# Capitolo 4

# Modi istantanei di vibrazione radiale ed elicoidale: teoria a confronto con gli esperimenti

In questo capitolo si studieranno le vibrazioni radiali, torsionali ed assiali del modello a temperatura ambiente. In una molecola di DNA i modi di vibrazione delle coppie di basi nel legame idrogeno e della doppia elica sono modi collettivi , essi coinvolgono cioè gruppi di atomi ed avvengono su una scala di tempo dell'ordine dei $10^{-12}s$, molto più lenta rispetto alla scala di tempo di vibrazione atomica dell'ordine dei $10^{-14}s$.

Questo permette di analizzare in modo autonomo i modi collettivi tramite la spettroscopia Raman o la diffusione di neutroni. In particolare i risultati teorici verranno confrontati con gli esperimenti di spettroscopia Raman fatti da Urabe e collaboratori. Questi esperimenti evidenziano una banda che è stata associata ai modi di vibrazione delle coppie di basi, dai $70\,cm^{-1}$ ai $100\,cm^{-1}$ [Ura 81], ed un picco più stretto che è stato associato alla vibrazione delle coppie di basi impilate in colonna [Ura 91]; sul DNA in fibre esso è intorno ai $16\,cm^{-1}$ e la sua frequenza diminuisce intorno ai $10\,cm^{-1}$, all'aumentare del grado di idratazione del campione, ed è inseparabile dal picco centrale di diffusione Rayleigh sul DNA in soluzione [Ura 83, Ura 85]. Inoltre i nostri risultati saranno discussi rispetto a quelli ottenuti da Grimm e collaboratori con la diffusione di neutroni su campioni di DNA in fibre. La diffusione non elastica di neutroni con momento trasferito parallelo all'asse dell'elica permette, infatti, la descrizione delle vibrazioni dell'asse della molecola [Gri 87].

L'analisi teorica dei modi di vibrazione del DNA è stata principalmente affrontata da Prohofsky e collaboratori [Pro 95]. Essi hanno in particolar modo ritrovato un modo di vibrazione ad $85\,cm^{-1}$, confermando la sua origine nel legame idrogeno. La molecola di DNA è da essi descritta ad un livello di dettaglio atomico [Eys 74a],[Eys 74b]; in seguito, tramite un metodo variazionale, chiamato il metodo dei fononi autoconsistenti (MSPA), la descrizione del sistema è riportata a quella di un reticolo periodico i cui modi normali sono onde piane [Gao 84]. In questo approccio la temperatura è inserita solo nel valore che assumono le costanti elastiche. La descrizione della struttura dei modi normali come onde piane, che si ritrova anche in altri approcci teorici semplificati [Lis 96], può essere però un quadro concettuale valido solo in assenza di disordine termico e strutturale. La debolezza di questo approccio è stata sottolineata da Grimm *et al.* [Gri 87], in seguito al commento da parte di Prohofsky *et al.* in cui i risultati ottenuti dai primi venivano comparati con le relazioni di dispersione ottenute con il metodo MSPA. Come nei cristalli, infatti, i modi normali sono onde piane, le relazioni di dispersione sono ben definite e la funzione di autocorrelazione spaziale di un modo normale ha una dipendenza sinusoidale dalla distanza, con una lunghezza di coerenza infinita. Al contrario, come mettono in evidenza Grimm *et al.* [Gri 87], i modi di vibrazione di materiali con un disordine strutturale o termico possono essere descritti con dei modi normali ma con una lunghezza di coerenza finita; corrispondentemente lo spettro di potenza in funzione della frequenza ha una larghezza di smorzamento finita. Inoltre per modi normali ad onde piane, le regole di selezione danno luogo ad una serie discreta di linee nelle predizioni teoriche per lo spettro Raman. Al contrario nella diffusione Raman su materiali con disordine strutturale o termico le regole di selezione si rompono e la diffusione della luce avviene essenzialmente da tutti i modi normali [Shu 70]. Lo spettro Raman per DNA in soluzione è infatti continuo e non dipende dalla lunghezza d'onda della luce incidente nè dall'angolo di diffusione [Ura 81].

Nel nostro modello la descrizione del DNA è a livello delle coppie di basi e ciascuna di esse è descritta solo da due gradi di libertà indipendenti, l'Hamiltoniana di partenza è quindi molto più semplice di quella di Prohofsky *et al.* e permette di utilizzare tecniche analitiche più sofisticate per analizzare la struttura dei modi collettivi a temperatura finita in modo più profondo.

La comprensione delle vibrazioni di un sistema in presenza di disordine termico (o configurazionale) è in generale un'obiettivo difficile [Sou 86, Ell 90, Tho 95]. La non armonicità nelle interazioni tra i costituenti può modificare profondamente la visione usuale nei solidi di onde fononiche che si propagano e generalmente impedisce ogni trattamento analitico rigoroso. L'approccio dei modi istantanei, che noi utilizziamo, è stato introdotto nello studio della dinamica dei liquidi [Key 97] e permette di ampliare il concetto di un modo normale anche su un sistema disordinato. L'idea di questo approccio è quella di ricavare lo spettro di vibrazione istantaneo, linearizzando le equazioni del moto attorno ad una posizione iniziale, fissata in modo casuale, del sistema in equilibrio termodinamico. La media sulle possibili configurazioni iniziali distribuite con la misura di Gibbs, introduce la temperatura che determina il grado di disordine della configurazione iniziale. Si ottiene in questo modo una descrizione statistica delle proprietà spettrali a corti tempi. Il disordine termico, introdotto attraverso la scelta di una posizione iniziale casuale, dà luogo a dei modi normali disordinati con una lunghezza di correlazione finita, come ci si aspetta a temperatura finita. A causa della procedura di linearizzazione, le informazioni disponibili attraverso il metodo dei modi normali istantanei sono ristrette alla dinamica a tempi corti, questa limitazione non è tuttavia un problema nell'intervallo di frequenze sopra menzionato per i modi collettivi del DNA.

Dal punto di vista tecnico, come descritto nella seconda parte del capitolo, noi utilizziamo un approccio recentemente introdotto per lo studio dei modi normali istantanei su un modello unidimensionale di un sistema disordinato [Mon 99] che sfrutta alcune tecniche (il metodo della risolvente [Tho 95]) sviluppate nello studio della localizzazione dovuta

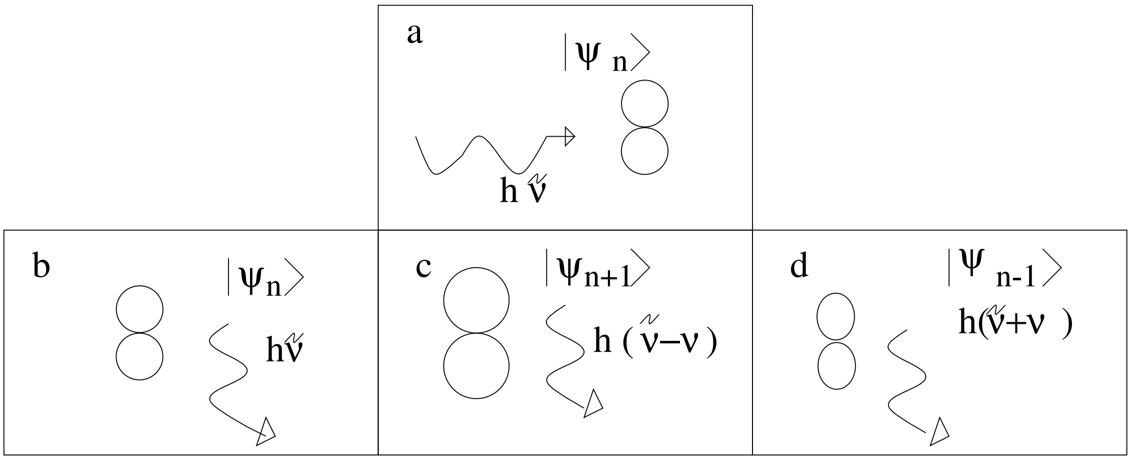


Figura 4.1: Rappresentazione schematica della diffusione di luce da parte di una molecola rappresentata con due atomi che vibrano :
a) un fotone ottico di energia $h\tilde{\nu}$ e momento $\vec{Q}_i$ arriva su una molecola. In seguito alla diffusione si possono avere le configurazioni seguenti:
b) la molecola non ha cambiato il suo stato di vibrazione ed il fotone diffuso ha la stessa energia $h\tilde{\nu}$ del fotone incidente (diffusione Rayleigh).
c) La molecola è nello stato $|\psi_{n+1}\rangle$ di momento $\vec{q}$ con una energia maggiore di $h\nu$ rispetto allo stato di partenza, il fotone diffuso ha dunque energia $h(\tilde{\nu} - \nu)$ e momento $\vec{Q}_f = \vec{Q}_i - \vec{q}$ (diffusione Raman Stokes).
d)La molecola è nello stato $|\psi_{n-1}\rangle$ di momento $\vec{q}$ ed energia minore di $h\nu$ rispetto allo stato di partenza, il fotone diffuso ha dunque energia $h(\nu + \tilde{\nu})$ e momento $\vec{Q}_f = \vec{Q}_i - \vec{q}$ (diffusione Raman anti-Stokes). Da [Coh 77].

ad impurezze nei metalli, altre (il metodo delle repliche [Mez 87]) utilizzate nello studio dei sistemi disordinati, e sfrutta infine un metodo variazionale [Bir 99]. La media sulle configurazioni iniziali introduce la meccanica statistica, il calcolo si riduce infatti ad un integrale di trasferimento più complesso di quello risolto nel capitolo precedente per ottenere la funzione di partizione del sistema. Le quantità che otteniamo sono la densità dei modi istantanei in funzione della frequenza ad una data temperatura, e la struttura dei modi in termine di pseudo relazioni di dispersione a temperatura finita e di lunghezza di coerenza dei modi normali istantanei.

Il confronto con i dati sperimentali permette di verificare la robustezza del modello su esperienze completamente differenti rispetto a quelle sulle quali sono stati definiti i parametri, inoltre permette di ottenere informazioni addizionali sulla scelta della costante $E$ che, come abbiamo visto nel capitolo precedente, è quella definita con maggiore imprecisione.

## 4.1 Spettroscopia Raman

La diffusione Raman è la diffusione anelastica di luce da parte di un sistema materiale (ad esempio un cristallo, un solido amorfo o un liquido) [Coh 77],[Kit 83]. Essa è caratterizzata da un accoppiamento tra la luce e i modi di vibrazione del sistema. Supponiamo, (vedi fig 4.1), che un fotone ottico di energia $h\tilde{\nu}$ arrivi su una molecola che si trova nello stato $|\psi_n\rangle$, se, nel corso della diffusione, la molecola non cambia livello di vibrazione, per la conservazione dell'energia, il fotone diffuso ha la stessa energia del fotone incidente e la diffusione è detta Rayleigh . La molecola può però anche passare, nel corso della diffusione, dal livello $|\psi_n\rangle$ al livello $|\psi_{n+1}\rangle$; il guadagno energetico $h\nu$ della molecola avviene a scapito dell'energia del fotone diffuso che sarà quindi pari a $h(\tilde{\nu} - \nu)$, si tratta dunque di una diffusione anelastica (Raman Stokes). Se, viceversa, la molecola passa dallo stato $|\psi_n\rangle$ allo stato $|\psi_{n-1}\rangle$, il processo è ancora anelastico e l'energia del fotone diffuso sarà pari a $h(\tilde{\nu} + \nu)$ (Raman anti-Stokes). L'accoppiamento tra la luce e le vibrazioni del sistema deriva dalla dipendenza della polarizzabilità elettronica dall'ampiezza delle vibrazioni del sistema [Kit 83]. Nella diffusione oltre alla conservazione dell'energia è rispettata anche la conservazione del momento angolare: $\Delta\vec{Q} = \vec{q}$, dove $\Delta\vec{Q}$ è la differenza del momento del fotone entrante rispetto a quello uscente e $\vec{q}$ è il momento del fonone. Questo impone per cristalli reticolari una regola di selezione, per cui solo i modi a frequenze $\nu(\Delta\vec{Q})$ saranno eccitati e lo spettro Raman sarà costituito da una serie di linee discrete. Per i materiali disordinati, quando la lunghezza di coerenza dei modi normali è corta rispetto alla lunghezza d'onda della luce, la conservazione del momento non è una regola di selezione stretta [Shu 70] . Questo è dovuto al fatto che i modi normali non sono più delle onde piane, e non sono più caratterizzabili con un singolo vettore d'onda. Dall' intensità della radiazione in uscita e dalla sua frequenza si ottiene, in questo caso, l'intero spettro della molecola, cioè la densità dei modi normali come funzione continua della frequenza di essi $\nu$. La relazione tra la densità degli stati vibrazionali $\rho(\nu)$ e la intensità Raman $\mathcal{I}(\nu)$ per solidi disordinati è un problema ancora aperto; infatti la dipendenza dalla frequenza del coefficiente $C(\nu)$ di accoppiamento luce-vibrazione definito dalla relazione

$$\mathcal{I}(\nu) = \rho(\nu)C(\nu)\frac{[n(\nu)+1]}{\nu} \tag{4.1}$$

non è stata completamente risolta. $n(\nu)$ rappresenta la popolazione media dei modi a frequenza $\nu$ ed è data dalla funzione di Plank $n(\nu) = 1/(e^{h\nu/k_B T} - 1)$. Nella prima discussione della relazione tra la densità dei modi e lo spettro Raman [Shu 70] era stato supposto $C(\nu) \sim 1$, più tardi è stato supposto che a frequenze molto basse $C(\nu) \sim \nu^2$ [Mar 74]; in seguito è stata trovata sperimentalmente, attraverso un confronto tra i risultati ottenuti dalla diffusione di neutroni o da misure di capacità termica e lo spettro Raman, una dipendenza lineare di $C(\nu)$ da $\nu$ su diversi materiali vetrosi [Mal 90],[Sok 93] nell'intero regime di frequenze $8\ cm^{-1} < \nu < 100\ cm^{-1}$ .

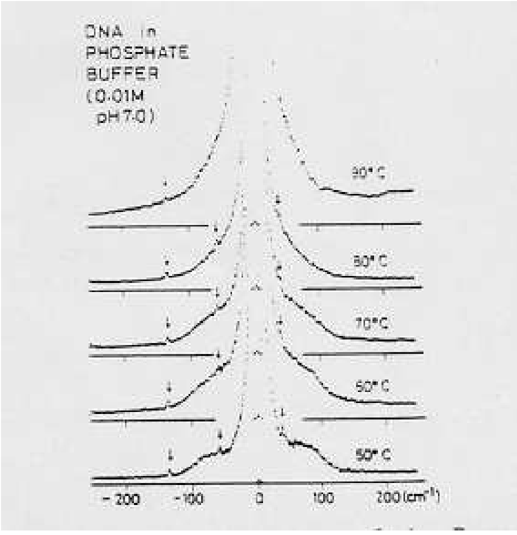


Figura 4.2: Dipendenza dalla temperatura dello spettro Raman del DNA in PHb (10mM pH 7) Eccitazione: 4880 A Ar+ laser, le frecce indicano la linea di emissione naturale del laser. Da [Ura 81] .

