta 6.36 Å nella configurazione trans, mentre di 3.22 Å nella configurazione #22 che si trova dopo la barriera.

Il sistema costruito con il cluster $[Ag_{35}]^{-5}$, nelle configurazioni dopo la #20, presenta energie più alte rispetto agli altri casi, probabilmente ciò è causato dal fatto che il sistema è molto carico e quindi risulta meno stabile.

In tabella 6.1 sono riportate le energie di barriera rispetto all'isomero trans e cis, nel caso del sistema isolato e per i tre sistemi ibridi:

[senza metallo]	$\Delta E_t = 1.22 \text{ eV}$	$\Delta E_c = 0.62 \text{ eV}$
$[Ag_{35}]^{-1}$	$\Delta E_t = 1.33 \text{ eV}$	$\Delta E_c = 0.53 \text{ eV}$
$[Ag_{20}]$	$\Delta E_t = 1.29 \text{ eV}$	$\Delta E_c = 0.55 \text{ eV}$
$[Ag_{35}]^{-5}$	$\Delta E_t = 1.35 \text{ eV}$	$\Delta E_c = 0.88 \text{ eV}$

Tabella 6.1: Energie di barriera rispetto all'isomero trans e cis per la molecola isolata e interagente con i cluster.

6.2 Calcolo degli stati eccitati

L'analisi degli stati eccitati dei sistemi isolati, effettuata in 5.4 e 4.2, evidenzia che il sistema ibrido costruito con Ag_{20} , potrebbe rendere possibile lo studio degli effetti dello strong coupling sull'isomerizzazione dell'azobenzene. Infatti, l' Ag_{20} presenta un picco plasmonico a 3.92 eV, prossimo al picco di assorbimento della configurazione #19 (3.98 eV). Per questo motivo, l'analisi degli stati eccitati è stata effettuata solo su quest'ultimo sistema ibrido. In Figura 6.3, si riporta il confronto degli spettri di assorbimento delle molecole e dei vari cluster di argento. Nel grafico, gli spettri dell' Ag_{20} e della configurazione #19 sono riportati con lo stesso colore per evidenziare la risonanza.

Il calcolo degli stati eccitati del sistema ibrido è stato effettuato nel range di energie compreso tra 0 e 6 eV. Nel grafico 6.4, sono riportati gli spettri delle configurazioni ibride, in particolare sono evidenziate le curve dei sistemi $Ag_{20}+\text{trans}$, $Ag_{20}+\#19$ e $Ag_{20}+\text{cis}$.

Per capire la natura della transizione, è necessario analizzare diversi parametri degli stati eccitati del sistema ibrido. In particolare, sono stati utilizzati due criteri:

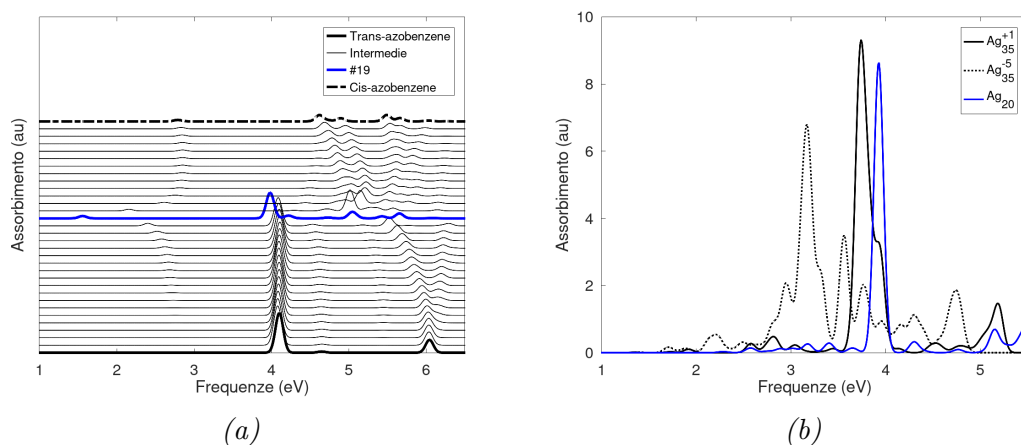


Figura 6.3: Confronto tra gli spettri delle molecole e i tre cluster di argento. Le curve blu evidenziano gli spettri della configurazione #19 e dell'Ag₂₀ i quali hanno un picco a 3.9eV

le densità di transizione e la forza dell'oscillatore.

La prima analisi effettuata riguarda la densità di transizione. Questa è stata calcolata, utilizzando il postprocessing `orca_plot`, disponibile tra i tool di Orca. Il calcolo produce un file con estensione `cube`, che può essere visualizzato mediante un software di grafica, come XcrySDen. In questo lavoro di tesi ho analizzato i file utilizzando un codice che permette di quantificare, mediante un indice, su quale dei due sistemi (molecola o cluster) si addensa maggiormente la carica. L'indice è calcolato come il rapporto tra la dislocazione di carica sugli atomi della molecola e quella indotta sul metallo. L'output, può essere interpretato come segue:

- se l'indice è prossimo a zero, allora la densità di carica di transizione si addensa sul metallo;
- se l'indice è circa pari ad 1, allora lo stato è ibrido;
- se l'indice è maggiore di 1, allora lo stato è molecolare.

Utilizzando questo parametro come indice di colore, ho calcolato la densità di transizione degli stati eccitati riportati nel grafico in Figura 6.5a. In particolare, ho concentrato l'analisi sugli stati la cui energia fosse compresa nell'intervallo S_1 - S_4 delle molecole isolate.

Dal grafico 6.5a è difficile ricavare informazioni, ma visualizzando solo i dati con indice di colore maggiore di 0.9, vengono selezionati gli stati la cui densità di

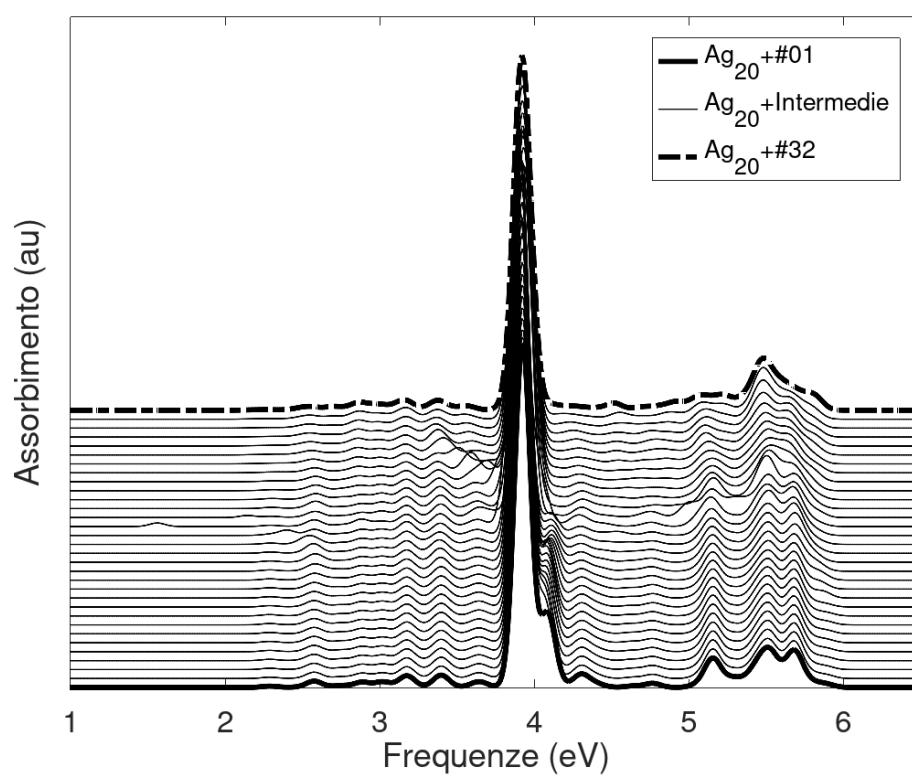


Figura 6.4: Spettri dei sistemi ibridi. Sono stati evidenziati gli spettri della configurazione dell' Ag_{20} con gli isomeri *trans* e *cis*.

transizione si colloca maggiormente sulla molecola o in modo equivalente sui due sistemi. I dati che soddisfano il criterio suddetto, sono rappresentati in Figura 6.5b. Nel grafico sono riportate anche le PES S_1 , S_2 , S_3 ed S_4 delle molecole isolate, rappresentate come linee continue di colore nero. In questo modo, si può notare che in presenza del metallo, gli stati S_1 si spostano ad energie più alte (blueshift). Ad energie prossime a 3.5 eV, per le configurazioni dalla trans alla #9, risultano degli stati la cui carica si addensa sulla molecola; tuttavia essi non corrispondono ad energie di eccitazione delle molecole isolate. Questi stati verranno analizzati più in dettaglio nel paragrafo 6.2.1.

Un'altra serie di punti riconducibili ad eccitazioni molecolari si osserva intorno a 4 eV. Anche in questo caso si riscontra il blueshift delle energie di eccitazione rispetto al caso isolato.

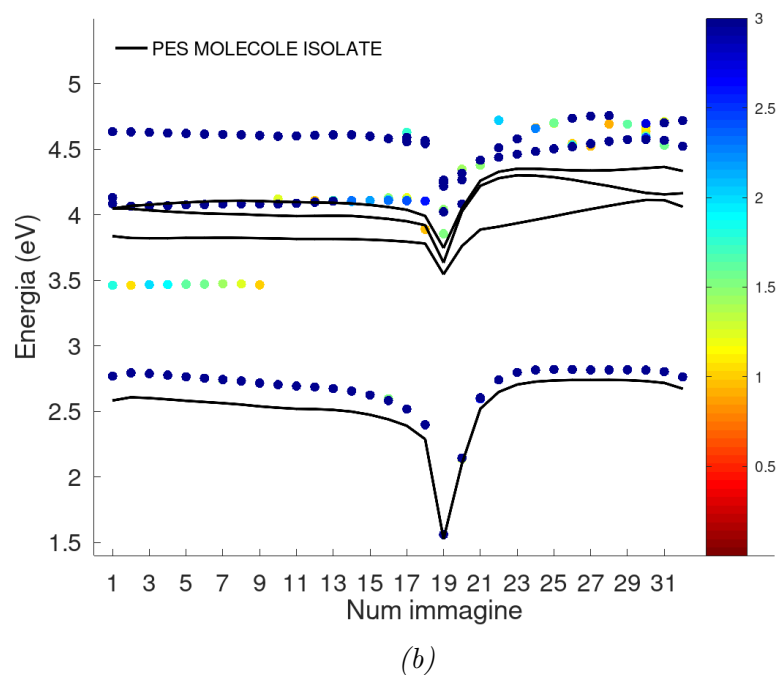
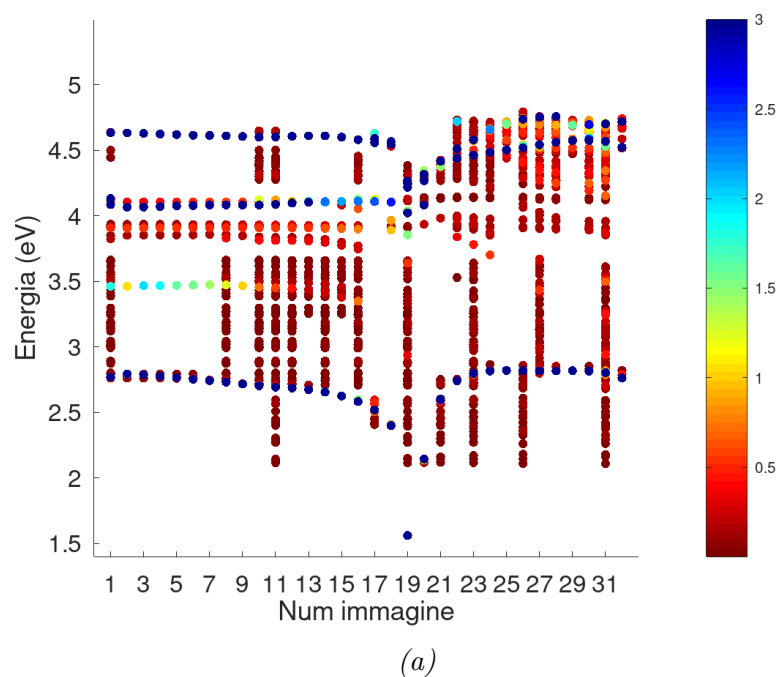


Figura 6.5: (a) Stati eccitati del sistema ibrido; il colore rappresenta la natura o appartenenza della densità di carica di transizione. Stati con indice di colore ~ 0 sono stati in cui la densità di transizione si colloca sul metallo, $c \sim 1$ sono stati ibridi, $c > 1$ sono stati molecolari. (b) Stati eccitati del sistema ibrido con indice di colore > 0.9 , le linee continue nere rappresentano le PES delle molecole isolate.

La seconda analisi effettuata utilizza come criterio la forza dell'oscillatore degli stati eccitati. Nel grafico in Figura 6.6a, ho riportato le energie degli stati eccitati calcolati per ogni configurazione; ad ogni punto è stato associato un colore, rappresentativo della forza dell'oscillatore. Osservando il grafico, è possibile notare un gran numero di stati con forza dell'oscillatore prossima a zero, quindi, selezionando i dati con forza dell'oscillatore maggiore di 0.3, si nota un addensamento di stati nell'intorno di 4 eV (si veda il grafico in Figura 6.6b). Di questi, si distingue facilmente l'eccitazione plasmonica del metallo non accoppiata, la quale è composta da tre stati degeneri. Essa si riconosce come una serie di punti a circa 3.9 eV di colore blu, il che indica che la forza dell'oscillatore è maggiore di 2. Inoltre, osservando i punti corrispondenti alle configurazioni prima della barriera (dalla #1 alla #18), si notano dei punti con forza dell'oscillatore maggiore di 1, ad energie di circa 4.1 eV. Confrontando le suddette energie con quelle dei sistemi isolati, queste ultime si possono ricondurre alle eccitazioni S_3 o S_4 delle molecole isolate.

Gli stati dopo la barriera (dal #21 al #32) sono caratterizzati da stati nuovi e dalla perturbazione dell'eccitazione plasmonica, che nel grafico è riportata come linea nera continua.

Per capire meglio la natura di questi stati, è stata analizzata più in dettaglio la configurazione $Ag_{20} + 22$, nel paragrafo 6.2.3.

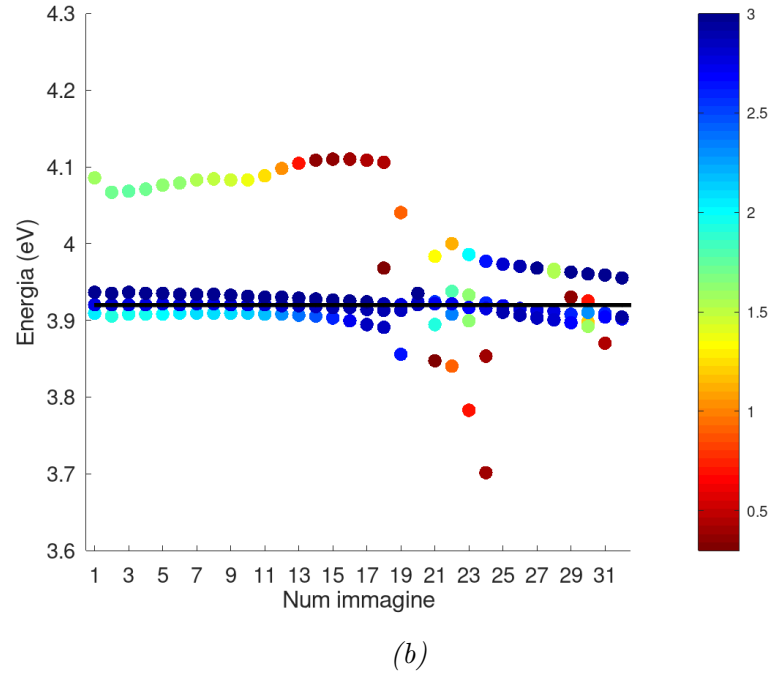
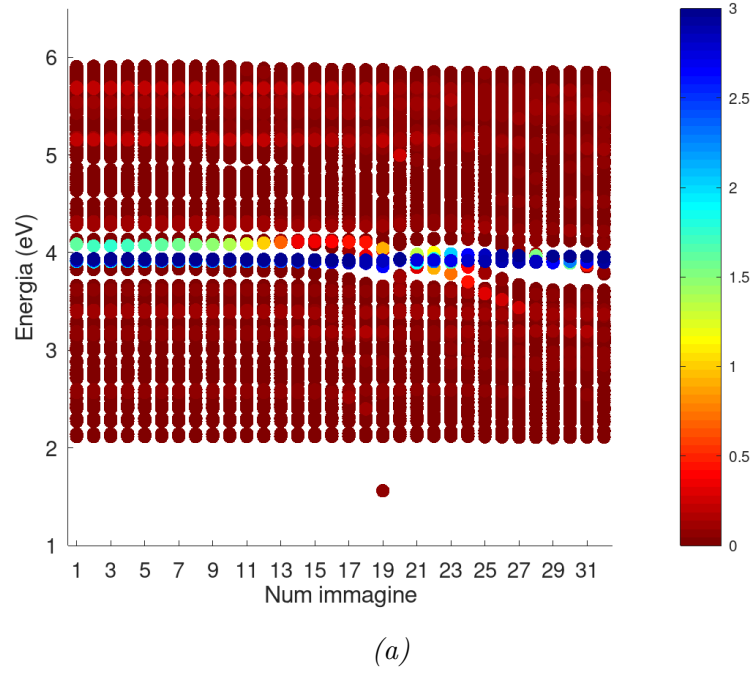


Figura 6.6: (a) Stati eccitati del sistema ibrido; il colore è rappresentativo della forza dell'oscillatore. (b) Stati eccitati del sistema ibrido con forza dell'oscillatore > 0.3 . Tutti gli stati che soddisfano questa soglia si trovano nell'intervallo di energia compreso tra 3.6 e 4.2 eV. La linea continua nera rappresenta l'eccitazione plasmonica dell' Ag_{20} isolato.

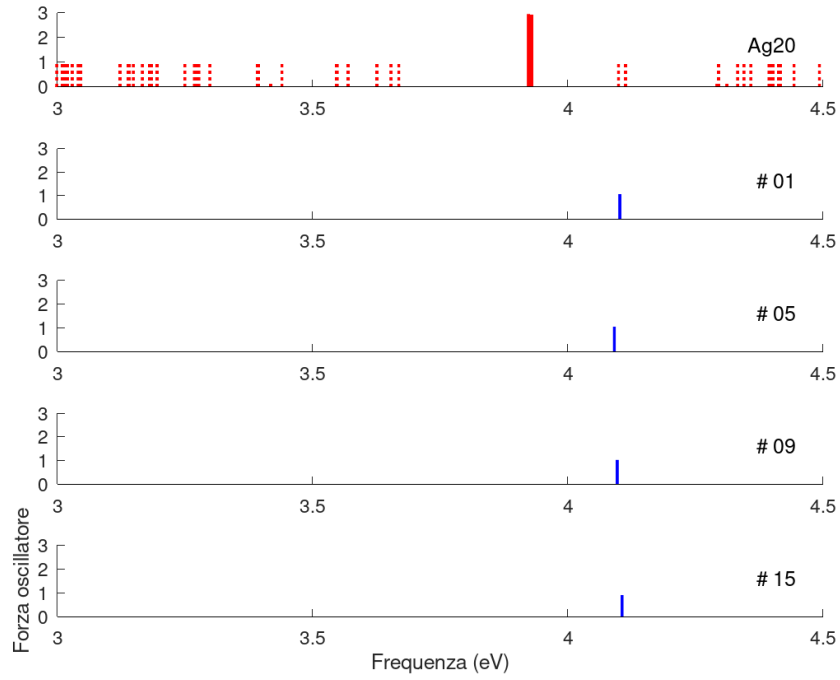
6.2.1 Stati a trasferimento di carica

L'analisi della densità di transizione delle configurazioni da #1 a #9, effettuata con l'indice di colore, evidenzia la comparsa di stati con indice maggiore di 1 a circa 3.5 eV. Come si nota dagli spettri delle molecole isolate, riportati in Figura 6.7a, non si registrano eccitazioni in quel range di energia, mentre per il metallo le eccitazioni hanno tutte forza dell'oscillatore minore di 0.1, le quali nei grafici sono rappresentate come linee verticali tratteggiate.

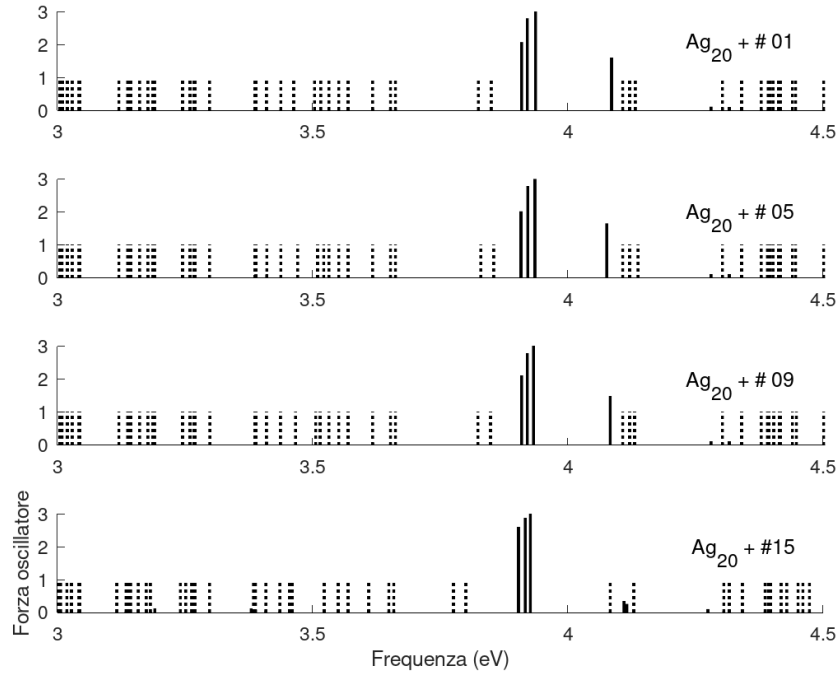
Per capire la natura di questi stati sono state confrontate le densità di transizione e i *natural transition orbital* (NTO) [62, 69] di alcune delle configurazioni che evidenziano questo comportamento (configurazioni #1, #5, #9) con quelle relative alla configurazione #15, la quale non presenta, tra gli stati eccitati a 3.5 eV, la densità di transizione concentrata maggiormente sulla molecola.

In particolare, i natural transition orbital permettono di semplificare l'analisi degli stati eccitati. Nei calcoli TDDFT, infatti, per uno stato eccitato possono contribuire vari orbitali e gli NTOs permettono di ottenere una descrizione qualitativa dell'eccitazione elettronica, visualizzata come se fosse un'eccitazione di singolo elettrone [62].