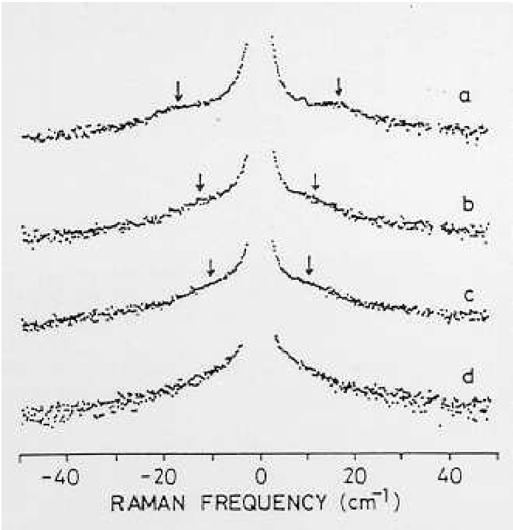


Figura 4.3: Spettro Raman del DNA a frequenze molto basse e per vari gradi di idratazione. L'intensità è riportata in scala logaritmica. a: fibre (DNA a stato solido, 100% di umidità relativa), b: gel 1 ($\sim 50w/w\%$), c: gel 2 ($\sim 30w/w\%$), d: soluzione ($\sim 5w/w\%$). La freccia indica il modo di frequenza più bassa del DNA, questo modo è visibile in a, b e c. Da [Ura 85].

### 4.1.1 Risultati Sperimentali

Nel 1981 Urabe e collaboratori hanno iniziato lo studio, tramite spettroscopia Raman, dei modi del DNA, in soluzione, in gel, o in fibre, a bassa frequenza $10 < \nu < 300\,cm^{-1}$. Gli esperimenti su DNA in soluzione sono molto delicati perchè è molto difficile isolare, nel regime di bassa frequenza, lo spettro Raman dalla diffusione Raylegh del solvente, predominante intorno a frequenze nulle. Le frequenze indagate, nettamente inferiori alle frequenze di vibrazione degli atomi ($10^{-14}s$), corrispondono a modi collettivi di deformazione della struttura molecolare. In particolare sono stati evidenziati due tipi di modi collettivi vibrazionali con le caratteristiche seguenti.

1) Su DNA B (timo di vitello) in soluzione (10 mM PB, ph=7) lo spettro Raman a $T = 50^oC$, riprodotto in figura 4.2), evidenzia una banda estesa su un intervallo $\simeq 50\,cm^{-1} < \nu < 100\,cm^{-1}$. La forma dello spettro dipende dalla temperatura per $T > 50^oC$. La banda sparisce a temperature maggiori della temperatura di denaturazione della doppia elica ($T \simeq 80^oC$); inoltre non dipende dal vettore d'onda di diffusione $\Delta\vec{Q}$ ([Ura 81]. Le stesse caratteristiche si ritrovano sul DNA B in fibre a 100% di umidità relativa o in gel [Ura 83].
Questo modo è stato associato alla vibrazione delle basi nel legame idrogeno.
2) Sullo spettro del DNA in fibre a 100% di umidità relativa, riportato in figura 4.3 [Ura 83], si nota un picco centrato intorno a $\nu \simeq 16\,cm^{-1}$. Esso si sposta su frequenze minori aumentando il grado di idratazione del sistema fino ad ottenere un gel, e si confonde con la zona di diffusione centrale aumentando ancora il grado di idratazione fino ad ottenere una soluzione [Ura 85]. La sua frequenza dipende anche da interazioni esterne alla molecola (intermolecolari) [Ura 85]. Sul DNA B in fibra il picco appare solo se il vettore d'onda di diffusione $\Delta\vec{Q}$ è parallelo all'asse dell'elica. Altri sistemi molecolari come i cristalli di guanosina autoassemblata (senza fosfati) ed adenosina trifosfato (ATP) (senza legami idrogeni), che si impilano anch'essi in forma di colonna presentano la stessa caratteristica spettrale; per questi sistemi l'intensità di questo modo è determinata principalmente dal grado di impilamento. Tale modo è stato, dunque, associato alla vibrazione della colonna di coppie di basi [Ura 91],[Ura 95] .

Altri dati di spettroscopia Raman sul DNA B in fibre ad una percentuale di umidità relativa più bassa sono forniti da Lindsay *et al.* in [Pai 81, Lin 88]; essi individuano una banda intorno a $\nu = 25cm^{-1}$ per $\simeq 80\%$ di umidità relativa; la frequenza centrale decresce con l'aumentare dell'umidità relativa, compatibilmente con il dato fornito da Urabe *et al* per il DNA in fibre a 100% di umidità relativa. La spiegazione da essi fornita per questo abbassamento della frequenza è negli effetti della diluizione che cambiano le costanti dielettriche, nell' aumento della massa effettiva delle coppie di basi dovuta al fatto che l'acqua si lega fortemente alla molecola in un primo strato ordinato, ed infine negli effetti della viscosità dello strato successivo, meno rigido, di acqua.

## 4.2 Il metodo dei fononi auto consistenti

Lo studio teorico dello spettro di vibrazioni del DNA a temperatura finita è stato affrontato da Prohofsky e collabaratori con il metodo modificato dei fononi autoconsistenti (MSPA) sin dal 1974 [Pro 95]. In questo approccio si descrive a livello atomico una sequenza di DNA (es. poli (dG)poli(dT) [Gao 84]) con una opportuna Hamiltoniana. Questa Hamiltoniana viene quindi approssimata con una forma quadratica del tipo:

$$V_0(\{y_i\}) = \frac{1}{2}\sum_{ij}(y_i - \overline{y}_i)\, K_{ij}\, (y_j - \overline{y}_j) \tag{4.2}$$

dove $\overline{y}_i$ è la posizione media dell'atomo $i$ ed $y_i$ è lo spostamento relativo. Sia i valori medi delle variabili $\{\overline{y}_i\}$ che le costanti elastiche della forma quadratica $\{K_{ij}\}$ devono essere in linea di principio calcolati, a partire dalla vera Hamiltoniana, tramite il metodo variazionale spiegato in appendice (C.1). Poiché risulta troppo complicato ricavare in questo modo sia i valori medi che le costanti elastiche, i primi sono espressi in funzione delle seconde. Si ottengono cosí delle equazioni autoconsistenti del tipo:

$$K_{ij} = f\ (\{K_{ij}\}) \tag{4.3}$$

dove $f\ (\{K_{ij}\})$ è una funzione delle costanti di forza. Le costanti elastiche sono invarianti per traslazione $K_{i,j} \equiv K_{i-j}$ , dunque la matrice $K_{ij}$ è diagonalizzabile per trasformata di Fourier ed i modi normali del sistema sono delle onde piane. Fissate allora le costanti elastiche si ottengono le relazioni di dispersione del sistema $\nu(q)$ ed i valori medi delle variabili $\overline{y}_i^2$. Le costanti di forza associate ai legami idrogeno sono calcolate in funzione della temperatura, mentre le altre si assumono indipendenti da essa. La temperatura di denaturazione, alla quale corrisponde la distruzione del legame idrogeno, si associa al valore al quale numericamente non si trovano, per le costanti di forza, soluzioni all'equazione (4.3). In effetti prima di tale punto si osserva, per alcuni modi, una decrescita della frequenza $\nu(q)$ cosa che può essere associata all'emergere di un modo zero, cioè di un'instabilità, in una transizione del secondo ordine. Questi modi sono quelli che contribuiscono più largamente al valore medio del legame idrogeno, quindi alla diminuzione della loro frequenza si accompagna l'apertura dei legami idrogeno.

L' approccio MSPA è stato anche applicato allo studio della dipendenza della temperatura di denaturazione dalla sequenza [Che 94a], allo studio del cambiamento, dipendente dalla temperatura e dalla concentrazione salina, dal DNA B al DNA Z [Che 94b], allo studio dell'interazione tra il DNA ed alcuni farmaci che si legano ad esso [Che 95][Che 97].

## 4.3 I modi normali istantanei a temperatura finita

In questa sezione definiamo i preliminari del calcolo: scriviamo le equazioni del moto, le linearizziamo intorno alla configurazione iniziale introducendo la matrice Hessiana delle derivate seconde, definiamo quindi la densità degli stati ad una data temperatura. In seguito calcoliamo la densità dei modi normali e le relazioni di dispersione del sistema a temperatura nulla che saranno utili per confrontarle con le analoghe a temperatura finita. In fine definiamo la matrice Hessiana a temperatura finita e mostriamo come la densità dei modi, le pseudo relazione di dispersione e la lunghezza di coerenza possono essere ottenute a partire dal calcolo della risolvente.

### 4.3.1 Equazioni del moto ed interazione con l'acqua

Le equazioni newtoniane del moto per il nostro modello (2) si scrivono

$$\begin{aligned} m\,\ddot{r}_j^t &= m\,r_j^t(\dot{\varphi}_j^t)^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial V}{\partial r_j^t} \\ m\,(r_j^t)^2\ddot{\varphi}_j^t &= -\frac{1}{2}\frac{\partial V}{\partial \varphi_j^t} \end{aligned} \tag{4.4}$$

L'energia potenziale $V = \sum_j V_m(r_j)+V s(r_j,r_{j-1})+V_b(r_j,r_{j-1},\varphi_j,\varphi_{j-1})$ è la somma su ciascuna coppia di basi del potenziale di Morse per il legame idrogeno $V_m$ (2.3), del potenziale di impilamento $V_s$ (2.4) e del potenziale di scheletro $V_b$ (2.6).

La massa $m = 300\,u.m.a.$ include la massa della base, degli elementi dello scheletro ma anche la presenza di un primo strato di acqua legato strettamente al DNA [Sae 84, Ura 98, Lis 96]. Questo strato comprende, a seconda del grado di idratazione, $\sim 10-20$ molecole d'acqua per nucleotide legate alle basi, allo zucchero ed al gruppo fosfato . Il tempo caratteristico di rilassamento di queste molecole d'acqua è dell'ordine di $\tau_1 \simeq 10^{-10}s$ [Ura 98]; esse possono quindi essere considerate legate rigidamente per tempi $\tau < \tau_1$ , cioè per frequenze $\nu > 0.5\,cm^{-1}$. In questo regime di frequenze non è allora necessario aggiungere un termine di viscosità dovuto al primo strato d'acqua, basta includerlo nella massa del nucleotide e dello scheletro. I valori delle masse, forniti da Volkov e Kosevich [Vol 91] includendo questo strato d'acqua e mediando sui valori delle 4 basi A,T,G, e C sono $m_n = 199\,u.m.a.$ per il nucleotide ed $m_b = 109\,u.m.a.$ per lo scheletro, da cui un valore della massa totale $m = 308\,u.m.a.$.

Bisogna considerare, però, anche il secondo strato d'acqua, meno fortemente legato del primo alle basi. Il suo tempo caratteristico di rilassamento è dell'ordine di $\tau_2 \simeq 10^{-12}s$[Tom 85, Ura 98], lo stesso ordine di grandezza che per l'acqua liquida a temperatura ambiente. Nelle equazioni del moto (4.4) non si considera esplicitamente l'interazione con il solvente e più precisamente con il secondo strato d'acqua; essa è indirettamente inclusa nei valori effettivi delle costanti del modello (esempio la costante di forza del potenziale di legame idrogeno $D$) che dipendono dalle condizioni ioniche della soluzione. Questo è dovuto alla difficoltà di definire un termine viscoso in $-\gamma\dot{r}_j^t$ e rispettivamente $-\gamma\dot{\varphi}_j^t$, sulle scale microscopiche delle vibrazioni radiali, dell'ordine del decimo di Å e di quelle assiali, dell'ordine dell'Å ; d'altra parte è impossibile tener conto esplicitamente dell'acqua.

### 4.3.2 Linearizzazione delle equazioni del moto attorno ad una configurazione iniziale

Le equazioni del moto si linearizzano intorno ad una configurazione iniziale $\mathcal{C} = \{r_j, \varphi_j\}$ del sistema in equilibrio termodinamico scrivendo il valore dei raggi e degli angoli al tempo $t$ come il valore al tempo iniziale $\mathcal{C}$ più lo spostamento da questo valore avvenuto nel tempo $t$:

$$\begin{aligned} r_j^t &= r_j + y_j^t \\ \varphi_j^t &= \varphi_j + \tilde{\phi}_j^t . \end{aligned} \tag{4.5}$$

Le equazioni del moto (5.2), una volta linearizzate, si possono riscrivere nel modo seguente in termini delle variabili di spostamento $y_j^t$, $\phi_j^t \equiv R\,\tilde{\phi}_j^t$ :

$$\begin{aligned} m\,\ddot{y}_j^t &= \sum_k (\mathcal{D}_r^{\mathcal{C}})_{j,k}\, y_k^t + \sum_k (\mathcal{D}_m^{\mathcal{C}})_{j,k}\, \phi_k^t \\ m\,\ddot{\phi}_j^t &= \sum_k (\mathcal{D}_m^{\mathcal{C}})_{j,k}\, y_k^t + \sum_k (\mathcal{D}_\varphi^{\mathcal{C}})_{j,k}\, \phi_k^t \end{aligned} \tag{4.6}$$

dove

$$(\mathcal{D}_r^{\mathcal{C}})_{jk} = \left.\frac{\partial^2 V}{\partial r_j \partial r_k}\right|_{\mathcal{C}} , \qquad (\mathcal{D}_m^{c})_{jk} = \frac{1}{R}\left.\frac{\partial^2 V}{\partial r_j \partial \varphi_k}\right|_{\mathcal{C}} \quad \text{e} \quad (\mathcal{D}_\varphi^{c})_{jk} = \frac{1}{R^2}\left.\frac{\partial^2 V}{\partial \varphi_j \partial \varphi_k}\right|_{\mathcal{C}} \tag{4.7}$$

sono le matrici $N \times N$ delle derivate seconde dell'energia potenziale $V$, vedi (4.4), attorno alla configurazione $\mathcal{C}$.

**Matrice Hessiana**

Per risolvere il sistema lineare (4.6) bisogna diagonalizzare la matrice Hessiana

$$\mathcal{D}^{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} \mathcal{D}_r^{\mathcal{C}} & \mathcal{D}_m^{\mathcal{C}} \\ \mathcal{D}_m^{\mathcal{C}} & \mathcal{D}_\varphi^{\mathcal{C}} \end{pmatrix} \quad . \tag{4.8}$$

La configurazione iniziale $\mathcal{C} = \{r_j, \varphi_j\}$, a temperatura finita, è però disordinata. La dipendenza da essa che rimane anche nelle equazioni linearizzate impedisce l'invarianza per traslazione del sistema, tale invarianza permette nei reticoli ordinati la diagonalizzazione della matrice Hessiana $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}$ con dei modi di Fourier . Di conseguenza gli autovettori di $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}$, cioè i modi normali istantanei per la configurazione iniziale $\mathcal{C}$, non sono onde piane.