Come si vede in Figura 6.8, gli orbitali NTO coinvolti nell'eccitazione a 3.46/3.47 eV sono gli orbitali 237 e 238 (peso 99%). Dalla Figura è possibile notare che nei casi #1, #5 e #9 la disposizione delle nuvole elettroniche è tale da indurre a pensare a nuovi stati dovuti ad un trasferimento di carica. Man mano che le configurazioni della molecola cambiano durante il processo di isomerizzazione, anche l'orientazione degli orbitali cambia, fino a far scomparire il legame. A conferma di questo, nella densità di transizione si osserva un'estensione della nuvola elettronica dalla molecola al metallo. Invece, osservando gli NTOs della configurazione #15, l'orientazione degli orbitali non è più tale da favorire un trasferimento di carica; questa osservazione è concorde con la densità di transizione.



(a)



(b)

Figura 6.7: (a) Confronto degli spettri dei sistemi isolati delle configurazioni #1, #5, #9 e #15. Le linee tratteggiate enfatizzano gli stati con forza dell'oscillatore minore di 0.1. (b) Confronto degli spettri dei sistemi ibridi $Ag_{20} + \#1$, $Ag_{20} + \#5$, $Ag_{20} + \#9$ e $Ag_{20} + \#15$.

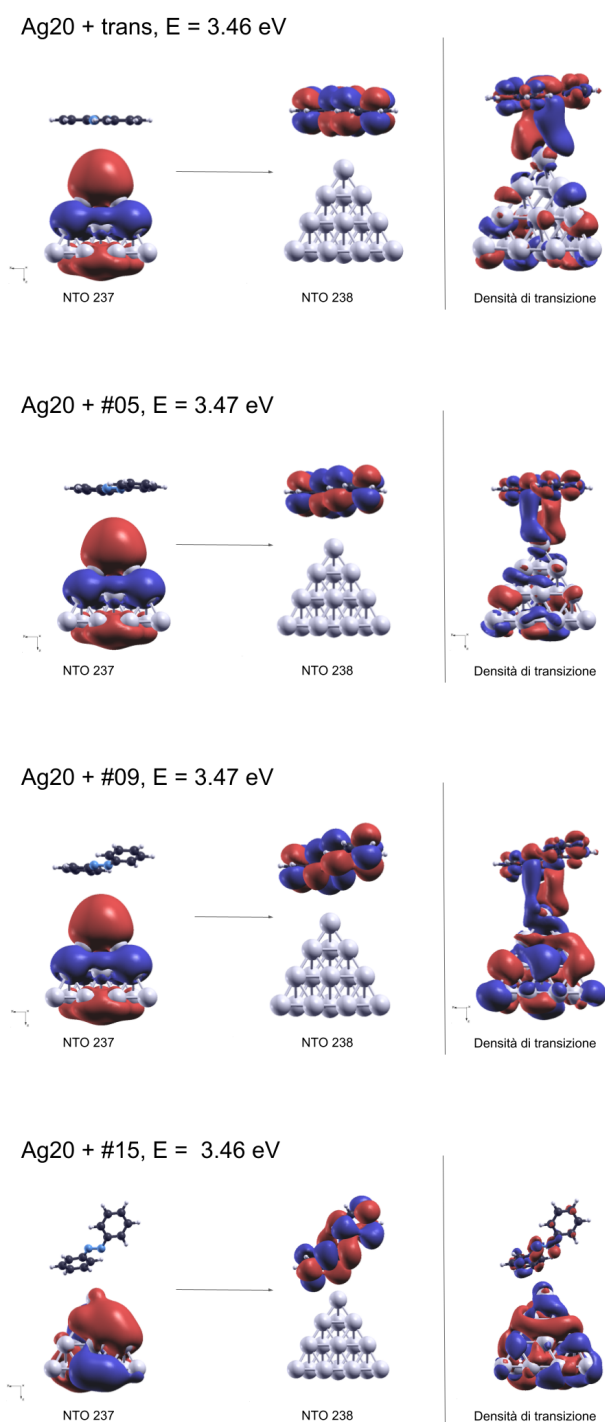


Figura 6.8: Confronti tra i natural transition orbitals delle configurazioni #1, #5, #9 e #15 (isovalore 0.01) e delle densità di transizione (isovalore $2 \cdot 10^{-5}$).

6.2.2 Stati polaritonici

Le condizioni necessarie affinché si possa verificare lo strong coupling sono:

- i sistemi devono avere un picco di assorbimento ad energie risonanti;
- devono essere posti a distanza adeguata perché il campo elettrico generato dall'eccitazione plasmonica sia tale da indurre nella posizione dell'emettitore quantistico una forza dell'accoppiamento superiore ad una certa soglia;
- il momento di dipolo dell'interazione molecolare deve essere allineato con il campo indotto dalla particella metallica. In questo caso essendo il plasmone considerato un plasmone dipolare quest'ultima condizione si traduce nell'allineamento dei momenti di dipolo della transizione molecolare e plasmonica.

Nel caso del cluster Ag_{20} e della configurazione #19, la condizione di risonanza è verificata, ma le altre due condizioni non sono state oggetto di verifica a priori. Nel grafico riportati in Figura 6.9, ho riportato gli spettri del sistema ibrido e dei sistemi isolati (Ag_{20} e configurazione #19), ristretta al range di energie tra 3 e 5 eV. Dal grafico dello spettro del sistema ibrido si può notare la comparsa di nuovi picchi: il primo, ad energia $\omega_- = 3.86 \text{ eV}$ più bassa e uno a $\omega_+ = 4.02 \text{ eV}$. Questi sono stati ibridi, causati dallo strong coupling, il quale permette l'accoppiamento tra l'eccitazione plasmonica e l'eccitone molecolare ad energie risonanti. Lo stato legante ad energia ω_- (*bonding*) è causato dalle oscillazioni in fase dei momenti di dipolo di transizione della molecola e del cluster. Lo stato antilegante ad energia ω_+ (*antibonding*) invece è causato dalle oscillazioni in opposizione di fase dei momenti di dipolo di transizione della molecola e del cluster.

Quindi è stata analizzata la densità di carica di transizione di questi stati. Dalle figure 6.10 si può notare che lo stato plasmonico con dipolo parallelo all'asse z si accoppia con quello molecolare, formando due stati polaritonici legante e antilegante (figure 6.10a e 6.10c), mentre nelle figure 6.10b si vede uno dei due stati degeneri del plasmone non accoppiato.

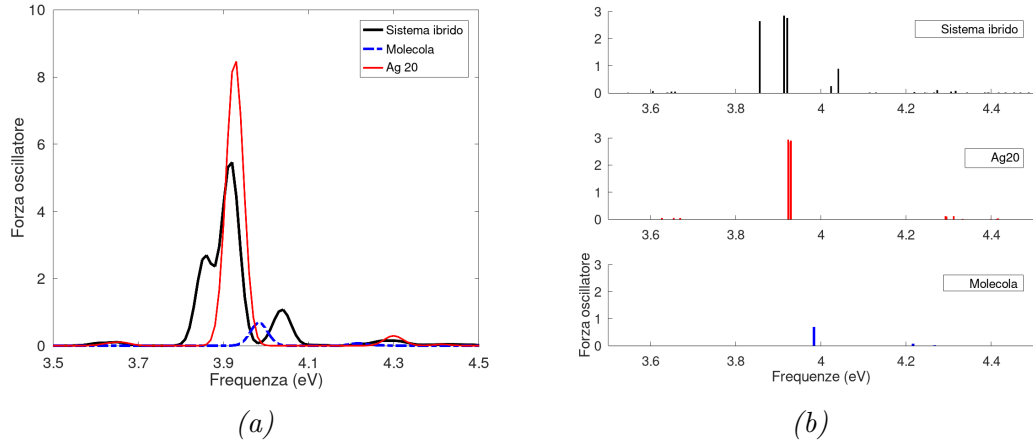


Figura 6.9: (a) Confronto tra gli spettri dei sistemi isolati (linea rossa per il metallo e linea blu per la molecola) e lo spettro del sistema ibrido (linea nera). Si può notare lo split dei livelli energetici causato dallo strong coupling. (b) Confronto tra gli spettri dei sistemi isolati e lo spettro del sistema ibrido, riportati come eccitazioni verticali.

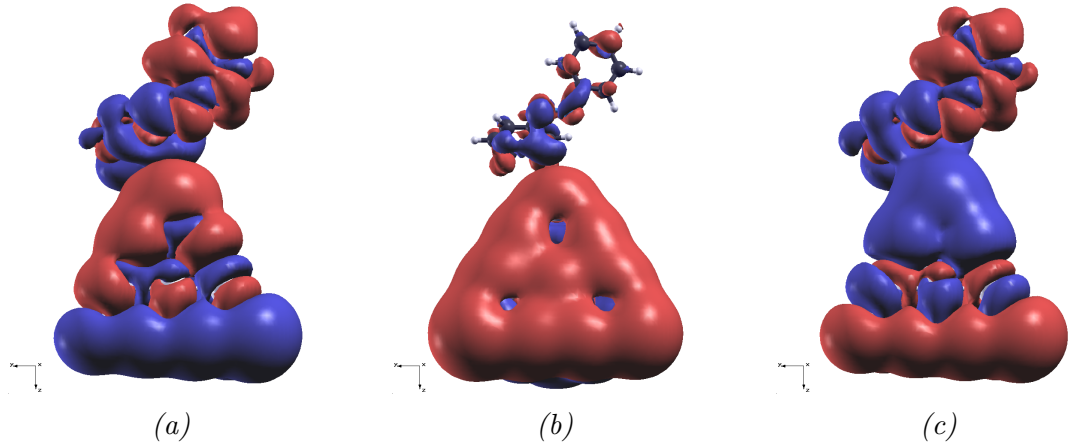


Figura 6.10: Densità di transizione nel sistema $\text{Ag}_{20} + 19$. (a) Stato legante ad energia $\omega_- = 3.86\text{eV}$; (b) stato plasmonico non accoppiato; (c) stato antibonding a $\omega_+ = 4.02\text{eV}$.

6.2.2.1 Analisi al variare della distanza

A riprova del fatto che si tratti di accoppiamento forte, è possibile approfondire lo studio di questo sistema in regime di strong coupling, analizzando lo spettro di assorbimento del sistema al variare della distanza. Dal grafico 6.11 si può notare che nel range di distanza tra 3.5 \AA fino a 5.5 \AA , si formano due nuovi stati energe-

tici ibridi, maggiormente separati in energia al diminuire della gap. All'aumentare della distanza, l'interazione diventa via via più debole e si assiste al red-shift del picco antilegante e al blue-shift del picco legante, fino ad ottenere uno spettro dato dalla somma degli spettri dei due sistemi isolati.

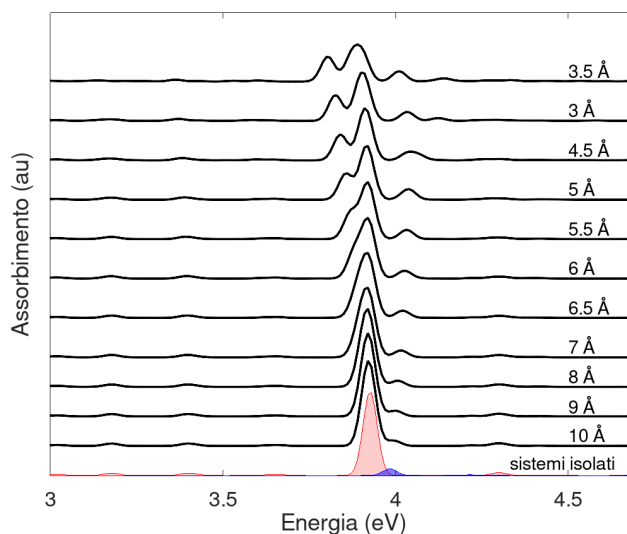


Figura 6.11: Spettri di assorbimento del sistema ibrido al variare della distanza tra la punta dell'argento e l'asse NN della configurazione #19. Le curve colorate rappresentano i due sistemi isolati. Gli spettri sono ottenuti applicando un gaussian broadening di 0.02 eV.