### 4.3.3 Definizione delle quantità spettrali che si calcolano

L'istogramma $\rho^{\mathcal{C}}(\lambda)$ degli autovalori $\lambda$ della matrice $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}$ fornisce la densità dei modi normali come funzione della configurazione iniziale. Quest'ultima è distribuita con la misura di Gibbs

$$\mathcal{P}(\mathcal{C} = \{r_j, \varphi_j\}) = \frac{1}{Z}\, \exp\left(-\beta V[\{r_j, \varphi_j\}]\right), \tag{4.9}$$

dove $V$ è l'energia potenziale del sistema (4.4). La media di $\rho^{\mathcal{C}}(\lambda)$ sulla distribuzione (4.9), definisce la densità media degli stati $\rho(\lambda)$ a temperatura $T = 1/\beta$ fissata. La densità degli stati $\rho_f(\nu)$ ad una data frequenza

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{m}} \tag{4.10}$$

si ottiene rinormalizzando la $\rho(\lambda)$ nel modo seguente,

$$\rho_f(\nu) = 4\pi\sqrt{m\,\lambda}\;\rho(\lambda) \qquad . \tag{4.11}$$

D'ora in avanti lasceremo cadere il $f$ sottoscritto nella (4.11) e useremo indifferentemente la stessa lettera $\rho$ per indicare la densità di stati in funzione dell'autovalore $\lambda$ o della frequenza $\nu$. Lo spettro della matrice Hessiana (4.8) non è necessariamente positivo. Alcuni modi istantanei possono, infatti, essere instabili e crescere con il tempo nella approssimazione lineare. Gli autovalori $\lambda$ corrispondenti sono negativi e le frequenze associate $\nu$ sono puramente immaginarie. Seguendo la convenzione di [Key 97], le frequenze immaginarie $\nu$ verranno rappresentate per convenienza con $-|\nu|$ cioè saranno rappresentate sul semiasse delle frequenze negative.

### 4.3.4 Relazioni di dispersione e densità dei modi normali a temperatura nulla

A temperatura nulla linearizzare intorno all'unica configurazione di riposo del potenziale $\mathcal{C} = \{R, j\ \Theta\}$ equivale a descrivere la configurazione iniziale come un reticolo ordinato e invariante per traslazione, i modi normali sono quindi delle onde piane. Le variabili di spostamento sono definite dalle $r_j^t = R + y_j^t\ \varphi_j^t = j\Theta + \phi_j^t/R$, e le equazioni del moto linearizzate intorno alla configurazione iniziale $\mathcal{C}$ si leggono:

$$\begin{aligned} m\,\ddot{y}_j^t &= -a^2 D\,y_j^t - K_{yy}\,(2y_j^t + y_{j+1}^t + y_{j-1}^t) - E\,(2y_j^t - y_{j+1}^t - y_{j-1}^t) - K_{y\,\phi}\,(\phi_{j+1}^t - \phi_{j-1}^t) \\ m\ddot{\phi}_j^t &= -K_{\phi\phi}\,(2\phi_j^t - \phi_{j+1}^t - \phi_{j-1}^t) + K_{y\,\phi}\,(y_{j+1}^t - y_{j-1}^t) \end{aligned} \tag{4.12}$$

dove le costanti elastiche sono definite dalle seguenti relazioni

$$K_{yy} = (KR_0^2/H^2)(1-\cos\Theta)^2\ , \tag{4.13}$$
$$K_{\phi\phi} = (KR_0^2/H^2)(\sin^2\Theta_0)\ , \tag{4.14}$$
$$K_{y\phi} = (KR_0^2/H^2)(\sin\Theta_0)(1-\cos\Theta_0) \tag{4.15}$$

Le soluzioni delle equazioni del moto (4.12) sono le onde piane

$$\begin{pmatrix} y_j^t \\ \phi_j^t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_\pm(q) \\ \phi_\pm(q) \end{pmatrix} e^{i(q\,j - 2\pi\nu_\pm(q)t)}. \tag{4.16}$$

Le relazioni di dispersione nella variabile $\lambda_\pm(q) = m(2\pi\nu_\pm(q))^2$ si ottengono risolvendo il sistema agli autovalori

$$(\hat{J}(q) - \lambda_\pm(q))\vec{V}_\pm(q) = 0 \tag{4.17}$$

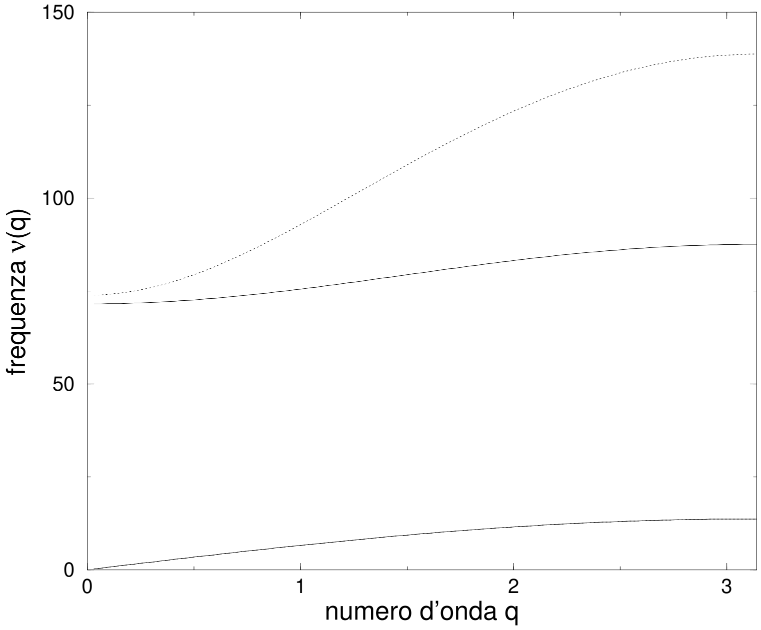


Figura 4.4: Relazioni di dispersione a temperatura nulla. Dal basso all'alto: $\nu_\varphi(q)$ per i modi angolari acustici , $\nu_r(q)$ per i modi radiali otici con due scelte differenti dei parametri $D = 0.15eV$, $E = 0.74eV/\mathring{A}^2$ (linea piena) e $D = 0.16eV$,$E = 4eV/\mathring{A}^2$ (linea punteggiata).

dove $+, -$ è l'indice della branca e

$$\hat{J}(q) = \begin{pmatrix} a^2\, D + 2K_{yy}(1+\cos q) + 2E(1-cosq) & iK_{y\phi}\sin q \\ -iK_{y\phi}\sin q & 2K_{\phi\phi}(1-cosq) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} a & c \\ c^* & b \end{pmatrix} \tag{4.18}$$

Si ottiene:

$$\lambda_{\pm}(q) = \frac{1}{2}(a+b \pm \sqrt{(a-b)^2+4|c|^2}\,) \tag{4.19}$$

in fig 4.4 sono mostrate le relazioni di dispersione ottenute dalla (4.19) e la (4.11). Dalla differenza di due ordini di grandezza tra $a^2D = 6.33\ eV\,\mathring{A}^{-2}$, $E = 4\ eV\,\mathring{A}^{-2}$ (o $a^2D = 5.93\ eV\,\mathring{A}^{-2}$, $E = 0.74\ eV\,\mathring{A}^{-2}$) e $K_{y\phi} = 18\ 10^{-3}\ eV\,\mathring{A}^{-2}$, $K_{yy} = 6\ 10^{-3}\ eV\,\mathring{A}^{-2}$, $K_{\phi\phi} = 54\ 10^{-3}\ eV\,\mathring{A}^{-2}$ si ottiene che il moto radiale e quello angolare si svolgono su differenti scale di tempo e sono di fatto indipendenti: le relazioni di dispersione (4.17) sono indistinguibili, sulla figura 4.4 da quelle che si ottengono ponendo $K_{y\phi} = 0$ e $K_{yy} = 0$ :

$$\begin{aligned} \lambda_+ \equiv \lambda_r &= a^2D + 2\,E(1-\cos q) && (4.20)\\ \lambda_- \equiv \lambda_\varphi &= 2K_{\phi,\phi}(1-\cos q) && (4.21) \end{aligned}$$

La branca ottica corrisponde dunque alle vibrazioni nelle variabili radiali mentre quella acustica alle vibrazioni nelle variabili angolari. D'ora in avanti identificheremo dunque i modi ottici con i modi radiali e quelli acustici con quelli angolari, perché ottenuti a partire dalle rispettive matrici Hessiane disaccoppiate.

La densità di stati definita da

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{\pi\,\left|\frac{\partial\lambda}{\partial q}\right|} \tag{4.22}$$

si legge

$$\begin{aligned} \rho(\lambda_r) &= \frac{1}{\pi\sqrt{4E^2-(\lambda_r-a^2D-2E)^2}} && (4.23)\\ \rho(\lambda_\varphi) &= \frac{1}{\pi\,\sqrt{4K_{\phi\phi}-(\lambda_\phi-2K_{\phi\phi})^2}} && (4.24)\\ & && (4.25) \end{aligned}$$

In $\lambda_r^{(1)} = aD$, $\lambda_r^{(2)} = \sqrt{a^2D+4E}$ e $\lambda_\varphi^{(1)} = 4\,K_{\phi\phi}$, la derivata della relazione di dispersione è nulla, in corrispondenza la densità dei modi (4.25) presenta delle singolarità dette di Van Hove. In figura ( 4.5) è mostrata la densità degli stati $\rho(\nu)$ ottenuta attraverso la (4.25) e la (4.11) come somma dei due spettri normalizzati ad 1/2:

$$\rho(\nu) = \frac{1}{2}\rho_r(\nu) + \frac{1}{2}\rho_\varphi(\nu) \tag{4.26}$$

Le singolarità di Van Hove si hanno per i modi angolari in $\nu_-^0 = 13.6\,cm^{-1}$, per i modi radiali con $E = 0.74eV/\mathring{A}^2$ in $\nu_-^0 = 71.5\,cm^{-1}$ e $\nu_+^0 = 87.5\,cm^{-1}$ e per quelli con $E = 4eV/\mathring{A}^2$ in $\nu_-^0 = 73.8\,cm^{-1}$ e $\nu_+^0 = 135\,cm^{-1}$.

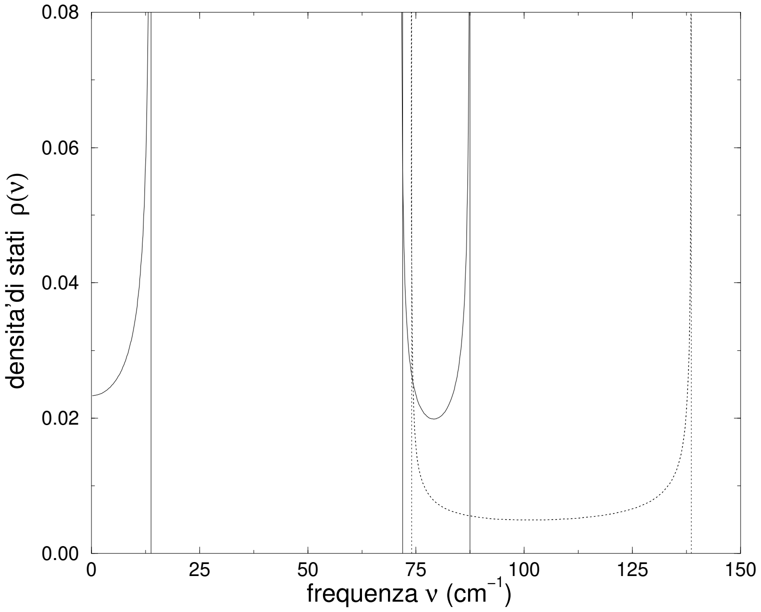


Figura 4.5: Densità di stati $\rho(\nu)$ come funzione della frequenza $\nu$ a temperatura zero. Da sinistra a destra: spettro dei modi acustici angolari, spettro dei modi ottici radiali per $D = 0.15eV$, $E = 0.74eV/\text{Å}$ (linea piena) and $D = 0.16eV$, $E = 4eV/\text{Å}$ (linea punteggiata).

### 4.3.5 Matrice Hessiana a temperatura finita

Dalle considerazioni fatte per il caso a temperatura nulla sull'effettivo disaccoppiamento del moto angolare e radiale la matrice $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}_m$ (4.7) sarà d'ora in poi considerata nulla. Quindi la matrice Hessiana (4.8) è composta da due blocchi diagonali di matrici $N \times N$ : la matrice radiale Hessiana $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}_r$ e la matrice angolare Hessiana $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}_\varphi$. Nel seguito la notazione $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}$ indicherà indifferentemente una di queste due matrici $N \times N$.
Poiché l'interazione è a primi vicini, la matrice Hessiana ha una struttura a banda diagonale:

$$(\mathcal{D}^{\mathcal{C}})_{kj} = \begin{cases} \frac{1}{2}d_0(r_j, r_{j-1}, \theta_j) + \frac{1}{2}d_0(r_j, r_{j+1}, -\theta_{j+1}) & \text{if} \quad k = j \\ -\frac{1}{2}d_1(r_j, r_{j-1}, \theta_j) & \text{if} \quad k = j-1 \\ -\frac{1}{2}d_1(r_{j+1}, r_j, \theta_{j+1}) & \text{if} \quad k = j+1 \\ 0 & \text{if} \quad |k-j| \geq 2 \end{cases} \quad . \tag{4.27}$$

Per la matrice Hessiana radiale $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}_r$ gli elementi $d_0$ e $d_1$ si scrivono :

$$\begin{aligned} d_0(r, r') &= \frac{1}{2}\frac{d^2 V_m}{dr^2}(r) + 2E \quad , \\ d_1(r, r') &= 2E \quad , \end{aligned} \tag{4.28}$$

Per semplicità abbiamo posto nell'espressione di $V_s$ (2.4), $e^{-b(r_j + r_{j-1} - 2R)} \simeq 1$ approssimazione valida nella fase di DNA B ed abbiamo posto $K_{yy} = 0$ visto che è di tre ordini di grandezza più piccolo delle altre costanti di forza nel moto radiale.
Mentre per la matrice Hessiana angolare $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}_\varphi$ gli elementi $d_0$ e $d_1$ si scrivono :

$$d_0(r, r', \theta) = d_1(r, r', \theta) = \frac{1}{R^2}\frac{d^2 V_b}{d\theta^2}(r, r', \theta) \tag{4.29}$$

dove il potenziale di scheletro $V_b$ è definito nella (2.6).

### 4.3.6 Le proprietà spettrali sono ottenute a partire dalla risolvente

Chiamiamo $\lambda^{\mathcal{C}}_e$ (rispettivamente $w^{\mathcal{C}}_{a,e}$) gli autovalori (rispettivamente le componenti degli autovettori associati normalizzati ad uno) della matrice Hessiana $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}$, con $a = 1, \ldots, N$. Molte proprietà spettrali di $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}$ possono essere ottenute dal calcolo della risolvente [Tho 95]

$$G^{\mathcal{C}}_{ab}(\lambda + i\epsilon) = \Big((\lambda + i\epsilon)\mathcal{I} - \mathcal{D}^{\mathcal{C}}\Big)^{-1}_{ab} = \sum_{e=1}^{N} \frac{w^{\mathcal{C}}_{a,e} w^{\mathcal{C}}_{b,e}}{\lambda - \lambda^{\mathcal{C}}_e + i\epsilon} \quad , \tag{4.30}$$

dove $\mathcal{I}$ denota l'operatore identità, $\epsilon$ e $\lambda$ sono variabili reali. L' espressione a destra si ottiene scrivendo la matrice Hessiana nella base dei suoi autovalori $\mathcal{D}^{\mathcal{C}} = \sum_e \lambda^{\mathcal{C}}_e \, |w^{\mathcal{C}}_e\rangle\langle w^{\mathcal{C}}_e|$.