6.2.2.2 Ruolo dell'orientazione dei dipoli nel processo di accoppiamento forte

Nella scelta dell'orientazione relativa tra cluster e molecola non sono state fatte considerazioni riguardo alla direzione relativa dei dipoli, in quanto nella configurazione #19 non si evidenzia una direzione predominante, come si vede dall'immagine 6.12.

Tuttavia per evidenziare l'importanza della direzionalità, si è disposto l'asse NN della molecola parallelamente all'asse dell'argento, come si vede nell'immagine 6.13b. La distanza tra la punta dell'argento e l'atomo di azoto più prossimo è di 5.66 Å.

Dal grafico 6.13a, si può notare che in questa configurazione l'interazione è più intensa e lo splitting dei livelli energetici più evidente.

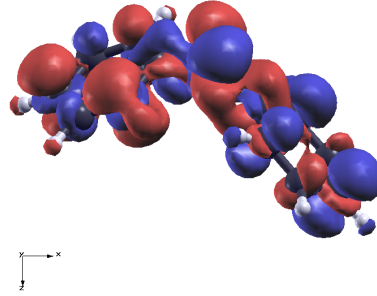


Figura 6.12: Densità di transizione S_3 della configurazione #19 (isovalore pari a $2 \cdot 10^{-5}$).

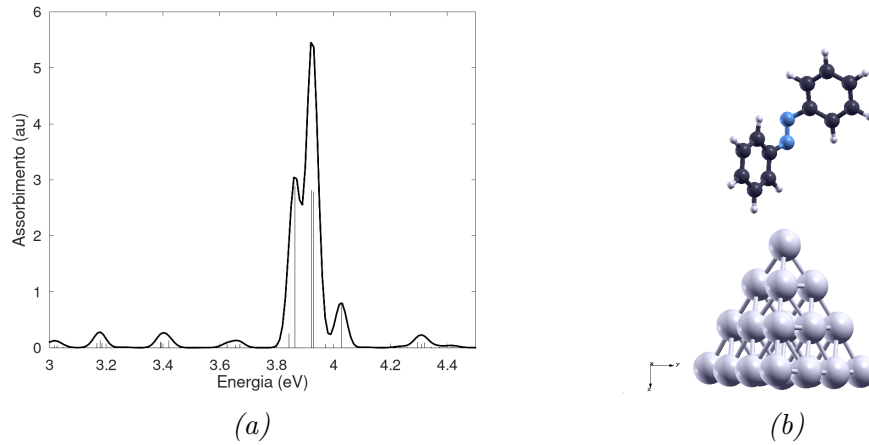


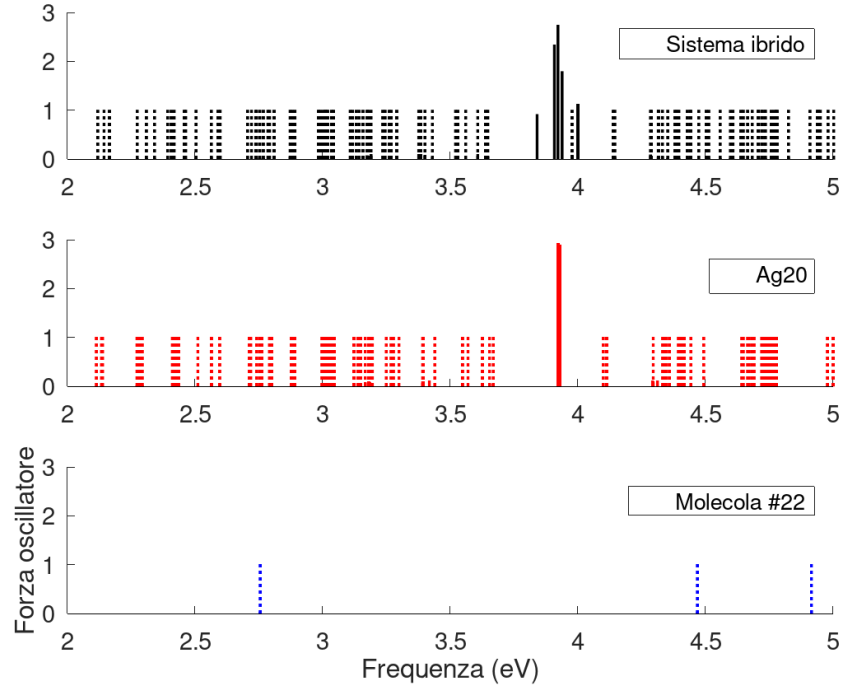
Figura 6.13: (a) Spettro del sistema ibrido $Ag_{20} + \#19$ (broadening factor 0.02eV). L'immagine #19 è stata posizionata in modo che l'asse NN sia parallelo all'asse del metallo. La distanza tra la punta e l'atomo di azoto più vicino è di 5.66 \AA . Anche in questo caso, si può notare lo splitting dei livelli energetici. (b) Immagine del sistema ibrido $Ag_{20} + \#19$.

6.2.3 Stati plasmonici perturbati

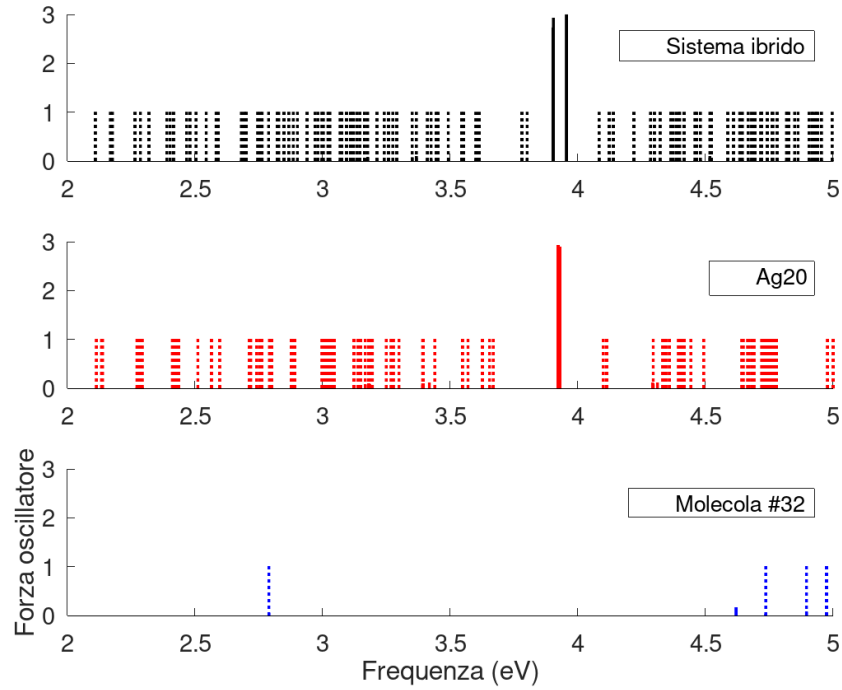
Le configurazioni successive alla barriera sono caratterizzati dalla presenza di vari stati con forza dell'oscillatore maggiore di 0.3 (grafico 6.6b), nell'intorno del picco plasmonico.

Analizzando più in dettaglio gli spettri di due configurazioni ($Ag_{20} + \#22$ e

$Ag_{20} + \#32$), riportati in Figura 6.14, si può notare il redshift e l'allargamento del picco plasmonico, rispetto al picco della nanoparticella isolata. Anche in questo caso, gli stati con forza dell'oscillatore minore di 0.1, sono rappresentati con linee verticali tratteggiate. Inoltre dal confronto degli spettri dell' Ag_{20} isolato, $Ag_{20} + \#1$ e $Ag_{20} + \#28$, riportati in Figura 6.15, si assiste ad una attenuazione dell'intensità. Questi effetti possono essere ricondotti al *chemical interface damping* (CID), cioè l'allargamento del picco plasmonico dovuto a una parziale delocalizzazione dell'eccitazione sulle molecole circostanti [56]. L'effetto è più visibile nelle configurazioni dopo la barriera perché la nanoparticella si trova più vicina agli anelli benzenici, rispetto alle configurazioni prima della barriera.



(a)



(b)

Figura 6.14: Confronto tra le configurazioni del sistema ibrido (a) $\text{Ag}_{20} + \#22$, (b) $\text{Ag}_{20} + \#32$ e i sistemi isolati corrispondenti. Le linee tratteggiate corrispondono agli stati eccitati con forza dell'oscillatore minore di 0.1.

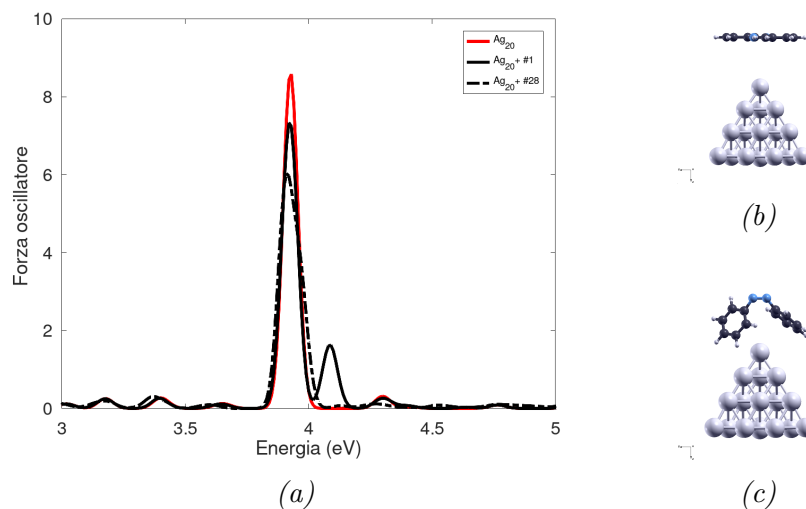


Figura 6.15: (a) Confronto tra gli spettri dell' Ag_{20} , del sistema ibrido $Ag_{20} + \#1$, rappresentato in (b), e del sistema $Ag_{20} + \#28$, rappresentato in (c). Dal grafico si nota la diminuzione di intensità tra le tre configurazioni. Gli spettri sono stati ottenuti come convoluzione di gaussiane (broadening factor=0.03 eV).

6.3 Perturbazioni delle PES e PoPES

Sebbene il meccanismo di fotoisomerizzazione di questo switch molecolare sia ancora oggi oggetto di dibattito all'interno della comunità scientifica, con due vie possibili identificate nella rotazione attorno al legame N-N con rottura del doppio legame e nell'inversione, è ipotesi accreditata che la conversione da trans a cis avvenga previa transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ e quindi eccitazione dello stato S_2 , mentre quella da cis a trans si verifichi per mezzo di una transizione ad energia più bassa $n \rightarrow \pi^*$ con il coinvolgimento del solo stato S_1 .