### La risolvente e la densità degli stati

La densità degli autovalori si scrive

$$\rho^{\mathcal{C}}(\mu) = \frac{1}{N} \sum_{e=1}^{N} \delta(\mu - \lambda_e^{\mathcal{C}}) \tag{4.31}$$

dove $\mu$ è un numero reale. Inserendo nell'equazione seguente

$$\frac{1}{N} \,\mathrm{Tr}\, G^{\mathcal{C}}\,(\lambda + i\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_a G^{\mathcal{C}}_{aa}(\lambda + i\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^{N} \frac{1}{\lambda + i\epsilon - \lambda_a^{\mathcal{C}}} \tag{4.32}$$

la relazione (4.31) si passa dalla somma sull'indice dell'autovalore all'integrale sul valore da lui assunto con la misura d'integrazione data dalla densità di stati:

$$\frac{1}{N} \,\mathrm{Tr}\, G^{\mathcal{C}}\,(\lambda + i\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mu \, \frac{\rho^{\mathcal{C}}(\mu)}{\lambda + i\epsilon - \mu} \tag{4.33}$$

Dalla formula (spiegata nell'appendice (C.2))

$$lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{x + i\epsilon} = P.P. \left(\frac{1}{x}\right) - i\,\pi\,\delta(x) \tag{4.34}$$

(P.P. è una notazione per indicare che l'integrazione deve essere fatta prendendo la parte principale dell'integrale) si ottiene l'espressione della densità spettrale a partire dalla risolvente

$$\rho^{\mathcal{C}}(\lambda) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \to 0^+} \,\mathrm{Im}\, \left[\frac{1}{N} \sum_a G^{\mathcal{C}}_{aa}(\lambda + i\epsilon)\right] \quad . \tag{4.35}$$

### La funzione di autocorrelazione e lo spettro di potenza

L'altra quantità di interesse è la funzione di autocorrelazione di un autovettore (numerato con l'indice $e$) su una distanza $d$:

$$A_e^{\mathcal{C}}(d) = \sum_a w_{e,a}^{\mathcal{C}\,\dagger}\, w_{a+d,e}^{\mathcal{C}} \tag{4.36}$$

la trasformata di Fourier della funzione di correlazione è lo spettro di potenza:

$$\sum_d A_e^{\mathcal{C}}(d)\, e^{-iqd} = |\tilde{w}_e^{\mathcal{C}}(q)|^2 \tag{4.37}$$

La differenza tra un solido cristallino ed un materiale disordinato può essere illustrata in modo semplice nel caso continuo. Se gli autovettori sono onde piane: $w_{e,x} = e^{-iq_e x}/(\sqrt{\mathcal{N}})$ ($\mathcal{N}$ è la norma del vettore) la funzione di autocorrelazione è ancora un'onda piana con vettore d'onda $q_e$ e lo spettro di potenza è un picco di Dirac sul vettore d'onda $q_e$:

$$|\tilde{w}_e^{\mathcal{C}}(q)|^2 = \int \frac{dx}{2\pi}\, e^{iq_e x}\, e^{-iqx} = \delta\,(q - q_e). \tag{4.38}$$

Di conseguenza, poichè nella spettroscopia Raman il vettore d'onda $q$ è fissato dalla configurazione sperimentale, solo i modi con vettore d'onda $q_e = q$ sono osservabili e danno luogo ad una serie di linee discrete nello spettro di emissione. Se la funzione di autocorrelazione è invece un'onda piana inviluppata da un esponenziale che decade a zero su una lunghezza $\sigma$:

$$A_e^{\mathcal{C}}(d) = e^{-\sigma d + i q_e d} \tag{4.39}$$

gli autovettori hanno una lunghezza di coerenza finita $1/\sigma$ e lo spettro di potenza

$$|\tilde{w}_e^{\mathcal{C}}(q)|^2 = \int \frac{dx}{2\pi}\; e^{-\sigma|x| + i q_e x}\; e^{-iqx} = \frac{2\sigma}{\sigma^2 + (q-q_e)^2} \tag{4.40}$$

è una Lorenziana di larghezza $\sigma$ centrata sul vettore d'onda $q_e$, di conseguenza se si fissa $q$ non c'è regola di selezione su $q_e$.

### La risolvente e la funzione di autocorrelazione

Ritorniamo ora al caso discreto, riprendendo la definizione della risolvente (4.30),

$$G_{a,a+d}^{\mathcal{C}} = \sum_{e=1}^{N} \frac{w_{a,e}^{\mathcal{C}} w_{a+d,e}^{\mathcal{C}}}{\lambda - \lambda_e^{\mathcal{C}} + i\epsilon} \tag{4.41}$$

ed inserendo la densità degli stati (4.31) per sommare insieme i modi con lo stesso autovalore come abbiamo fatto in (4.33) si ottiene

$$\frac{1}{N}\sum_a G_{a,a+d}^{\mathcal{C}}(\lambda + i\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mu\; \frac{\rho^{\mathcal{C}}(\mu)}{\lambda + i\epsilon - \mu}\; \left[A_e^{\mathcal{C}}(d)\right]_\mu \tag{4.42}$$

dove $[\cdot]_\mu$ è la media della funzione di autocorrelazione su tutti gli autovettori compresi nell'intervallo di integrazione che assumono cioè un valore $\mu \leq \mu_e^{\mathcal{C}} \leq \mu + d\mu$. Utilizzando ancora la (4.34) si ottiene la relazione tra gli elementi fuori diagonale della risolvente e la funzione di autocorrelazione degli autovalori associati all'autovalore $\lambda$:

$$-\frac{1}{\pi}\lim_{\epsilon\to 0^+} \frac{1}{N}\sum_{a=1}^{N-d} \mathrm{Im}\; G_{a,a+d}^{\mathcal{C}}(\lambda + i\epsilon) = \rho^{\mathcal{C}}(\lambda)\; \left[A_e^{\mathcal{C}}(d)\right]_\lambda = \rho^{\mathcal{C}}(\lambda)\, A^{\mathcal{C}}(\lambda, d) \qquad . \tag{4.43}$$

### La risolvente e lo spettro di potenza

Equivalentemente lo spettro di potenza associato all'autovalore $\lambda$ si legge $|\tilde{w}^{\mathcal{C}}(\lambda, q)|^2$ ed è legato alla risolvente dalla

$$-\frac{1}{\pi}\lim_{\epsilon\to 0^+} \mathrm{Im}\frac{1}{N}\sum_{a,d=1}^{N} G_{a,a+d}^{\mathcal{C}}(\lambda + i\epsilon)\exp(-iq\, d) = \rho^{\mathcal{C}}(\lambda)\; |\tilde{w}^{\mathcal{C}}(\lambda, q)|^2. \tag{4.44}$$

**La media sulle configurazioni iniziali**

La media sulle configurazioni iniziali (indicata con $\ll \cdot \gg$) degli elementi diagonali della risolvente : $\ll G^{\mathcal{C}}_{aa} \gg$ permette di ricavare, a partire dalle formule (4.35,4.11) la densità degli stati $\rho(\nu)$ a temperatura finita. Inoltre tale media permette di ricavare a partire dalle (4.43,4.11) la funzione di autocorrelazione a distanza $d$ associata alla frequenza $\nu$ : $\ll \rho^{\mathcal{C}}(\nu)\ A^{\mathcal{C}}(\nu, d) \gg$ . Nel limite di grandi distanze $d$ otterremo l'andamento asintotico

$$\lim_{d\to\infty} \ll \rho^{\mathcal{C}}(\nu)\ A^{\mathcal{C}}(\nu, d) \gg = e^{-\sigma d + iqd} \tag{4.45}$$

da cui si ricaveranno delle pseudo relazioni di dispersione $\nu(q)$, esse indicano il centro della Lorentziana che rappresenta lo spettro di potenza $|\tilde{w}(\nu, q)|^2$ e la sua larghezza che fornisce la lunghezza di coerenza $1/\sigma$ dei modi istantanei a temperatura finita.

## 4.4 Formalismo matematico per i modi istantanei a temperatura finita

In questa sezione entriamo nei dettagli del calcolo: per calcolare la risolvente utilizziamo la teoria Gaussiana, introducendo il metodo delle repliche. La media di Gibbs sul disordine ci porta ad un integrale di trasferimento sullo spazio reale e sulle variabili gaussiane replicate, per risolvere il quale usiamo un metodo variazionale gaussiano. Infine diamo i dettagli sul metodo numerico per trovare le soluzioni.

### 4.4.1 Calcolo della risolvente

**Teoria Gaussiana**

Per calcolare l'elemento $ab$ dell'inverso di un operatore $\hat{B}^{-1}$, che nel caso della risolvente (4.30) si scrive:

$$(B^{-1})_{ab} \equiv G^{\mathcal{C}}_{ab}(\lambda + i\epsilon) = \Big((\lambda + i\epsilon)\mathcal{I} - \mathcal{D}^{\mathcal{C}}\Big)^{-1}_{ab} \tag{4.46}$$

usiamo la teoria guassiana, ovvero introduciamo delle variabili gaussiane $\{x_j\}$ e la corrispondente Hamiltoniana

$$H[\{x_j\}] = \frac{1}{2}\sum_{i,j} B_{i,j}\ x_i\ x_j \tag{4.47}$$

si dimostra che (vedi appendice C.3)

$$(B)^{-1}_{ab} = \langle x_a x_b \rangle \tag{4.48}$$

dove la media $\langle \cdot \rangle$ è fatta sulla funzione di partizione

$$\mathcal{Z} = \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i,j} e^{-\frac{1}{2}B_{ij}\ x_i\ x_j} dx_j \tag{4.49}$$

dunque si ottiene

$$G_{ab}^{\mathcal{C}}(\lambda + i\epsilon) = \frac{-i \int \prod_{j=1}^{N} dx_j \, (x_a \, x_b) \; \exp\left(\frac{i}{2}(\lambda + i\epsilon) \sum_{j=1}^{N} x_j^{\,2} - \frac{i}{2} \sum_{j,k=1}^{N} \mathcal{D}_{j,k}^{\mathcal{C}} \; x_j \, x_k\right)}{\int \prod_{j=1}^{N} dx_j \; \exp\left(\frac{i}{2}(\lambda + i\epsilon) \sum_{j=1}^{N} x_j^{\,2} - \frac{i}{2} \sum_{jk=1}^{N} \mathcal{D}_{jk}^{\mathcal{C}} \; x_j \, x_k\right).} \tag{4.50}$$

Entrambi i membri dell' equazione (4.48) sono stati moltiplicati per $-i$ in modo che, poichè $\epsilon$ è positivo, gli integrali Gaussiani della (4.50) siano ben definiti.

### L'introduzione delle repliche

Per fare la media sulle configurazioni iniziali (4.9) :

$$\begin{aligned} &\ll G_{ab}^{\mathcal{C}}(\lambda + i\epsilon) \gg = \qquad\qquad (4.51) \\ &\frac{1}{Z} \int_{r_{min}}^{\infty} r_1 dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi_1 \ldots \int_{r_{min}}^{\infty} r_N dr_N \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi_N \; G_{ab}^{\{r_j, \varphi_j\}}(\lambda + i\epsilon) \; \exp\left(-\beta V[\{r_j, \varphi_j\}]\right) \qquad . \end{aligned}$$

I fattori $\{r_j\}$ nel volume di integrazione vengono dall'integrazione sulle variabili cinetiche, vedi (3.13). Riscriviamo innanzitutto, introducendo su ogni sito $j$, $n$ repliche delle variabili gaussiane $\{x_j^{\alpha}\}$, $\alpha = 1, \ldots n$,

$$\begin{aligned} &\ll \frac{-i \int \prod_{j=1}^{N} dx_j (x_a \, x_b) \; \exp\left(\frac{i}{2}(\lambda + i\epsilon) \sum_{j=1}^{N} x_j^{\,2} - \frac{i}{2} \sum_{j,k=1}^{N} \mathcal{D}_{j,k}^{\mathcal{C}} \; x_j x_k\right)}{\int \prod_{j=1}^{N} dx_j \; \exp\left(\frac{i}{2}(\lambda + i\epsilon) \sum_{j=1}^{N} x_j^{\,2} - \frac{i}{2} \sum_{jk=1}^{N} \mathcal{D}_{jk}^{\mathcal{C}} \; x_j \, x_k\right)} \gg \\ &= \lim_{n \to 0} -i \ll \int \prod_{j=1}^{N} \prod_{\alpha=1}^{n} dx_j^{\alpha} x_a^1 x_b^1 \; \exp\left(\frac{i}{2}(\lambda + i\epsilon) \sum_{j=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{n} (x_j^{\alpha})^{\,2} - \frac{i}{2} \sum_{j,k=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{n} \mathcal{D}_{jk}^{\mathcal{C}} \; x_j^{\alpha} x_k^{\alpha}\right) \gg \\ &= \lim_{n \to 0} -\frac{i}{n} \ll \int \prod_{j=1}^{N} d\vec{x}_j (\vec{x}_a . \vec{x}_b) \; \exp\left(\frac{i}{2}(\lambda + i\epsilon) \sum_{j=1}^{N} \vec{x}_j^{\,2} - \frac{i}{2} \sum_{j,k=1}^{N} \mathcal{D}_{jk}^{\mathcal{C}} \; \vec{x}_j . \vec{x}_k\right) \gg \qquad (4.52) \end{aligned}$$

Nell'ultimo passaggio è stata usata la notazione vettoriale $\vec{x}_j = (x_j^1, \ldots, x_j^n)$ per i vettori $n$-dimensionali delle variabile gaussiane replicate su ogni sito $j$.

### La media sulle configurazioni iniziali

D'ora in poi indicheremo la media sulla distribuzione di Gibbs di una qualsiasi quantità nello stesso modo con cui si indica la corrispondente quantità dipendente dalla configurazione iniziale ma senza il $\mathcal{C}$ soprascritto. Allora ad esempio

$$G_{ab}(\lambda + i\epsilon) \equiv \ll G_{ab}^{\mathcal{C}}(\lambda + i\epsilon) \gg$$

Dal fatto che l'interazione è a primi vicini e dalle (4.27)

$$\sum_{j,k=1}^{N} \mathcal{D}_{jk}^{\mathcal{C}} \; x_j \, x_k = \sum_j \; \left\{\frac{1}{2} \, d_0(r_j, r_{j-1}, \theta_j) \; (x_j x_j + x_{j-1} x_{j-1}) - d_1(r_j, r_{j-1}, \theta_j) \; x_j x_{j-1}\right\} \tag{4.53}$$

Inserendo la (4.51) nella (4.52) otteniamo dunque l'espressione

$$G_{ab}(\lambda + i\epsilon) = \lim_{n\to 0} -\frac{i}{Z\,n} \int \prod_j dr_j\ r_j\ d\varphi_j\ d\vec{x}_j\ (\vec{x}_a.\vec{x}_b) \prod_j \exp\left(-\beta V(r_j, r_{j-1}, \theta_j)\right) \times$$
$$\exp\left(+\frac{i}{4}\ (\lambda + i\epsilon - d_0(r_j, r_{j-1}, \theta_j))\ (x_j x_j + x_{j-1}x_{j-1}) + \frac{i}{2} d_1(r_j, r_{j-1}, \theta_j)\ x_j x_{j-1}\right)$$

**La matrice di trasferimento**

La (4.54) introduce l'operatore di trasferimento $\hat{\mathcal{T}}$ che lega le variabili molecolari $r_j, \varphi_j$ cosi come le variabili replicate $\vec{x}_j$ alle stesse variabili al sito $j-1$. Dalla (4.54) le entrate di quest'operatore sono

$$\langle r, \varphi, \vec{x}|\mathcal{T}|r', \varphi', \vec{x}'\rangle = T(r, r', \theta)\ \exp\left(\frac{i}{4}(\lambda + i\epsilon - d_0(r, r', \theta))(\vec{x}^2 + \vec{x}'^2) + \frac{i}{2} d_1(r, r', \theta)\vec{x}.\vec{x}'\right) \quad . \tag{4.54}$$

$T(r, r', \theta)$ è l'operatore di trasferimento per il calcolo della funzione di partizione del modello a coppia di torsione nulla (3.17).

### 4.4.2 Espressione finale della densità degli stati e della funzione di autocorrelazione

Con il formalismo della matrice di trasferimento $G_{ab}(\lambda + i\epsilon)$ può essere calcolata a partire dalla conoscenza di tutti gli autovalori $\Lambda_\ell$ ($\Lambda_0 > \Lambda_1 \ldots$) e tutti gli autovettori normalizzati $\Psi_\ell(r, \varphi, \vec{x})$ dell'operatore di trasferimento $\mathcal{T}$. Chiamando $d$ la distanza assiale $|a-b|$ tra i siti $a$ e $b$ lungo la molecola la risolvente media (4.51) nel limite termodinamico si scrive

$$G_{a,a+d}(\lambda + i\epsilon)\rangle = \lim_{n\to 0} -i \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{\Lambda_\ell}{\Lambda_0}\right)^d \left[\int d\vec{x}\ dr\ d\varphi\ x^1\ \Psi_0^*(r, \varphi, \vec{x})\ \Psi_\ell(r, \varphi, \vec{x})\right]^2 \tag{4.55}$$

Gli elementi diagonali della risolvente media $G_{aa}$ e quindi la densità media degli stati sono ottenuti dalla (4.55) per $d = 0$ (vedi B.11),

$$\frac{1}{N} \sum_a G_{a,a}(\lambda + i\epsilon) = \lim_{n\to 0} -i \left[\int d\vec{x}\ dr\ d\varphi |\Psi_0(r, \varphi, \vec{x})|^2 (x^1)^2\right] \tag{4.56}$$

Dalla (4.35) si ottiene infine la densità di stati

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon\to 0^+, n\to 0} \mathrm{Re} \left[\int d\vec{x}\ dr\ d\varphi |\Psi_0(r, \varphi, \vec{x})|^2 (x^1)^2\right] \tag{4.57}$$

L'altro limite della (4.55) che può essere facilmente calcolato è un valore sufficientemente grande di $d$ perché la (4.55) sia dominata dal contributo $\ell = 1$. Si ottiene cosìla funzione di autocorrelazione degli autovettori a grande distanza $d$.

Il rapporto $\tau = \Lambda_1/\Lambda_0$ il cui modulo per definizione è minore o uguale ad uno può essere scritto come

$$\tau = \exp\left(-\sigma + i\ q\right) \qquad , \tag{4.58}$$

con $\sigma \geq 0$. Quindi , a grandi distanze $d$, la risolvente media scala come

$$G_{ab}(\lambda + i\epsilon) \sim \exp(-\sigma\ d + i\ q\ d) \qquad , \tag{4.59}$$

I valori di $\sigma$ e $q$ che si ottengono nella espressione (4.59) non sono esattamente pari a $\ll \sigma^{\mathcal{C}} \gg$ e $\ll q^{\mathcal{C}} \gg$ per calcolare questi ultimi avremmo dovuto fare il logaritmo di $G^{\mathcal{C}}_{ab}(\lambda + i\epsilon)$ prima di mediare sulla distribuzione delle configurazioni iniziali:

$$\lim_{d\to\infty} \ll \ln G^{\mathcal{C}}_{ab}(\lambda + i\epsilon) \gg \sim - \ll \sigma^{\mathcal{C}} \gg + i \ll q^{\mathcal{C}} \gg \tag{4.60}$$

Effettuando nella (4.59) prima la media e poi il logaritmo abbiamo fatto quella che è chiamata, nello studio dei sistemi disordinati, un'approssimazione annealed. Poichè nel valor medio dell'esponenziale della funzione, per $d$ grandi, valori piccoli di $\sigma$ contribuiscono maggiormente che nel valor medio della funzione si ha $\ll \sigma^{\mathcal{C}} \gg\ > \sigma$. Dal confronto con le simulazioni fatto nel lavoro [Mon 99] risulta che l'approssimazione, in quel caso, è molto buona. Di conseguenza abbiamo un limite inferiore che è una buona approssimazione dell'inverso della lunghezza di coerenza $\ll \sigma^{\mathcal{C}} \gg\ > \sigma$ associata al livello $\lambda$ , e $q$ ci dà un'indicazione del tipico vettore d'onda associato a quest'ultimo.

### 4.4.3 L'approccio variazionale Gaussiano

La diagonalizzazione della matrice di trasferimento (4.54) e la continuazione analitica $n \to 0$ è stata fatta seguendo l' approccio variazionale Gaussiano introdotto in [Bir 99] e già utilizzato in [Mon 99]. La formula di Rayleigh-Ritz per l'autovalore più grande $\Lambda_0$ di una matrice $\mathcal{T}$ a valori reali si scrive

$$\Lambda_0 = \max_{\Psi\neq 0} \frac{\langle\Psi|\mathcal{T}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \equiv \max_{\Psi\neq 0} \mathcal{R}(\Psi) \tag{4.61}$$

è può essere verificata scrivendo il vettore $|\Psi\rangle$ nella base degli autovettori $|\Psi_l\rangle$ dell'operatore $\mathcal{T}$ (come mostrato nella (B.21)). Se si restringe l'insieme di funzioni di prova ad una famiglia variazionale $|\Psi\rangle = |\Psi^g(Q)\rangle$, parametrizzata dalla variabile aggiustabile $Q$ si ottiene un limite inferiore $\Lambda^g_0$ a $\Lambda_0$

$$\Lambda_0 \geq \Lambda^g_0 \equiv \max_Q \mathcal{R}(\Psi^g(Q)) \tag{4.62}$$

Il parametro ottimale $Q_{opt}$ è quello che massimizza $\mathcal{R}(\Psi^g(Q))$ ed è dunque soluzione di

$$\left.\frac{d\mathcal{R}(\Psi^g_0(Q))}{dQ}\right|_{Q=Q_{opt}} = 0 \qquad . \tag{4.63}$$

La famiglia variazionale sulla quale ci restringiamo è la famiglia Gaussiana:

$$\Psi_0^g(r,\varphi,\vec{x}) = \psi_0(r)\ \exp\left(\frac{i}{4}\, Q(r)\, \vec{x}^2\right) \qquad , \tag{4.64}$$

dove $\psi_0(r)$è la funzione d'onda con autovalore massimo della matrice di trasferimento della funzione di partizione $T$ a coppia nulla (3.21). Questa scelta assicura che si ritrovi l'autovalore corretto $\lambda_0$ quando il numero di repliche $n$ è strettamente uguale a zero: $\Lambda_0(n) = \lambda_0 + O(n)$. La dipendenza in $\vec{x}$ della autofunzione di prova (4.64) deriva dal fatto che l'esponenziale della matrice di trasferimento, a patto di non considerare l'accoppiamento con le variabili $r, r', \theta$, è una forma quadratica nelle varibili $\vec{x}$. L'esponenziale di una forma quadratica è diagonalizzato da una Gaussiana, così come nel caso dell'oscillatore armonico, o, per variabili continue, della matrice di trasferimento di una catena unidimensionale di spin sferici interagenti [Par 88]. Inoltre, questo Ansatz permette un calcolo esatto dell'integrale $n$-dimensionale sulle $\vec{x}$ e una facile continuazione del risultato su valori reali di $n$ per il limite $n \to 0$. La funzione d'onda (4.64) non dipende da $\varphi$, così come nel caso delle autofunzioni dell'operatore di trasferimento $T$ in cui le funzioni d'onda hanno una dipendenza angolare in $e^{ik\varphi}$, ma le condizioni libere sull'ultimo angolo fissano $k = 0$ (3.24). Ci aspettiamo dunque che la non dipendenza delle funzioni d'onda di prova da $\varphi$ dia risultati quantitativamente buoni anche per $n > 0$.

### 4.4.4 Le equazioni autoconsistenti per Q

L'equazione di estremizzazione per la famiglia variazionale Gaussiana (4.64) è

$$d\,\mathcal{R}(\Psi_0^g) = \frac{1}{\langle\Psi_0^g|\Psi_0^g\rangle}\, d\,\langle\Psi_0^g|\mathcal{T}|\Psi_0^g\rangle - \frac{\langle\Psi_0^g|\mathcal{T}|\Psi_0^g\rangle}{\langle\Psi_0^g|\Psi_0^g\rangle^2} d\,\langle\Psi_0^g|\Psi_0^g\rangle \tag{4.65}$$

Dove la variazione $d\mathcal{R}(\Psi_0^g)$ deve essere fatta rispetto a $\psi_0(r)$ e $Q(r)$. Il numeratore di $\mathcal{R}$ si scrive, inserendo l'operatore di trasferimento dato dalla (4.54)

$$\begin{aligned}
\langle\Psi_0^g|\mathcal{T}|\Psi_0^g\rangle &= C\int dr\,dr'\,d\theta\,d\vec{x}\,d\vec{x}'\,T(r,r',\theta)\,\psi_0(r)\,\psi_0(r')\ \exp\left[-\frac{1}{2}\,(\vec{x}\ \ \vec{x}')\ \mathcal{M}\ \begin{pmatrix}\vec{x}\\ \vec{x}'\end{pmatrix}\right] \\
&= C\int dr\,dr'\,d\theta\,T(r,r',\theta)\,\psi_0(r)\,\psi_0(r')\,(2\pi)^n\ (\det M)^{-n/2} \qquad (4.66)\\
&= C\,\lambda_0 - C\,\frac{n}{2}\int dr\,dr'\,d\theta\,T(r,r',\theta)\,\psi_0(r)\,\psi_0(r')\ \ln\ \det M + \ O(n^2)
\end{aligned} \tag{4.67}$$

dove

$$\mathcal{M} = -\frac{i}{2}\begin{pmatrix} Q(r)+\lambda+i\epsilon-d_0(r,r',\theta) & d_1(r,r',\theta) \\ d_1(r,r',\theta) & Q(r')+\lambda+i\epsilon-d_0(r,r',\theta)\end{pmatrix} \qquad . \tag{4.68}$$

e $C = \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi$ è un fattore infinito, che può essere reso finito limitando la variabilità dell'angolo $\varphi$, questa rinormalizzazione è tuttavia irrilevante perchè lo stesso fattore compare a denominatore di $\mathcal{R}$. Il denominatore di $\mathcal{R}$ si scrive

$$
\begin{aligned}
\langle \Psi_0^g | \Psi_0^g \rangle &= C \int dr\, d\vec{x}\, \psi_0(r)^2\, e^{\frac{i}{2}\, Q(r)\, \vec{x}^2} = \qquad (4.69)\\
&= C \int dr\, \psi_0(r)^2 \left( \frac{2\pi}{iQ(r)} \right)^{n/2} = C - C\frac{n}{2} \int dr\, \psi_0(r)^2\, \ln Q(r) \quad + O(n^2)
\end{aligned}
$$

Nota che abbiamo definito i prodotti scalari senza i complessi coniugati:

$$
\langle \Psi_0^g | \Psi_0^g \rangle = \int dr d\varphi\, d\vec{x}\, (\Psi_0^g(r, \varphi, \vec{x}))^2 \qquad (4.70)
$$

Questo deriva dal fatto che la matrice $\mathcal{M}$ è simmetrica ma non Hermitiana.

L'estremizzazione di $\mathcal{R}$ rispetto alla funzione d'onda $\psi_0(r)$; $d_{\psi_0(r)}\mathcal{R}(\Psi_0^g)$ fornisce correttamente l'equazione agli autovalori dell'operatore di trasferimento $T$ per il calcolo della funzione di partizione del modello:

$$
2C \int dr'\, T_0^{\Gamma=0}(r, r')\, \psi_0(r') = 2\, C\, \lambda_0\, \psi_0(r) \qquad (4.71)
$$

Mentre l'estremizzazione della funzione d'onda rispetto alla funzione $Q(r)$ fornisce le equazioni di autoconsistenza per essa :

$$
\begin{aligned}
&\frac{\lambda_0\, \psi_0(r)}{2\, Q(r)} = \qquad (4.72)\\
&\int_{r_{min}}^{\infty} dr' \int_0^{\pi} d\theta\, \frac{T(r, r', \theta)\, \psi_0(r')\, (Q(r') + \lambda + i\epsilon - d_0(r', r, -\theta))}{(Q(r) + \lambda + i\epsilon - d_0(r, r', \theta))(Q(r') + \lambda + i\epsilon - d_0(r', r, -\theta)) - d_1(r, r', \theta)^2}\, .
\end{aligned}
$$

dove per la derivata funzionale del numeratore rispetto a $Q(r)$ abbiamo usato

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial \ln det\mathcal{M}}{\partial Q(z)} = \frac{\partial \ln det\mathcal{M}}{\partial \mathcal{M}_{ij}}\, \frac{\partial \mathcal{M}_{ij}}{\partial Q(z)}\\
= \quad & -\frac{i}{2} \frac{\partial \ln det\mathcal{M}}{\partial \mathcal{M}_{11}} \delta(r - z) + \frac{i}{2} \frac{\partial \ln det\mathcal{M}}{\partial \mathcal{M}_{22}} \delta(r' - z) = (\mathcal{M})^{-1}_{11} \delta(r - z) + (\mathcal{M})^{-1}_{22} \delta(r' - z)
\end{aligned}
$$

$$
\frac{\partial \ln det\mathcal{M}}{\partial \mathcal{M}_{ab}} = \langle \vec{x}_a \vec{x}_b \rangle = (M^{-1})_{ab}
$$

deriva direttamente dalla (4.48), vedi appendice C.3.