Nel grafico 6.16 sono rappresentate le *Transition Contribution Maps* di alcuni degli stati analizzati nei precedenti paragrafi. In particolare, i grafici 6.16a e 6.16b rappresentano le TCM dello stato eccitato a 3.46 eV del sistema ibrido $Ag_{20} + trans$ e dello stato a 3.47 eV del sistema ibrido $Ag_{20} + \#05$. La mappa conferma l'analisi effettuata in 6.2.1, in quanto la transizione coinvolge pochi stati elettronici localizzati sui due sistemi. I grafici 6.16c ed 6.16d rappresentano le TCM dei due stati ibridi del sistema $Ag_{20} + \#19$; in 6.16e ed 6.16f le TCM a 3.84 eV del sistema $Ag_{20} + \#22$ e a 3.90 eV del sistema $Ag_{20} + \#32$. Dalla Figura risulta evidente la diversa natura degli stati eccitati, in quanto nel caso degli stati polaritonici, è presente una forte componente metallica e un elevato

numero di transizioni di singola particella.

Dalla 6.17 si nota come la presenza del plasmone del cluster tetraedrico di argento a 3.89 eV agisca prevalentemente sugli stati S_2 , S_3 ed S_4 dell'azobenzene, mentre agisca solo debolmente sulla PES di stato fondamentale, con una lieve modulazione a destra della barriera, e sulla PES del primo stato eccitato S_1 , con un blue-shift medio di 0.2 eV. Questo potrebbe pertanto portare a concludere che mentre l'efficienza quantica del processo di conversione da cis a trans rimarrebbe dunque sostanzialmente imperturbata, la resa del processo inverso, da trans a cis potrebbe essere ridotta a parità di energia di eccitazione. Tuttavia tale riduzione dell'efficienza sarebbe compensata da un'accelerazione del processo di decadimento dallo stato S_2 allo stato S_1 : l'ibridizzazione dell'eccitazione molecolare con il plasmone localizzato di superficie ed il conseguente processo di trasferimento risonante di energia tra le due eccitazioni in concomitanza della barriera di S_0 (immagini: #19, #20, #21) porterebbe ad una riduzione della vita media dello stato S_2 dai picosecondi (tempi caratteristici dell'eccitazione molecolare) ai femtosecondi (tempi caratteristici del plasmone). Tale perturbazione della cinetica del processo di fotoisomerizzazione a fronte di una debole modifica delle energie potrebbe quindi complessivamente tradursi in un aumento dell'efficienza quantica della reazione nella direzione trans-cis prefigurando la possibilità di un controllo della reazione.

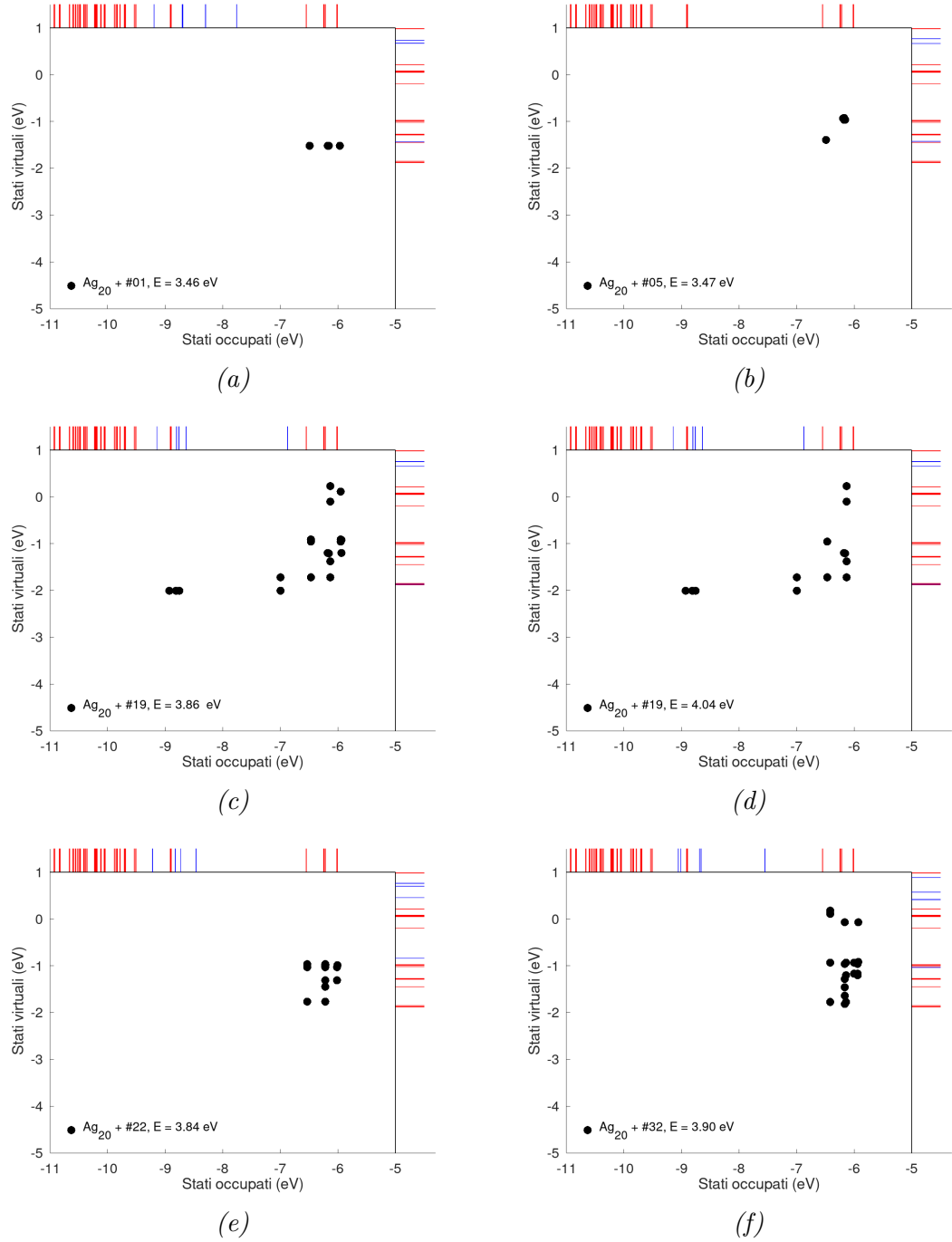
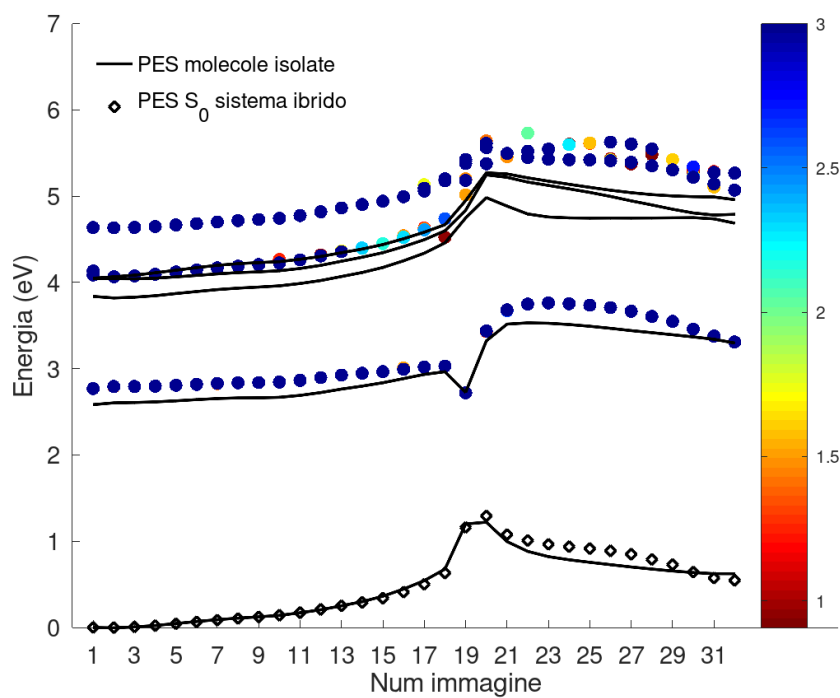
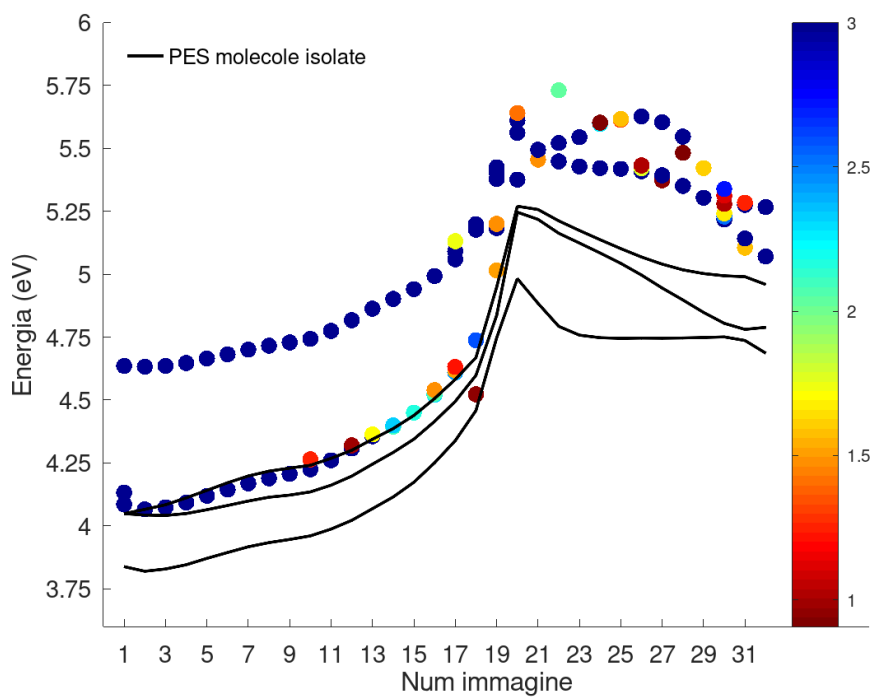


Figura 6.16: (a) e (b) TCM dei sistemi ibridi $\text{Ag}_{20} + \text{trans}$ a 3.46 eV e $\text{Ag}_{20} + \#05$ a 3.47 eV. (c) e (d) TCM del sistema ibrido $\text{Ag}_{20} + \#19$ a $E=3.86$ eV (lower polariton) e $E=4.04$ eV (upper polariton). (e) e (f) TCM dei sistemi ibridi $\text{Ag}_{20} + \#22$ e $\text{Ag}_{20} + \#32$ ad energie rispettivamente di 3.84 eV e 3.90 eV. Le linee verticali in rosso rappresentano gli orbitali di Kohn-Sham dell' Ag_{20} isolato nell'intervallo selezionato, mentre le linee verticali blu rappresentano gli orbitali della molecola isolata.



(a)



(b)

Figura 6.17: (a) Nel grafico sono riportate le PES delle molecole isolate come curve nere e del sistema ibrido (cerchi), il colore è dato dall'indice di colore. (b) Ingrandimento nell'intervallo di 4-6 eV.