### Equazione di autoconsistenza per la matrice Hessiana radiale

Per la matrice Hessiana radiale, le derivate seconde $d_0$ e $d_1$ sono date in (4.28) e non dipendono dal twist $\theta$ tra le coppie di basi adiacenti. Inserendo la (4.28) nella equazione di estremizzazione (4.73) per $Q(r)$ ed usando la matrice di trasferimento radiale effettiva $T_0$ (3.21), otteniamo

$$
\frac{\lambda_0\, \psi_0(r)}{2\, Q(r)} = \int_{r_{min}}^{\infty} dr'\, \frac{T_0(r, r')\, \psi_0(r')\, (Q(r') + \lambda + i\epsilon - \frac{1}{2} V_m''(r') - 2E)}{(Q(r) + \lambda + i\epsilon - \frac{1}{2} V_m''(r) - 2E)(Q(r') + \lambda + i\epsilon - \frac{1}{2} V_m''(r') - 2E) - 4E^2}\, . \qquad (4.73)
$$

**Equazione di autoconsistenza per i la matrice Hessiana angolare**

Gli elementi $d_0, d_1$ della matrice Hessiana angolare $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}_{\varphi}$ dipendono dall'angolo $\theta$ e dai valori dei raggi delle coppie di basi adiacenti. L'equazione di punto di sella per $Q(r)$ è dunque la (4.73) senza alcuna semplificazione, con l'integrazione sia nelle variabili angolari che in quelle radiali:

$$\frac{\lambda_0\ \psi_0(r)}{2\,Q(r)} = \int_{r_{min}}^{\infty} dr' \int_0^{\pi} d\theta\ \times \tag{4.74}$$
$$\frac{T(r,r',\theta)\,\psi_0(r')\,(Q(r')+\lambda+i\epsilon-d_0(r',r,-\theta))}{\left(Q(r)+\lambda+i\epsilon-\frac{1}{R^2}\frac{\partial^2 V_b}{\partial\theta^2}(r,r',\theta)\right)\left(Q(r')+\lambda+i\epsilon-\frac{\partial^2 V_b}{\partial\theta^2}(r,r',\theta)\right)-\left(\frac{1}{R^2}\frac{\partial^2 V_b}{\partial\theta^2}(r,r',\theta)\right)^2}.$$

## 4.4.5 La densità dei modi

Poichè

$$\lim_{n\to 0}\int d\vec{x}\,(x^1)^2 e^{\frac{i}{2}Q(r)\vec{x}^2} = \frac{i}{Q(r)} \tag{4.75}$$

la soluzione della equazione di sopra dà accesso dalla (4.57) alla stima variazionale della densità dei modi:

$$\rho^g(\lambda) = -\frac{1}{\pi}\int_{r_{min}}^{\infty} dr\ \psi_0(r)^2\ \mathrm{Im}\left(\frac{1}{Q(r)}\right) \qquad . \tag{4.76}$$

Anche qui c'è un fattore $C$ che si cancella perchè è sia a numeratore che a denominatore; quest'ultimo nella formula (4.57) è nascosto nella normalizzazione della funzione d'onda $\Psi_0\,(r,\varphi,\vec{x})$.

## 4.4.6 L'andamento asintotico della funzione di autocorrelazione

Si può continuare ad usare la stessa procedura per calcolare gli autovalori $\Lambda_\ell$ degli stati eccitati di $\mathcal{T}$. La funzione variazionale degli stati eccitati, è supposta, analogamente al caso dell'oscillatore armonico o della matrice di trasferimento della catena di spin sferici ad 1D [Par 88], essere del tipo

$$\Psi^g_\ell(r,\varphi,\vec{x}) = \Psi^g_0(r,\varphi,\vec{x})\ P^g_\ell(x^1,x^2,\ldots,x^n) \qquad , \tag{4.77}$$

dove $P^g_\ell$ è un polinomio nelle $n$ variabili di grado totale $\ell$. Per ottenere il comportamento asintotico della risolvente (4.59), abbiamo bisogno di calcolare solo il primo stato eccitato $\ell = 1$, il cui corrispondente polinomio variazionale è semplicemente

$$P^g_1(\vec{x}) = x^1. \tag{4.78}$$

Usando questo Ansatz $\Lambda^g_1$ è calcolato dalla (4.61). Il denominatore $\mathcal{R}[\Psi^g_1]$ è in questo caso

$$\begin{aligned}\langle\Psi^g_1|\Psi^g_1\rangle &= \int_{r_{min}}^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi \int d\vec{x}\ \psi_0(r)^2\ x_1^2\ \exp\left(\frac{i}{2}Q(r)\ \vec{x}^2\right)\\ &= i\,C\int_{r_{min}}^{\infty} dr\ \psi_0(r)^2\ Q(r)^{-1} \qquad , \end{aligned}\tag{4.79}$$

mentre il denominatore di (4.61) risulta

$$\begin{aligned}\langle \Psi_1^g | \mathcal{T} | \Psi_1^g \rangle &= \int_{r_{min}}^{\infty} dr dr' \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi \, d\varphi' \, T(r,r',\varphi-\varphi') \, \psi_0(r) \, \psi_0(r') \times \\ &\quad \int d\vec{x} \, d\vec{x}' \, x_1 \, x_1' \, \exp - \left[ \frac{1}{2} (\vec{x} \;\; \vec{x}') \, \mathcal{M} \left( \begin{array}{c} \vec{x} \\ \vec{x}' \end{array} \right) \right] \\ &= C \int_{r_{min}}^{\infty} dr dr' \int_0^{\pi} d\theta \, T(r,r',\theta) \, \psi_0(r) \, \psi_0(r') \left( \mathcal{M}^{-1} \right)_{12} (r,r',\theta) \qquad , \end{aligned} \tag{4.80}$$

Nell'ultimo passaggio si è utilizzata la (4.48). Quando il numero di repliche $n$ tende a zero, $\Lambda_0^g \to \lambda_0$ ed il rapporto $\tau = \Lambda_1/\Lambda_0$ di (4.58) si scrive dunque

$$\begin{aligned}\tau^g = \frac{\Lambda_1^g}{\Lambda_0^g} &= -2 \int_{r_{min}}^{\infty} dr dr' \int_0^{\pi} d\theta \;\times \\ &\quad \frac{T(r,r',\theta) \, \psi_0(r) \, \psi_0(r') \, d_1(r,r',\theta)}{(Q(r)+\lambda+i\epsilon-d_0(r,r',\theta))(Q(r')+\lambda+i\epsilon-d_0(r',r,-\theta))-d_1(r,r',\theta)^2} \\ &\quad \times \left\{ \lambda_0 \int_{r_{min}}^{\infty} dr \, \psi_0(r)^2 Q(r)^{-1} \right\}^{-1} . \end{aligned} \tag{4.81}$$

**Andamento asintotico della funzione di correlazione per i modi radiali**

Il rapporto (4.81) dei primi due autovalori di $\mathcal{T}$ per i modi radiali è dato da

$$\begin{aligned}\tau^g = -4E &\left\{ \int_{r_{min}}^{\infty} dr dr' \frac{T_0(r,r') \, \psi_0(r) \, \psi_0(r')}{(Q(r)+\lambda+i\epsilon-\frac{1}{2}V_m''(r)-2E)(Q(r')+\lambda+i\epsilon-\frac{1}{2}V_m''(r')-2E)-4E^2} \right\} \\ \times &\left\{ \lambda_0 \int_{r_{min}}^{\infty} dr \, \psi_0(r)^2 Q(r)^{-1} \right\}^{-1} \qquad . \end{aligned} \tag{4.82}$$

**Andamento asintotico della funzione di correlazione per i modi angolari**

Mentre il rapporto (4.81) dei primi due autovalori di $\mathcal{T}$ per i modi angolari è dato da

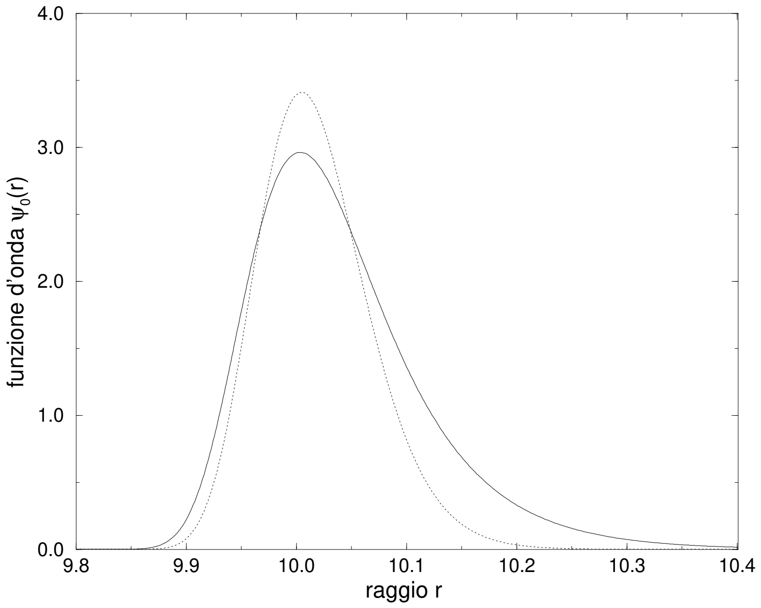


Figura 4.6: Funzione d'onda dello stato fondamentale $\psi_0(r)$ a temperatura $T = 27^oC$ per due scelte dei parametri energetici: $D = 0.16\,eV,\ E = 4\,eV/\text{Å}^2$ (linea piena) e $D = 0.15\,eV,\ E = 0.74\,eV/\text{Å}^2$ (linea punteggiata).

$$\tau^g = -\int_{r_{min}}^{\infty} dr dr' \int_0^{\pi} d\theta T(r,r',\theta)\ \psi_0(r)\ \psi_0(r') \times$$
$$\frac{\frac{\partial^2 V_b}{\partial\theta}(r,r',\theta)}{(Q(r)+\lambda+i\epsilon-\frac{\partial^2 V_b}{\partial\theta}(r,r',\theta))(Q(r')+\lambda+i\epsilon-\frac{\partial^2 V_b}{\partial\theta}(r,r',\theta))-\frac{\partial^2 V_b}{\partial\theta}(r,r',\theta))^2}$$
$$\times\left\{\lambda_0\int_{r_{min}}^{\infty} dr\ \psi_0(r)^2 Q(r)^{-1}\right\}^{-1} \quad . \tag{4.83}$$

## 4.4.7 Metodo numerico per la soluzione delle equazioni di autoconsistenza

Dapprima si calcola numericamente la funzione d'onda dello stato fondamentale $\psi_0(r)$ (fig 4.6) di $T_0$ (3.21) a $T = 27^0C$ ed il corrispondente autovalore massimo $\lambda_0$, con il metodo di Kellog, come è stato mostrato in sezione 3.3.3. Nelle varabili radiali l'intervallo di integrazione $[r_{min}; r_{max}]$ necessario è $r_{min} = 9.8$ Å e $r_{max} = 10.7$ Å perchè sappiamo che la funzione d'onda dello stato fondamentale a questa temperatura è confinata in questo intervallo (vedi fig 4.6); esso è discretizzato in una serie di $n_r$ punti $r_\alpha$, $\alpha = 1,\ldots,n_r$ Nelle variabili angolari l' intervallo di integrazione $[0,\pi]$ è discretizzato in una serie di $n_\varphi$ punti $\theta_\alpha$, $\alpha = 1,\ldots,n_\varphi$.
Le equazioni di autoconsistanza per $Q(r)$ (4.73),(4.75) possono essere risolte iterativamente.

Come abbiamo verificato nel limite di temperatura nulla, in cui conosciamo esattamente le soluzioni, la convergenza è migliore iterando le equazioni per $1/Q(r)$ piuttosto che per $Q(r)$ stesso. Il processo d'iterazione viene bloccato quando la differenza tra le $1/Q(r_\alpha)$ e le loro immagini attraverso l'iterazione diviene più piccola di $10^{-7}$ per tutte le $1 \leq \alpha \leq n_r$. Delle difficoltà numeriche che derivano dalla discretizzazione degli integrali possono essere aggirate scegliendo un valore di $\epsilon$ finito anche se piccolo. Analizziamo a titolo di esempio i modi radiali nel caso semplice $E = 0$. La soluzione esatta dell'equazione (4.73) è

$$Q(r) = \lambda + i\epsilon - \frac{1}{2}V''_m(r). \tag{4.84}$$

Corrispondentemente la densità di stati è

$$\begin{aligned} \rho(\lambda) &= \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\pi} \int_{r_{min}}^{r_{max}} dr\ \psi_0(r)^2\ \mathrm{Im}\, \frac{1}{\lambda - \frac{1}{2}V''_m(r) + i\epsilon} = \\ & \frac{1}{\pi} \int_{r_{min}}^{r_{max}} dr\ \psi_0(r)^2\ \delta\left(\lambda - \frac{1}{2}V''_m(r)\right) = 2\, \frac{\psi_0(r(\lambda))^2}{|V'''_m(r(\lambda)|} \end{aligned} \tag{4.85}$$

Nel penultimo passaggio è stata utilizzata la (4.34). Quindi gli autovalori $\lambda$ ed i valori dei raggi $r$ sono in semplice corrispondenza : ad ogni autovalore permesso $\lambda$ è associato uno o più valori del raggo $r(\lambda)$ tali che $\lambda = \frac{1}{2}V''_m(r(\lambda))$. L'integrale (4.85)

$$\rho(\lambda) = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\pi} \int_{r_{min}}^{r_{max}} dr \frac{\psi_0(r)^2\ \epsilon}{(\lambda - \frac{1}{2}V''_m(r))^2 + \epsilon^2} \quad . \tag{4.86}$$

viene discretizzato nel modo seguente

$$\rho(\lambda) = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\pi} \sum_{\alpha=1}^{n_r} \frac{\psi_0(r_\alpha)^2\ \epsilon}{(\lambda - \frac{1}{2}V''_m(r_\alpha))^2 + \epsilon^2} \qquad . \tag{4.87}$$

Consideriamo l'autovalore $\lambda_\gamma$ che corrisponde al raggio $r_\gamma$ per un arbitrario valore intero $\gamma$. Il contributo dominante $O(1/\epsilon)$ alla densità $\rho(\lambda_\gamma)$ in (4.87) viene da $\alpha$ nell'intervallo $\gamma - \Delta \leq \alpha \leq \gamma + \Delta$ con $\Delta \simeq 2\, n_r\, \epsilon / V'''(r_\gamma)$. Infatti sviluppando la (4.87) per valori di $\alpha = \gamma + m$ dove $m$ è un intero piccolo si ha

$$V''_m(r_{\gamma+m}) \simeq V''_m(r_\gamma) + \frac{m}{n_r} V'''_m(r_\gamma) \tag{4.88}$$

mentre

$$\psi_0^2(r_\alpha) \simeq \psi_0(r_\gamma)^2 + m\, w_\gamma \tag{4.89}$$

dove $w_\gamma = 2\psi_0(r_\gamma)\psi_0'(r_\gamma)/n_r$ si ottiene dunque

$$\rho(\lambda_\gamma) \simeq \frac{1}{\pi} \sum_m \frac{(\ \psi_0(r_\gamma)^2 + m\, w_\gamma)\ \epsilon}{\left(\frac{m}{2\, n_r} V'''_m(r_\gamma)\right)^2 + \epsilon^2} \propto \frac{1}{\pi\epsilon} \sum_{|m|} \frac{\psi_0^2(r_\gamma)}{m^2 + \left(\frac{2\, \epsilon\, n_r}{V'''_m(r_\gamma)}\right)^2} \tag{4.90}$$

Il contributo dominante di questa somma è per i valori $|m| \leq 2\epsilon\, n_r / V'''_m(r_\gamma) \equiv \Delta$.
I problemi numerici derivano quando $\Delta$ è prossimo ad uno. Quando $\lambda$ scandisce l'intervallo

$[\lambda_\gamma, \lambda_{\gamma+1}]$, l'indice del solo termine che contribuisce (per $\Delta = 1$) a $\rho(\lambda)$ salta da $\alpha = \gamma$ a $\alpha = \gamma + 1$ ad un valore intermedio di $\lambda = \lambda_i$. In corrispondenza $\rho(\lambda)$ è massima in $\lambda = \frac{1}{2}V''_m(r_\gamma)$ poi decresce, aumentando la differenza $\lambda - \frac{1}{2}V''_m(r_\gamma)$ a denominatore della (4.87); per $\lambda_i$ raggiunge un minimo locale e poi cresce nuovamente, diminuendo la differenza $\lambda - \frac{1}{2}V''_m(r_{\gamma+1})$, fino a raggiunggere un secondo massimo per $\lambda\frac{1}{2}V''_m(r_{\gamma+1})$. Queste fluttuazioni locali sono dunque degli artefatti della procedura di discretizzazione e devono essere rimossi mantenendo $\Delta \gg 1$, cioè $\epsilon\ n_r/V'''_m(r_\gamma) \gg 1$. Problemi di integrazione numerica derivano soprattutto dalla barriera del potenziale di Morse per $r < R$, dove $V'''_m$ è grande, questo corrisponde, dalla (4.86), alla zona di alte frequenza nello spettro. In figura 4.14 si possono osservare le oscillazioni sulla coda dello speto. L' aumento di $\epsilon$ è numericamente meno costoso rispetto a quello di $n_r$, però bisogna mantenerlo sufficientemente piccolo, in modo che i risultati non siano alterati da un valore di $\epsilon$ significativamente diverso da zero, rispettando quindi il limite teorico $\epsilon \to 0$. Valori dei parametri utilizzati tipicamente per il calcolo dello spettro radiale sono $\epsilon = 0.02$, $n_\varphi = 300$, $n_r = 4000$, che danno uno spettro $\rho(\nu)$ normalizzato all'unità con un piccolo errore $\simeq \epsilon$.

Per calcolare lo spettro di torsione, l'integrale sulle variabili angolari non può essere fatto una sola volta e memorizzato nella matrice $Y_0(r, r')$ (3.21,3.29), come avviene nello spettro radiale, ma, a ciascuna iterazione della equazione di autoconsistenza per $Q(r)$ (4.73) si deve fare un integrale doppio, dunque l'algoritmo è più lento. Problemi di integrazione numerica derivano soprattutto dalla divergenza del potenziale $V_b$ che si ha se la condizione

$$\cos\theta > \frac{r^2 + r'^2 - L^2}{2\ r\ r'} \tag{4.91}$$

non è verificata. In figura 4.17 si possono osservare delle piccole oscillazioni sulla coda dello spettro. Valori tipici dei parametri utilizzati per il calcolo dello spettro torsionale e per $9.8 < r < 10.7$ sono $n_r = 200$, $n_\varphi = 900, \epsilon = 0.02$. Come discuteremo più avanti (4.96) abbiamo verificato che lo spettro torsionale non dipende dalle fluttuazioni radiali intorno al valore $r = R = 10\,$Å, quindi il calcolo numerico di esso può, a posteriori, essere largamente semplificato ponendo $r = r' = R$ e facendo solo l'integrazione sull'angolo.

### 4.4.8 Andamenti della funzione $Q^{-1}(r)$

In questa sottosezione mostriamo gli andamenti della funzione $Q^{-1}(r)$ che si ottengono dalla soluzione delle equazioni di autoconsistenza (4.73, 4.75) per i modi radiali e angolari rispettivamente.

#### $Q^{-1}(r)$ per i modi radiali

L'andamento di $Q^{-1}(r)$ può essere dedotto analiticamente nel caso semplice $E = 0$, infatti in questo caso l'equazione (4.73) dà semplicemente, come abbiamo visto nella (4.85)

$$\mathrm{Im}\ (1/Q(r)) \ = \ \delta\left(\lambda - \frac{1}{2}V''_m(r)\right) = \frac{2}{|V'''m(r)|}\delta\ (r - r(\lambda)) \tag{4.92}$$

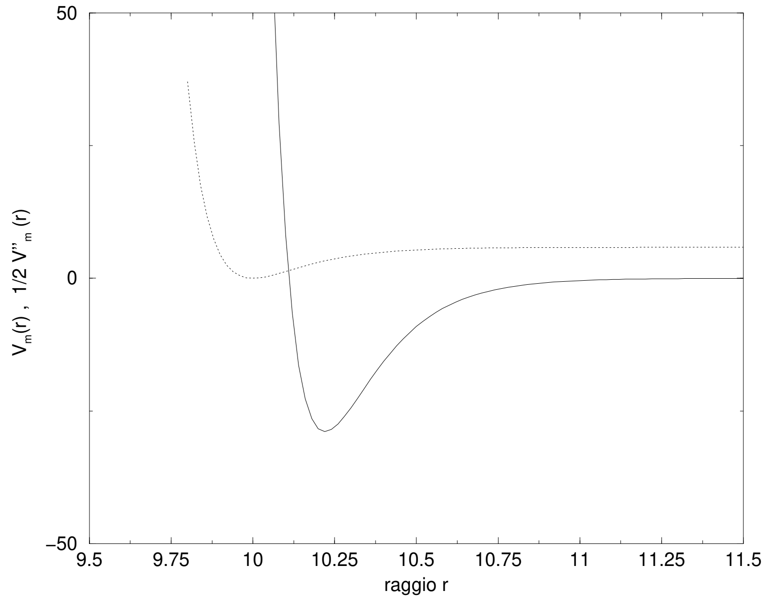


Figura 4.7: Potenziale di Morse $V_m(r)$ (linea tratteggiata), e la sua derivata seconda divisa per due $\frac{1}{2}V''_m(r)$ (linea piena). I valori dei parametri utilizzati sono $D = 0.15\,eV$ e $a = 6.29\,\text{Å}^{-1}$.

$$\text{Re}\,(1/Q(r)) \;=\; \frac{1}{\lambda - \frac{1}{2}V''_m(r)} \tag{4.93}$$

In figura 4.7 è mostrato l'andamento del potenziale di Morse e della sua derivata seconda per facilitare l'analisi della funzione $Q^{-1}(r)$. I valori di $\lambda$ scandiscono l'ordinata $\frac{1}{2}V''_m(r)$. I valori di $\lambda$ negativi che si hanno per $r(\lambda) > 10.1$ Å corrispondono a frequenze immaginarie ($\nu = \sqrt{\frac{\lambda}{m}}/2\pi$), cioè a modi instabili che non oscillano intorno ad una posizione iniziale, ma che si allontanano esponenzialmente da essa. Per i modi stabili, ovvero per $\lambda$ positivi ed $r < 10.1$Å ad ogni valore di $\lambda$ è associato un valore di $r$. Come mostrato in figura 4.8, il calcolo numerico dell'equazione (4.73) per il valore molto piccolo $E = 10^{-3}eV/\text{Å}^2$ ed ad una frequenza $\nu = 90\,cm^{-1}$, scelta a caso nella parte centrale dello spettro radiale, fornisce come si ricava dalla (4.93), $r(\lambda) = 9.9$Å. La parte reale della funzione $1/Q(r)$ ha l'andamento (4.93).
Gli andamenti che si ottengono per $E = 0.74\,eV$, $\nu = 70\,cm^{-1}$ in figura 4.9 sono simili a quelli appena analizzati nel caso semplice $E = 0$. Im $Q(r)^{-1}$ (4.73) non è più un picco di Dirac, ma è significativamente diverso da zero sull'intervallo radiale $9.95\text{Å} < r < 10.1\text{Å}$ più piccolo dell'intervallo ($9.85\text{Å} < r < 10.4\text{Å}$) (vedi fig 4.6) su cui la funzione d'onda $\psi_0(r)$ è non nulla. In generale, infatti, solo sull' intervallo in cui la funzione d'onda è significativamente differente da zero le equazioni per $1/Q(r)$ sono affidabili perchè, a ciascuna iterazione, un errore numerico dell'ordine de $10^{-7}$, nel calcolo dell'integrale del membro di destra della (4.73), porta, se diviso per una $\psi_0(r)$ dell'ordine di $10^{-6}$, ad un errore sul valore di $1/Q(r)$ dell'ordine di 0.1, quindi il valore su cui converge l'iterazione non è affidabile.

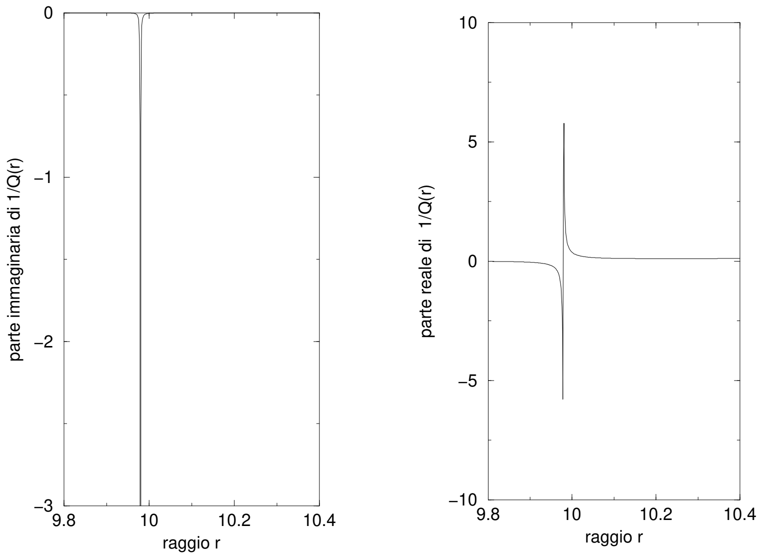


Figura 4.8: Im $Q^{-1}(r)$ (a sinistra) e Re $Q^{-1}(r)$ (a destra) ottenute numericamente per i modi radiali a $\nu = 90\, cm^{-1}$ con $E = 10^{-3} eV/\text{Å}^2$, $D = 0.15\, eV$.

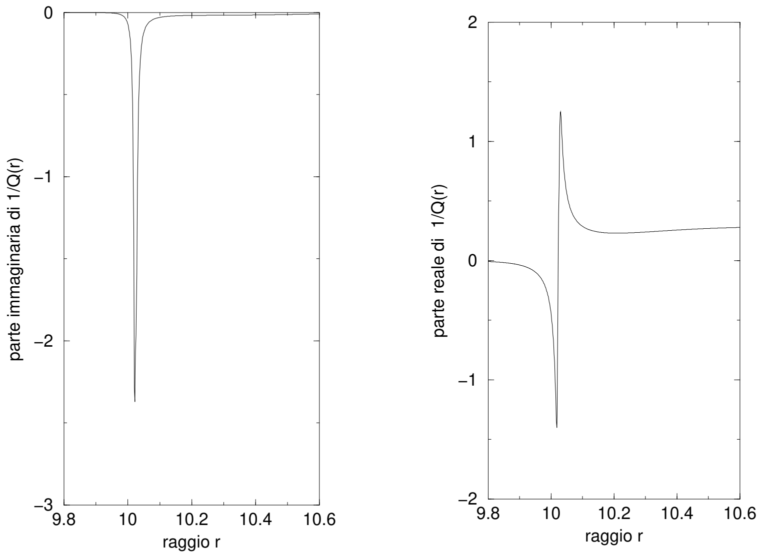


Figura 4.9: Im $Q^{-1}(r)$ (a sinistra) e Re $Q^{-1}(r)$ (a destra) ottenute numericamente per i modi radiali a $\nu = 70\, cm^{-1}$, con $E = 0.74\, eV/\text{Å}^2$, $D = 0.15\, eV$.

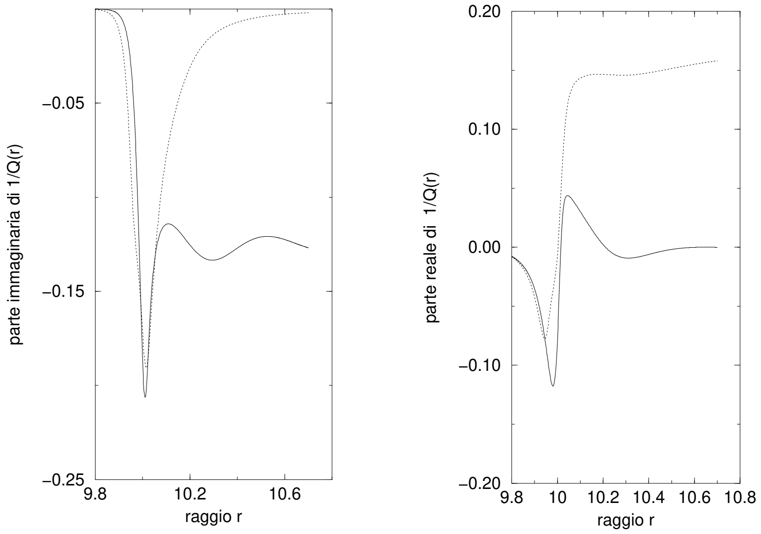


Figura 4.10: Im $Q^{-1}(r)$ (a sinistra) e Re $Q^{-1}(r)$ (a destra) ottenute numericamente per i modi radiali con $E = 4\,eV/\text{Å}^2$, $D = 0.16\,eV$ a $\nu = 90\,cm^{-1}$ (linea piena) e $\nu = 130\,cm^{-1}$ (linea punteggiata).

Anche se si ottengono valori sbagliati per $Q(r)$ nell'intervallo in cui $\psi_0(r)$ è essenzialmente nulla, questi valori non contribuiscono alla densità dei modi $\rho(\lambda)$ nè alla lunghezza di coerenza $1/\sigma$ o alle relazioni id dispersione $q(\lambda)$. Infatti $\psi_0(r)$ è il peso di integrazione nelle (4.76) e (4.82). In figura 4.10 sono mostrati gli andamenti di Im $Q(r)^{-1}$ e Re $Q(r)^{-1}$ per $E = 4$ e $\nu = 90$ e $\nu = 130$. essi si estendono sull'intervallo $9.8 < r < 10.4$, ma sono dunque affidabili solo sull'intervallo $9.9 < r < 10.2$ (vedi fig 4.6).

### $Q^{-1}(r)$ per i modi angolari

In figura 4.11 sono rappresentati gli andamenti Im $Q^{-1}(r)$ ed Re $Q^{-1}(r)$ per i modi angolari ad una frequenza di $\nu = 10\,cm^{-1}$ , essi sono quasi costanti, infatti variano solo dell' 1% su tutto l'intervallo radiale.

L'indipendenza, su tutto l'intervallo in frequenza, di $Q^{-1}(r)$ da $r$, implica l'indipendenza dello spettro angolare da $\psi_0(r)$, quindi esso non varia con il cambiamento dei parametri $D$ ed $E$.