Conclusioni

È possibile ottenere un controllo puntuale dei processi fotochimici, favorendo l'insorgere di processi di accoppiamento forte tra le transizioni ottiche di molecole con modi fotonici, le cui frequenze cadono nell'intervallo del visibile. In questo regime di interazione, gli stati molecolari e fotonici si ibridizzano, dando vita a nuovi stati dal carattere misto radiazione-materia, detti polaritoni. Nei sistemi ibridi luce-materia, esistono due stati eccitati distinguibili chiaramente, quando l'accoppiamento è trascurabile: l'eccitone molecolare, caratterizzato da una superficie dell'energia potenziale puramente eccitonica (PES dello stato eccitato) e lo stato corrispondente alla presenza del modo fotonico. All'aumentare della forza dell'accoppiamento, la quale dipende dalla sovrapposizione spettrale delle risonanze e dalle posizioni relative, queste due superfici possono ibridizzarsi, dando luogo a nuove curve dell'energia potenziale, dette PES polaritoniche (PoPES) con un carattere misto di luce e materia. Tali PoPES possono assumere forme significativamente diverse rispetto alle PES del sistema disaccoppiato. È stato dimostrato, inoltre, che un forte accoppiamento può influenzare la struttura elettronica molecolare, portando all'emergere di nuove transizioni non adiabatiche o intersezioni coniche (CI) tra stati diversi o ancora, riducendo l'efficienza quantica di alcuni processi di fotoisomerizzazione, mediante la comparsa di nuove barriere dell'energia potenziale, in grado di deviare il percorso di trasformazione di un isomero. Con buona probabilità, la realizzazione di questa ingegnerizzazione della fotochimica di un sistema molecolare può avvenire anche per mezzo di plasmoni localizzati di superficie (o LSPs), ma questa pista risulta, ad oggi, poco esplorata sia dal punto di vista teorico sia da quello sperimentale.

In questo scenario si colloca, dunque, il presente lavoro di tesi. L'obiettivo è di porre le basi per l'utilizzo dei plasmoni localizzati di superficie, abbondantemente studiati negli ultimi anni dalla plasmonica e dalla plasmonica molecolare, nell'am-

bito della chimica polaritonica. La ricerca condotta ha una duplice valenza: da un lato quella di fornire una solida base teorica e l'impianto computazionale entro il quale operare uno studio rigoroso dei processi quanto-meccanici coinvolti, dall'altro quello di anticipare fenomeni di interesse applicativo. L'interazione è studiata nell'ambito della Teoria del Funzionale Densità e dalla sua estensione dipendente dal tempo (TD-DFT) e la natura dell'interazione è analizzata in dettaglio osservando la dislocazione della densità di transizione. Attraverso la decomposizione della densità di transizione sui costituenti, è stato possibile individuare alcuni scenari possibili, tra cui spiccano la comparsa di stati di trasferimento di carica, la formazione di stati polaritonici e la perturbazione dell'eccitazione plasmonica. L'analisi effettuata in questa tesi evidenzia una riduzione del tempo di vita medio dello stato S_2 per le configurazioni in corrispondenza della barriera S_0 , causato dall'ibridizzazione dell'eccitazione molecolare con il plasmone localizzato di superficie. Tale perturbazione della cinetica del processo di fotoisomerizzazione, a fronte di una debole modifica delle energie, potrebbe quindi tradursi in un aumento dell'efficienza quantica della reazione nella direzione trans-cis, prefigurando la possibilità di un controllo della reazione. L'analisi condotta pone le basi per ulteriori studi atomistici su sistemi ibridi di interesse applicativo per la biologia e la nanomedicina, quali ad esempio cluster metallici interagenti con le nucleobasi del DNA e dell'RNA (adenina, guanina, citosina, timina ed uracile). L'argento è un materiale biocompatibile e la nucleazione di piccoli cluster atomistici o la funzionalizzazione con nanoparticelle plasmoniche degli acidi nucleici è già stata dimostrata e realizzata da un punto di vista sperimentale. Una modellizzazione quanto-meccanica della fotofisica di questi cromofori potrebbe portare a concrete applicazioni *in-vivo* della chimica polaritonica, con risvolti molto promettenti nell'ambito della farmacologia, dell'optogenetica e del controllo dell'invecchiamento o danneggiamento cellulare da radiazione elettromagnetica.

Appendici

A Posizioni atomiche rilassate dei sistemi isolati

Di seguito sono riportate le coordinate rilassate degli isomeri trans e cis azobenzene e del cluster di Ag₂₀.

N	-0.0044301	0.0000000	0.6353002728
C	1.2770543	0.0000000	1.2418593754
C	1.2786323	0.0000000	2.6448467732
C	2.4971478	0.0000000	0.5413940254
C	3.6936568	0.0000000	1.2469994173
C	2.4831222	0.0000000	3.3450628016
C	3.6926055	0.0000000	2.6482659897
H	0.3189246	0.0000000	3.1616604156
H	2.4794976	0.0000000	4.4350406857
H	4.6370878	0.0000000	3.1928967493
H	4.6410766	0.0000000	0.7065880758
H	2.4783999	0.0000000	-0.5471876001
N	0.0044300	0.0000000	-0.6353001413
C	-1.2770543	0.0000000	-1.2418593521
C	-1.2786324	0.0000000	-2.6448466509
C	-2.4831220	0.0000000	-3.3450628182
C	-3.6926056	0.0000000	-2.6482660482
C	-3.6936567	0.0000000	-1.2469995203
C	-2.4971480	0.0000000	-0.5413940035
H	-0.3189245	0.0000000	-3.1616602746
H	-2.4794974	0.0000000	-4.4350406576
H	-4.6370876	0.0000000	-3.1928968947
H	-4.6410767	0.0000000	-0.7065882252
H	-2.4784001	0.0000000	0.5471876047

Tabella A.1: Coordinate rilassate dell'isomero trans in Angstrom.

N	0.4746924792	0.4126471955	-1.9326229478
C	1.1373840368	0.8426271474	-0.7372693749
C	1.4359819735	2.2073791258	-0.6327950253
C	1.6384577443	-0.0608289486	0.2131968294
C	2.4098256991	0.4124954036	1.2715376900
C	2.1611877122	2.6763620365	0.4591329111
C	2.6538889419	1.7810997511	1.4123390417
H	1.0757828742	2.8831553073	-1.4086207693
H	2.3585443579	3.7437985325	0.5578663265
H	3.2447252153	2.1476195844	2.2511962749
H	2.8210710499	-0.2907915885	1.9966522906
H	1.432820476	-1.125420614	0.1099037030
N	-0.4746753408	-0.4126490226	-1.9326277235
C	-1.1374139499	-0.8426153695	-0.7372556962
C	-1.4359417907	-2.2073224257	-0.6326853338
C	-2.1612046775	-2.676304424	0.4591123202
C	-2.6537939922	-1.7811472723	1.4122754572
C	-2.4099325004	-0.4124432366	1.2715189212
C	-1.6384244304	0.0607204252	0.2131821278
H	-1.0757737389	-2.8831679976	-1.4086833890
H	-2.358571891	-3.74383273	0.5578473884
H	-3.2447868051	-2.1476322165	2.2512062472
H	-2.8210686205	0.2907774012	1.9966248810
H	-1.432774823	1.1254739352	0.1099318497

Tabella A.2: Posizioni atomiche rilassate dell'isomero *cis* in Angstrom.

Ag	-2.9308911	-2.9308911	-2.9308911
Ag	-0.9758525	-0.9758525	-3.0353098
Ag	-0.9758525	-3.0353098	-0.9758525
Ag	-3.0353098	-0.9758525	-0.9758525
Ag	-1.0689974	1.0689974	-1.0689974
Ag	1.0689974	-1.0689974	-1.0689974
Ag	0.9758525	0.9758525	-3.0353098
Ag	2.9308911	2.9308911	-2.9308911
Ag	3.0353098	0.9758525	-0.9758525
Ag	0.9758525	3.0353098	-0.9758525
Ag	-1.0689974	-1.0689974	1.0689974
Ag	-3.0353098	0.9758525	0.9758525
Ag	-0.9758525	3.0353098	0.9758525
Ag	-0.9758525	0.9758525	3.0353098
Ag	-2.9308911	2.9308911	2.9308911
Ag	0.9758525	-3.0353098	0.9758525
Ag	3.0353098	-0.9758525	0.9758525
Ag	2.9308911	-2.9308911	2.9308911
Ag	0.9758525	-0.9758525	3.0353098
Ag	1.0689974	1.0689974	1.0689974

Tabella A.3: Coordinate rilassate del cluster di Ag₂₀ in Angstrom.

B Input di Quantum Espresso

B.1 Calcoli SCF e relax

L'input è composto da varie card, quali

- *control*: in questa card viene specificato il tipo di calcolo da effettuare (scf, relax), e parametri che riguardano la computazione come il numero massimo di iterazioni (nstep), se il calcolo deve ripartire da un punto di ripristino (restart mode), la cartella in cui si troveranno i file di output (outdir), la cartella in cui si trovano gli pseudopotenziali (pseudo_dir);
- *system*: si specifica il tipo di reticolo utilizzato e le dimensioni. Nel caso in cui si scelga ibrav=0, sarà necessario specificare la card *cell parameters*. In questa card, inoltre, si dichiara l'energia di soglia per troncatura del set di onde piane (ecut), il tipo di occupazione degli elettroni (degauss), la funzione di distribuzione da utilizzare per prevenire la discontinuità nella distribuzione degli elettroni nei sistemi metallici (smearing), la FWHM della funzione utilizzata (degauss); il numero di atomi (nat), il numero di elementi (ntyp);
- *electrons*: si dichiarano i parametri di convergenza dei calcoli sulla funzione d'onda elettronica (conv_thr), la percentuale della densità elettronica dell'ultima iterazione da utilizzare nella nuova densità di prova (ad esempio mixing_beta=0.1 significa che usa il 10% nuovo e 90% vecchio per ogni iterazione);
- *ions*: da specificare in caso di calcoli di rilassamento;
- *atomic species*: in questa card si specificano le specie atomiche, la massa e lo pseudopotenziale;
- *atomic positions*: qui si specificano le posizioni atomiche di tutti gli atomi (è possibile utilizzare varie unità di misura);
- *k points*: in questa card si dichiara la griglia di punti k sulla quale sono effettuati i calcoli;
- *cell parameters*: si dichiarano i tre vettori che identificano la cella primitiva.

In tabella B.1, si riporta un esempio di input per il calcolo scf.

```

&control
calculation = 'scf'
pseudo_dir = '/work/lcascino/pseudo',
outdir='./out/'
restart_mode = 'from_scratch'
/
&system
ibrav = 0,
nat = 24,
ntyp = 3,
ecutwfc = 50,
nosym=.true.
/
&electrons
conv_thr = 1.0d-7,
mixing_beta = 0.1D0,
/
ATOMIC_SPECIES
N 14.0067 N.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
C 12.0107 C.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
H 1.00784 H.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
N -0.0044300589 0.0000000012 0.6353002728
...
CELL_PARAMETERS { angstrom }
25 0 0
0 25 0
0 0 25
K_POINTS {gamma}

```

Tabella B.1: Esempio di input per un calcolo scf in Quantum Espresso.

B.2 NEB

L'input è composto da due blocchi principali, che riguardano i parametri del calcolo del percorso e le specifiche del calcolo *scf* delle immagini di partenza. Nel primo blocco individuato dalla card *&PATH*, si dichiara il tipo di calcolo (che in questo caso è il *regular NEB*) il tipo di algoritmo da utilizzare per la minimizzazione del percorso (*opt_scheme*), il numero di immagini intermedie (*num_of_images*) e le costanti elastiche delle molle (*k_max* e *k_min*). Il calcolo termina quando si raggiunge il numero massimo di iterazioni (*nstep_path*) o l'errore, cioè la norma della forza ortogonale al percorso, risulta minore della soglia di convergenza (*path_thr*). Nel secondo blocco, si dichiarano le card come nel caso del calcolo *scf*; l'unica differenza è che è necessario specificare le posizioni atomiche dei reagenti (*first_image*) e dei prodotti (*last_image*) ed eventualmente di immagini intermedie (*intermediate_image*).

Di seguito (B.2), si riporta l'input utilizzato per il calcolo NEB.

```

BEGIN
BEGIN_PATH_INPUT
&PATH
restart_mode = 'from_scratch'
string_method = 'neb',
nstep_path = 7000,
opt_scheme = "broyden",
num_of_images = 32,
CI_scheme = "no-CI",
path_thr = 0.05D0,
use_freezing=.true.
k_max = 0.6169
k_min = 0.6169
/
END_PATH_INPUT
BEGIN_ENGINE_INPUT
&CONTROL
...
/
&SYSTEM
...
/
&ELECTRONS
conv_thr = 1.d-7,
mixing_beta = 0.1D0,
/
ATOMIC_SPECIES
...
BEGIN_POSITIONS
FIRST_IMAGE
ATOMIC_POSITIONS (angstrom)
N   -0.0044301   0.0000000   0.6353002728
...
LAST_IMAGE
ATOMIC_POSITIONS (angstrom)
N   0.4746924792  0.4126471955  -1.9326229478
...
END_POSITIONS
CELL_PARAMETERS (angstrom)
...
K_POINTS (gamma)
END_ENGINE_INPUT
END

```

Tabella B.2: Input del calcolo NEB in Quantum Espresso.

C Input di ORCA

C.1 Calcolo degli spettri

Nella tabella C.1 è riportato un esempio di input, necessario per il calcolo degli stati eccitati. In generale le keyword sono dichiarate con un "!", mentre i blocchi di istruzioni sono racchiusi tra il segno "%" e "end". Nella prima riga sono dichiarati il potenziale di scambio e correlazione (cam-B3LYP), i set di base utilizzati (DEF2-TZVP, def2/J). Il calcolo è stato effettuato usando l'approssimazione RIJCOSX. È possibile specificare il solvente, tramite la keyword CPCM. Per parallelizzare il calcolo è necessario specificare il numero di processori. Nel blocco %TDDFT si esplicita il numero di radici da calcolare. Infine, nell'ultima riga si dichiara la carica totale del sistema; nell'esempio riportato il sistema è neutro, per cui si inserisce zero e la molteplicità del sistema, calcolata come $(2S + 1)$.

```
!cam-B3LYP DEF2-TZVP def2/J RIJCOSX
!CPCM(Ethanol)
%pal nprocs 10 end
%TDDFT
NROOTS 10
END
*XYZfile 0 1 atomic_positions.xyz
```

Tabella C.1: Esempio di input del calcolo degli stati eccitati in Orca.

D Sigle

B3LYP Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr

CAM-B3LYP Coulomb-attenuating method Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr

CI Conical Intersection

CID Chemical Interface Damping

CI-NEB Climbing Image Nudged Elastic Band

CPCM Conductor-like Polarizable Continuum Model

CQED Cavity Quantum Electrodynamics

def2-TZVP Triple-Zeta Valece Polarized

DFT Density Functional Theory

ECP Effective Core Potential

GGA Generalized Gradient Approximation

GTO Gaussian Type Orbitals

HOMO highest occupied molecular orbital

LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals

LDA Local Density Approximation

LSP Localized Surface Plasmon

LUMO lowest unoccupied molecular orbita

MEP Minimum Energy Path

NEB Nudged Elastic Band

NTO Natural Transition Orbital

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

PCM Polarizable Continuum Model

PES Potential Energy Surface

PoPES Polaritonic Potential Energy Surface

PSP Propagating Surface Plasmon

QCM Quantum-Corrected Model

QE Quantum Emitter

QED Quantum Electrodynamics

RDE Radiative Decay Engineering

scf self-consistent field

SPP Surface Plasmon Polariton

STO Slater Type Orbitals

TCM Transition Contribution Map

TDA Tamm Dancoff Approximation

TDDFT Time-Dependent Density Functional Theory

xc exchange-correlation

Ringraziamenti

Desidero ringraziare i miei relatori, senza i quali questo lavoro di tesi non sarebbe stato possibile.

Ringrazio la Dott.ssa D'Agostino per avermi proposto un progetto di tesi affascinante e stimolante, nonché per il prezioso aiuto fornitomi durante il tutto il periodo di tesi. Ringrazio il prof. Corni per aver sempre trovato il tempo di chiarire i miei dubbi e per avermi sempre fornito le giuste indicazioni per proseguire nel mio studio. Un ringraziamento particolare va al prof. Cò, per l'entusiasmo che instilla in noi studenti. Grazie per averci dato l'opportunità di toccare con mano cosa significhi fare ricerca.

Infine, desidero ringraziare il direttore del CBN-IIT, il Prof. Massimo De Vittorio, che mi ha consentito di utilizzare le risorse di calcolo dell'IIT.

Bibliografia

- [1] C. M. Aikens, S. Li e G. C. Schatz. «From Discrete Electronic States to Plasmons: TDDFT Optical Absorption Properties of Ag n ($n = 10, 20, 35, 56, 84, 120$) Tetrahedral Clusters». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112.30 (2008), pp. 11272–11279. DOI: 10.1021/jp802707r. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp802707r>. URL: <https://doi.org/10.1021/jp802707r>.
- [2] P. Atkins, J. de Paula e J. Keeler. *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press, 2014.
- [3] M. Banghart et al. «Light-activated ion channels for remote control of neuronal firing». In: *Nature Neuroscience* 7 (2004), pp. 1381–1386. DOI: 10.1038/nn1356.
- [4] O. Bitton, S. Gupta e G. Haran. «Quantum dot plasmonics: from weak to strong coupling». In: *Nanophotonics* 8.4 (2019), pp. 559–575. DOI: 10.1515/nanoph-2018-0218. URL: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0218>.
- [5] J. Casellas, M. J. Bearpark e M. Reguero. «Excited-State Decay in the Photoisomerisation of Azobenzene: A New Balance between Mechanisms». In: *ChemPhysChem* 17.19 (2016), pp. 3068–3079. DOI: 10.1002/cphc.201600502. URL: <https://doi.org/10.1002/cphc.201600502>.
- [6] M. E. Casida e M. Huix-Rotllant. «Progress in time-dependent density-functional theory». In: *Annual review of physical chemistry* 63 (2012), pp. 287–323.
- [7] A. Cembran et al. «On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene: S_0, S_1, T_1 ». In: *Journal of the American Chemical Society* 126.10 (2004). PMID: 15012153, pp. 3234–3243.

- DOI: 10.1021/ja038327y. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja038327y>.
URL: <https://doi.org/10.1021/ja038327y>.
- [8] E. Coccia et al. «Hybrid theoretical models for molecular nanoplasmonics». In: *The Journal of Chemical Physics* 153.20 (2020), p. 200901.
- [9] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez e W. Yang. «Insights into Current Limitations of Density Functional Theory». In: *Science* 321.5890 (2008), pp. 792–794. DOI: 10.1126/science.1158722. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1158722>. URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1158722>.
- [10] C. R. Crecca e A. E. Roitberg. «Theoretical Study of the Isomerization Mechanism of Azobenzene and Disubstituted Azobenzene Derivatives». In: *The Journal of Physical Chemistry A* 110.26 (2006). PMID: 16805507, pp. 8188–8203. DOI: 10.1021/jp057413c. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp057413c>. URL: <https://doi.org/10.1021/jp057413c>.
- [11] S. D’Agostino. *PhD Course on Molecular Plasmonics*. 2021.
- [12] S. D’Agostino, F. Della Sala e L. C. Andreani. «Perturbations of Dipole Decay Dynamics Induced by Plasmonic Nano-antennas. A Study within the Discrete Dipole Approximation». In: *Nanomaterials and Nanotechnology* 5.Godište 2015 (2015), pp. 5–11.
- [13] S. D’Agostino et al. «Density Functional Tight Binding for Quantum Plasmonics». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.34 (2018), pp. 19756–19766. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05278. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05278>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05278>.
- [14] A. Delgado et al. «Modeling solvation effects in real-space and real-time within density functional approaches». In: *The Journal of Chemical Physics* 143.14 (ott. 2015), p. 144111. DOI: 10.1063/1.4932593. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4932593>.
- [15] F. Della Sala e S. D’Agostino. *Handbook of Molecular Plasmonics*. Jenny Stanford Publishing, 2013. ISBN: 9789814303200.

- [16] F. Della Sala, E. Fabiano e L. A. Constantin. «Kinetic-energy-density dependent semilocal exchange-correlation functionals». In: *International Journal of Quantum Chemistry* 116.22 (2016), pp. 1641–1694. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.25224>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.25224>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.25224>.
- [17] W. Demtröder. *Laser spectroscopy 1: basic principles*. Springer, 2014.
- [18] Q-Chem Developers. *Introduction to Effective Core Potentials (ECPs)*. Accessed: 2022-04-04. URL: <https://manual.q-chem.com/5.3/Ch8.S10.html>.
- [19] L. Dong et al. «Azobenzene-based solar thermal fuels: design, properties, and applications». In: *Chem. Soc. Rev.* 47 (19 2018), pp. 7339–7368. DOI: 10.1039/C8CS00470F. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CS00470F>.
- [20] D. S. Dovzhenko et al. «Light–matter interaction in the strong coupling regime: configurations, conditions, and applications». In: *Nanoscale* 10 (8 2018), pp. 3589–3605. DOI: 10.1039/C7NR06917K. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C7NR06917K>.
- [21] A. Dreuw e M. Head-Gordon. «Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin-Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll-Spheroidene Complexes». In: *Journal of the American Chemical Society* 126.12 (2004). PMID: 15038755, pp. 4007–4016. DOI: 10.1021/ja039556n. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja039556n>. URL: <https://doi.org/10.1021/ja039556n>.
- [22] A. Dreuw e M. Head-Gordon. «Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules». In: *Chemical Reviews* 105.11 (2005). PMID: 16277369, pp. 4009–4037. DOI: 10.1021/cr0505627. eprint: <https://doi.org/10.1021/cr0505627>. URL: <https://doi.org/10.1021/cr0505627>.
- [23] M. Du. «Theory Reveals Novel Chemistry of Photonic Molecules». In: *Chem* 5.5 (2019), pp. 1009–1011.
- [24] R. Esteban et al. «Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model». In: *Nature communications* 3.1 (2012), pp. 1–9.

- [25] FAccTs. *UVVis spectroscopy*. Accessed: 2021-03-06. URL: https://www.orcasoftware.de/tutorials_orca.
- [26] H. Förster. «UV/VIS Spectroscopy». In: Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 337–426. ISBN: 978-3-540-69751-0. DOI: 10.1007/b94239. URL: <https://doi.org/10.1007/b94239>.
- [27] J. Fregoni, F. J. Garcia-Vidal e J. Feist. «Theoretical Challenges in Polaritonic Chemistry». In: *ACS Photonics* (2022). DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c01749. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.1c01749>. URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.1c01749>.
- [28] J. Fregoni et al. «Manipulating azobenzene photoisomerization through strong light–molecule coupling». In: *Nature communications* 9.1 (2018), pp. 1–9.
- [29] J. Fregoni et al. «Strong coupling with light enhances the photoisomerization quantum yield of azobenzene». In: *Chem* 6.1 (2020), pp. 250–265.
- [30] J. Galego, F. J. Garcia-Vidal e J. Feist. «Cavity-induced modifications of molecular structure in the strong-coupling regime». In: *Physical Review X* 5.4 (2015), p. 041022.
- [31] J. Galego, F. J. Garcia-Vidal e J. Feist. «Many-Molecule Reaction Triggered by a Single Photon in Polaritonic Chemistry». In: *Phys. Rev. Lett.* 119 (13 set. 2017), p. 136001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.136001. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.136001>.
- [32] S. Gambino et al. «Exploring Light Matter Interaction Phenomena under Ultrastrong Coupling Regime». In: *ACS Photonics* 1.10 (ott. 2014), pp. 1042–1048. DOI: 10.1021/ph500266d. URL: <https://doi.org/10.1021/ph500266d>.
- [33] G. Gauglitz. «Ultraviolet and Visible Spectroscopy». In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley Sons, Ltd, 2001. ISBN: 9783527306732. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.b05_383. eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.b05_383. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.b05_383.

- [34] G. Giannone. «Time-Dependent Density Functional Theory Approaches for Nanoplasmonics». Tesi di dott. Università del Salento, 2021.
- [35] P. Giannozzi e et al. «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials». In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.39 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [36] X. Gonze. *Time-dependent density functional theory: direct computation of excitation energies*. CECAM Tutorial Electronic excitations and spectroscopies : Theory and Codes Lyon. 2007.
- [37] X. Gonze e et al. «The Abinit project: Impact, environment and recent developments». In: *Comput. Phys. Commun.* 248 (2020), p. 107042. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107042>.
- [38] S. Grimme. «A simplified Tamm-Dancoff density functional approach for the electronic excitation spectra of very large molecules». In: *The Journal of chemical physics* 138.24 (2013), p. 244104.
- [39] G. Grosso e G. Pastori Parravicini. «V - Band theory of crystals». In: *Solid State Physics*. London: Academic Press, 2000. ISBN: 978-0-12-304460-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-012304460-0/50005-0>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123044600500050>.
- [40] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang. «Norm-Conserving Pseudopotentials». In: *Phys. Rev. Lett.* 43 (20 1979), pp. 1494–1497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [41] M. Harb et al. «Optical absorption of small silver clusters: Ag_n, (n=4–22)». In: *The Journal of Chemical Physics* 129.19 (2008), p. 194108. DOI: 10.1063/1.3013557. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.3013557>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3013557>.
- [42] G. Henkelman e et al. «A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths». In: *AIP Journal of Chemical Physics* 113.22 (2000). URL: <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.

- [43] F. Herrera e J. Owrutsky. «Molecular polaritons for controlling chemistry with quantum optics». In: *The Journal of chemical physics* 152.10 (2020), p. 100902.
- [44] M. Huix-Rotllant e M. E. Casida. «Many-Body Perturbation Theory (MBPT) and Time-Dependent Density-Functional Theory (TD-DFT): MBPT Insights About What is Missing in, and Corrections to, the TD-DFT Adiabatic Approximation». In: *arXiv preprint arXiv:1008.1478* (2010).
- [45] J. A. Hutchison et al. «Modifying Chemical Landscapes by Coupling to Vacuum Fields». In: *Angewandte Chemie International Edition* 51.7 (2012), pp. 1592–1596. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201107033>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201107033>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201107033>.
- [46] F. Jense. «Atomic orbital basis sets». In: *WIREs Computational Molecular Science* 3.3 (2013), pp. 273–295. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.1123>. eprint: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.1123>. URL: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1123>.
- [47] R. Jurga et al. «Plasmonic Nonlocal Response Effects on Dipole Decay Dynamics in the Weak- and Strong-Coupling Regimes». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.40 (2017), pp. 22361–22368. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b07462](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07462). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07462>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07462>.
- [48] S. Jurinovich et al. «A TDDFT/MMPol/PCM model for the simulation of exciton-coupled circular dichroism spectra». In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.31 (2014), pp. 16407–16418.
- [49] W. Koch e M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001. ISBN: 3-527-60004-3. DOI: [10.1002/3527600043](https://doi.org/10.1002/3527600043).
- [50] A. Kokalj. *Chasing saddle points: the NEB method*. <https://indico.ictp.it/event/9616/session/42/contribution/72/material/slides/0.pdf>. Accessed: 2021–10-06. 2021.

- [51] A. Kokalj. *Isosurfaces: controlling display parameters*. Accessed: 2022-03-26. URL: <http://www.xcrysden.org/doc/isocontrol.html>.
- [52] G. Kresse e J. Hafner. «Ab initio molecular dynamics for liquid metals». In: *Physical review B* 47.1 (1993), p. 558.
- [53] G. U. Kuda-Singappulige e C. M. Aikens. «Excited-State Absorption in Silver Nanoclusters». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125.45 (2021), pp. 24996–25006. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c05054. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05054>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05054>.
- [54] J. R. Lakowicz. «Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications». In: *Analytical biochemistry* 298.1 (2001), pp. 1–24.
- [55] K. K. Lance et al. «The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment». In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.3 (2003), pp. 668–677. DOI: 10.1021/jp026731y. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp026731y>. URL: <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.
- [56] S. A. Lee e S. Link. «Chemical Interface Damping of Surface Plasmon Resonances». In: *Accounts of Chemical Research* 54.8 (2021). PMID: 33788547, pp. 1950–1960. DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00872. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00872>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00872>.
- [57] E. G. Lewars. *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer, Dordrecht, 2010. Cap. 2. ISBN: 978-90-481-3862-3. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3862-3-2>.
- [58] P. Loos et al. «Reference energies for intramolecular charge-transfer excitations». In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 17.6 (2021), pp. 3666–3686.
- [59] S. A. Maier. *Plasmonics : fundamentals and applications*. New York: Springer, 2007.

- [60] D. C. Marinica et al. «Plexciton Quenching by Resonant Electron Transfer from Quantum Emitter to Metallic Nanoantenna». In: *Nano Letters* 13.12 (2013). PMID: 24206447, pp. 5972–5978. DOI: 10.1021/nl403160s. eprint: <https://doi.org/10.1021/nl403160s>. URL: <https://doi.org/10.1021/nl403160s>.
- [61] M. Marques et al. *Fundamentals of time-dependent density functional theory*. Lecture notes in physics. Berlin: Springer, 2012. Cap. 4, azione. DOI: 10.1007/978-3-642-23518-4. URL: <https://cds.cern.ch/record/1433759>.
- [62] R. L. Martin. «Natural transition orbitals». In: *The Journal of Chemical Physics* 118.11 (2003), pp. 4775–4777. DOI: 10.1063/1.1558471. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1558471>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1558471>.
- [63] R. J. Maurer e K. Reuter. «Assessing computationally efficient isomerization dynamics: Δ SCF density-functional theory study of azobenzene molecular switching». In: *The Journal of Chemical Physics* 135.22 (2011), p. 224303. DOI: 10.1063/1.3664305. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.3664305>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3664305>.
- [64] E. Merino e M. Ribagorda. «Control over molecular motion using the cis-trans photoisomerization of the azo group.» In: *Beilstein journal of organic chemistry* 8 (2012), pp. 1071–1090. DOI: 10.3762/bjoc.8.119.
- [65] I. Merritt, D. Jacquemin e M. Vacher. «Cis to trans photoisomerisation of azobenzene: a fresh theoretical look». In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.35 (2021), pp. 19155–19165.
- [66] R. Misra e S.P. Bhattacharyya. *Intramolecular Charge Transfer: Theory and Applications*. Mar. 2018. ISBN: 9783527341566. DOI: 10.1002/9783527801916.
- [67] J. Mookath. «Strong Collectivity of Optical Transitions in Lead Halide Perovskite Quantum Dots». In: *Plasmonics* 15 (gen. 2020). DOI: 10.1007/s11468-019-01062-0.

- [68] S. M. Morton, D. Silverstein e L. Jensen. «Theoretical Studies of Plasmonics using Electronic Structure Methods». In: *Chemical Reviews* 111.6 (2011). PMID: 21344862, pp. 3962–3994. DOI: 10.1021/cr100265f. eprint: <https://doi.org/10.1021/cr100265f>. URL: <https://doi.org/10.1021/cr100265f>.
- [69] F. Neese et al. «Orca». In: *An ab initio, density functional and semiempirical program package version 2* (2009), p. 19.
- [70] F. Neese. «The ORCA program system». In: *WIREs Computational Molecular Science* 2.1 (2012), pp. 73–78. DOI: doi.org/10.1002/wcms.81.
- [71] B. Novotny L. and Hecht. *Principles of Nano-Optics 2nd edition*. Cambridge University Press, 2012. Cap. 8-12. ISBN: 9780511794193. DOI: 10.1017/CB09780511794193.
- [72] R. G. Parr. *Density-functional theory of atoms and molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. New York: Oxford University Press, 1995. ISBN: 9780195092769. DOI: 10.1093/oso/9780195092769.001.0001.
- [73] M. C. Payne et al. «Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients». In: *Reviews of modern physics* 64.4 (1992), p. 1045.
- [74] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. «Generalized Gradient Approximation Made Simple». In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 ott. 1996), pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [75] M. Rycenga et al. «Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications». In: *Chemical Reviews* 111.6 (2011), pp. 3669–3712. DOI: 10.1021/cr100275d.
- [76] D. Sheppard, R. Terrell e G. Henkelman. «Optimization methods for finding minimum energy paths». In: *The Journal of chemical physics* 128.13 (2008), p. 134106.
- [77] D. S. Sholl e J. A. Steckel. *Density functional theory. A practical introduction*. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. ISBN: 9780470447710.

- [78] M. Staniszewska et al. «Theoretical Assessment of Excited State Gradients and Resonance Raman Intensities for the Azobenzene Molecule». In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 13.3 (2017), pp. 1263–1274. DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00966.
- [79] BIOVIA Materials Studio. *Ultrasoft pseudopotentials*. Accessed: 2022–01–26. URL: tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/thcastepultrapseudo.htm.
- [80] P. Törmä e W. L. Barnes. «Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review». In: *Reports on Progress in Physics* 78.1 (dic. 2014), p. 013901. DOI: 10.1088/0034-4885/78/1/013901. URL: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/013901>.
- [81] D. J. Tozer. «Relationship between long-range charge-transfer excitation energy error and integer discontinuity in Kohn–Sham theory». In: *The Journal of chemical physics* 119.24 (2003), pp. 12697–12699.
- [82] D. Vanderbilt. «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism». In: *Physical Review B* 41.11 (apr. 1990), pp. 7892–7895. DOI: 10.1103/physrevb.41.7892. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.7892>.
- [83] S. Wang, A. Mika e J. Hutchison. «Phase Transition of a Perovskite Strongly Coupled to the Vacuum Field». In: *Nanoscale* 6 (2014), pp. 7243–7248.
- [84] X. Wang. *Trans–Cis Isomerization in Azo Polymers. Soft and Biological Matter*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2017. Cap. 2. ISBN: 978-3-662-53424-3. DOI: 1007/978-3-662-53424-3-2.
- [85] F. Weigend e R. Ahlrichs. «Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy». In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (18 2005), pp. 3297–3305. DOI: 10.1039/B508541A. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B508541A>.
- [86] T. Yanai, D. P. Tew e N. C. Handy. «A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)». In: *Chemical Physics Letters* 393.1 (2004), pp. 51–57. ISSN: 0009-2614. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404008620>.

-
- [87] J. Yuen-Zhou, W. Xiong e T. Shegai. «Polariton chemistry: Molecules in cavities and plasmonic media». In: *The Journal of Chemical Physics* 156.3 (2022), p. 030401. DOI: 10.1063/5.0080134. eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0080134>. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0080134>.
- [88] J. Yuen-Zhou, W. Xiong e T. Shegai. *Polariton chemistry: Molecules in cavities and plasmonic media*. 2022.