L'indipendenza di $Q^{-1}(r)$ da $r$ può essere interpretata calcolando le variazioni di $d_0(r, r', \theta)$ (4.29) rispetto al valore da esso assunto sulle medie termiche $r = r' = \langle r_j \rangle$ e $\theta = \langle \theta_n \rangle$. La derivata seconda di $d_0$ rispetto ad $r$ ad angolo di twist fissato vale $\partial_r^2 d_0 \simeq 0.045\,eV/\text{Å}^4$ e l'intervallo delle fluttuazioni in $r$ è dato dalla larghezza quadratica maggiore di $\psi_0$ (corrispondente ad $E = 0$) ed è pari a $\Delta\langle r_j^2 \rangle \simeq 0.04\text{Å}^2$. Quindi le fluttuazioni del raggio $r$ modificano $d_0$ di $\frac{1}{2}\partial_r^2 d_0 . \Delta\langle r_j^2 \rangle \simeq 0.001\,eV/\text{Å}^2$, ovvero, tipicamente, meno del 2% di $d_0$ . Ripetendo lo stesso calcolo per le fluttuazioni indotte dal twist, otteniamo $\partial_\theta^2 d_0 \simeq 20\,eV/\text{Å}^2$

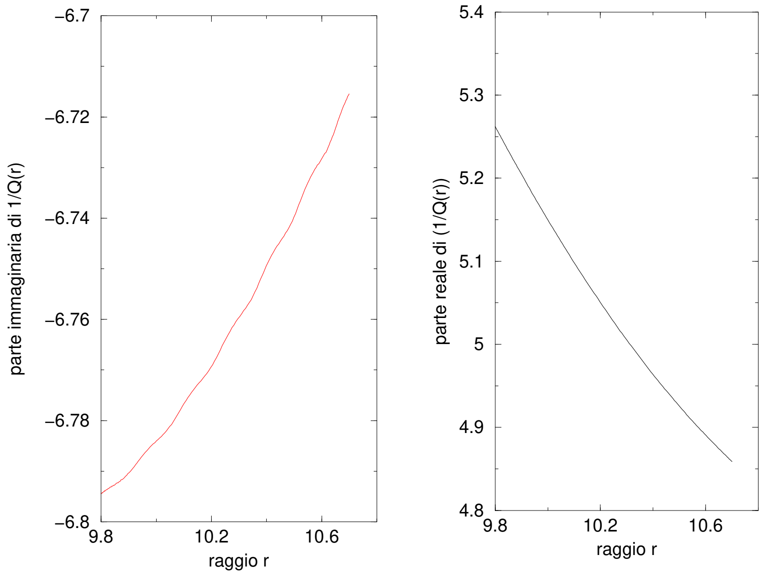


Figura 4.11: Im $(Q^{-1}(r))$ (a sinistra) e Re $(Q^{-1}(r))$ (a destra) ottenute numericamente per i modi angolari a $\nu = 10\, cm^{-1}$, $(D = 0.15 eV\ E = 0.74\, eV/\text{Å}^2\ )$.

e $\Delta\langle\theta_n^2\rangle \simeq k_B T/(d_0 R^2) \simeq 0.005\ rad^2$. Le variazioni di $d_0$ dovute al cambiamento del twist sono dell'ordine di $\frac{1}{2}\partial_\theta^2 d_0.\Delta\langle\theta_n^2\rangle \simeq 0.05\, eV/\text{Å}^2$ che è comparabile con $d_0$.

Di consequenza, un'eccellente approssimazione dello spettro angolare può essere ottenuta calcolando l'elemento diagonale di $\mathcal{D}^{\mathcal{C}}$ (4.27)

$$d_0(\theta) = \frac{1}{R^2}\, \frac{d^2 V_b}{d\theta^2}(R, R, \theta) \tag{4.94}$$

sempre in $\langle r_j\rangle$ che per semplicità abbiamo identificato con $R$ poichè $\langle r_j\rangle - R \simeq 0.01\text{Å} \ll R$ at $T = 300$ K). L'angolo di twist $\theta$ è distribuito con la misura di Gibbs, vedi la (3.20),

$$p(\theta) = \frac{1}{Y_0(R, R)}\ \exp\Big\{ -\beta V_b\,(R, R, \theta)\Big\} \quad . \tag{4.95}$$

Quindi possiamo sostituire l'equazione variazionale (4.73) in $Q(r)$ con

$$\frac{1}{2\,Q} = \int_0^\pi d\theta\, p(\theta)\, \frac{Q + \lambda + i\epsilon - d_0(\theta)}{(Q + \lambda + i\epsilon - d_0(\theta))^2 - d_0(\theta)^2}\ , \tag{4.96}$$

che implica un solo parametro $Q$. Risolvendo l'equazione (4.96), La densità dei modi angolari -Im $(1/Q)/\pi$ risulta essere in eccellente accordo con la figura 4.17.

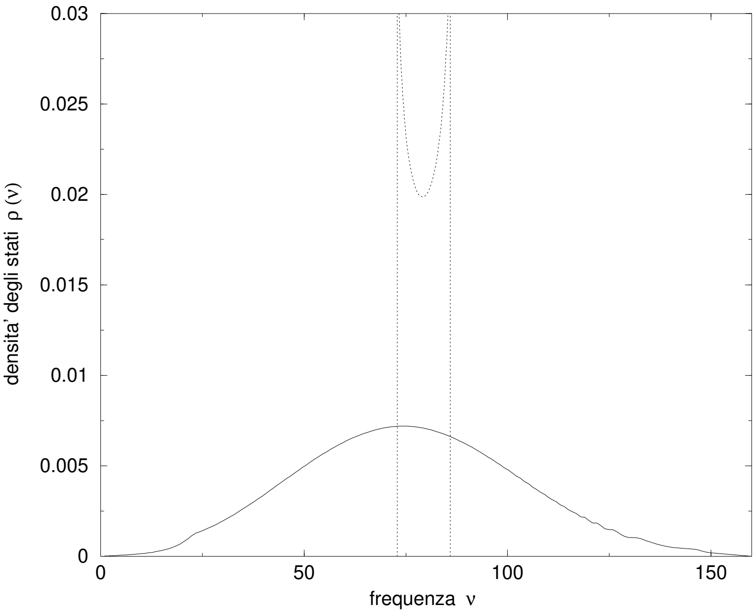


Figura 4.12: Densità dei modi radiali normalizzata ad un mezzo $\rho_r(\nu)$, per $E = 0.74\,eV, D = 0.15\,eV/\text{Å}^2$ a $T = 300\,K$ (linea piena) e $T = 0\,K$ (linea punteggiata).

## 4.5 Risultati e discussione

In questa sezione i risultati ottenuti sono mostrati e discussi. Due caratteristiche generali, osservate anche nel modello analizzato in [Mon 99], possono, per cominciare, essere messe in evidenza:

A temperatura finita la densità dei modi istantanei presenta un andamento più liscio di quella in assenza di disordine (a temperatura nulla), in particolar modo essa si estende su un intervallo in frequenze maggiore e le singolarità di Van Hove sono smussate in massimi locali dal disordine (termico) .

La parte centrale dello spettro presenta una robustezza maggiore al disordine, mantenendo una similarità con il caso a temperatura nulla.

### 4.5.1 Modi ottici radiali

#### Spettro

Discutiamo innanzi tutto i risultati sullo spettro, le relazioni di dispersione e la lunghezza di coerenza per i modi ottici radiali. Abbiamo analizzato due scelte delle costanti di forza del potenziale di Morse $D$ e del potenziale di impilamento $E$, la coppia $D = 0.16\,eV/\text{Å}^2$, $E = 4\,eV$ che è stata scelta nello studio della meccanica statistica del modello e la coppia $D = 0.15\,eV/\text{Å}^2$, $E = 0.74\,eV$ che porta alla stessa temperatura di denaturazione, ma con un'energia libera di denaturazione un pò più bassa (vedi fig. 3.16).

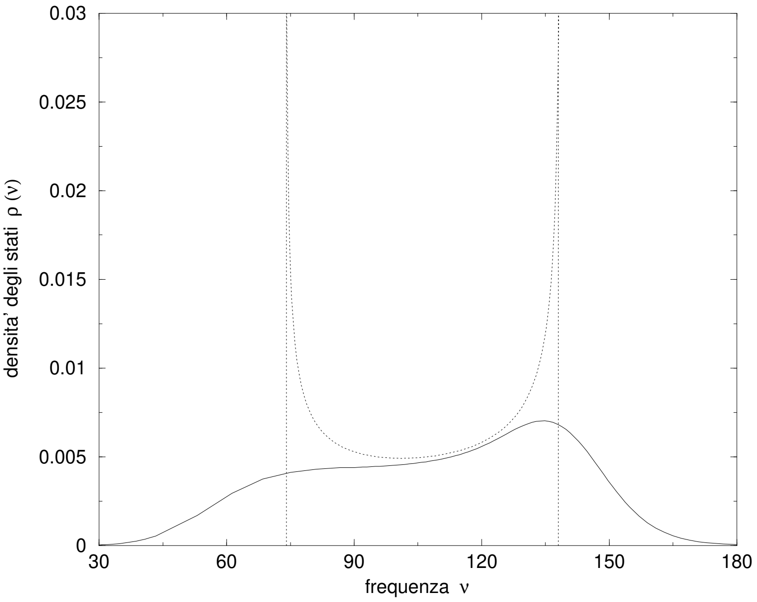


Figura 4.13: Densità dei modi ottici radiali normalizzata ad un mezzo $\rho_r(\nu)$, per $E = 4\,eV, D = 0.16\,eV/\mathring{A}^2$ a $T = 300\,K$ (linea piena), nota che le piccole oscillazioni sulla coda sono dovute ad un problema numerico vedi sezione 1.5.6, e $T = 0\,K$ (linea punteggiata) .

Nella figura 4.12 è mostrata la densità dei modi, a temperatura ambiente, per $E = 0.74\,eV, D = 0.15\,eV/\mathring{A}^2$. L'analogo a temperatura zero (4.5) è riprodotto per un confronto. A temperatura finita l'andamento è esteso sull'intervallo in frequenza $0 < \nu < 150\,cm^{-1}$ Le singolarità di van Hove che a temperatura nulla si hanno sui bordi dell'intervallo di frequenze permesse $\nu_-^0 = 71.5\,cm^{-1}$ e $\nu_+^0 = 87.5\,cm^{-1}$ sono state smussate in una unica gobba la cui larghezza a mezza altezza è di $\Delta\nu \simeq 60\,cm^{-1}$. Una piccolissima parte dei modi risulta instabile e porta a frequenze immaginarie, tuttavia questa frazione è del tutto trascurabile, essendo l'integrale su essa minore dell'accuratezza $\epsilon$ del calcolo. Nella figura 4.13 è mostrata la densità dei modi per l'altra scelta dei parametri $E = 4\,eV, D = 0.16\,eV/\mathring{A}^2$. L'intervallo in frequenza è $30\,cm^{-1} < \nu < 180\,cm^{-1}$, la larghezza dello spettro a mezza altezza è $\Delta\nu \simeq 100\,cm^{-1}$ . In corrispondenza delle due singolarità di van Hove a temperatura zero $\nu_-^0 = 73.8\,cm^{-1}$,$\nu_+^0 = 138.7\,cm^{-1}$ si hanno una spalla in $\nu_- \simeq 75\,cm^{-1}$ ed un massimo in $\nu_+ \simeq 135\,cm^{-1}$. Nell'intervallo di frequenze $90\,cm^{-1} < \nu < 120\,cm^{-1}$ c'e' un buon accordo con lo spettro a temperatura nulla. Nella figura 4.14 gli spettri per le due scelte dei parametri sono rappresentati. Per $E = 0.74\,eV$ l'intervallo in frequenza a temperatura nulla sembra essere troppo stretto perchè si possano distinguere ancora a temperatura finita le tracce delle due singolarità di van Hove, ma i due picchi si fondono a causa del disordine termico in un unico massimo. Per $E = 4\,eV$ la larghezza a mezza altezza dello spettro è maggiore rispetto al caso precedente; questo riflette il fatto che la banda dei modi ottici radiali a temperatura nulla è più larga essendo il valore di $E$ maggiore. Inoltre, per lo stesso motivo, questo caso è più robusto rispetto al disordine termico come

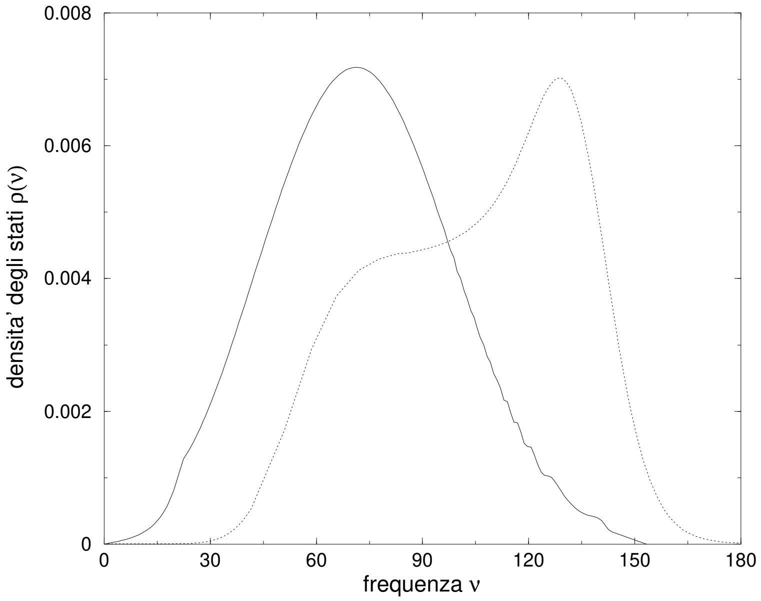


Figura 4.14: Densità dei modi ottici radiali normalizzata ad un mezzo $\rho_r(\nu)$,a $T = 300\,K$ per $E = 0.74\,eV, D = 0.15\,eV/\text{Å}^2$ (linea piena) ed $E = 4\,eV, D = 0.16\,eV/\text{Å}^2$ (linea punteggiata).

mostra la figura 4.13, infatti è maggiore la rigidità dell'interazione tra l'aperture di una coppia di basi e quella vicina. La configurazione iniziale attorno alla quale si linearizzano le equazioni del moto è quindi meno disordinata, come è mostrato dalla funzione d'onda $\psi_0(r)$ in figura 4.6 più concentrata intorno al picco centrale rispetto al caso $E = 0.74\ eV$

### Relazioni di dispersione

La figura 4.15 mostra le relazioni di dispersione a temperatura ambiente per entrambe le scelte dei parametri, confrontate con quelle a temperatura nulla. La frequenza $\nu_r(q)$ è una funzione crescente del numero d'onda nell'intervallo $0 < q < \pi$. Poiché l'intervallo di frequenze permesse è più esteso a $T = 300K$ che a $T = 0K$ non c'è in generale una coincidenza con le relazioni di dispersione a temperatura nulla; questo è il caso per $E = 0.74\,eV$, mentre per $E = 4\,eV$ le relazioni di dispersione per le due temperature coincidono per numeri d'onda medi cioè approssimatamente per $1 \leq q \leq 2$ .

### Lunghezza di coerenza

L'inverso della lunghezza di coerenza $\sigma_r(\nu)$ (4.58,4.82) è graficata in figura 4.16 come funzione della frequenza. Nella parte centrale dello spettro le lunghezze di coerenza sono $\xi(\nu) \simeq 0.7$ per $E = 0.74$ e $\xi(\nu) \simeq 4$ per $E = 4$ con una dipendenza in $\nu$ maggiore nell'ultimo caso. $\xi(\nu)$ cresce con $E$, come ci si aspetta dalla discussione sulla maggiore robustezza

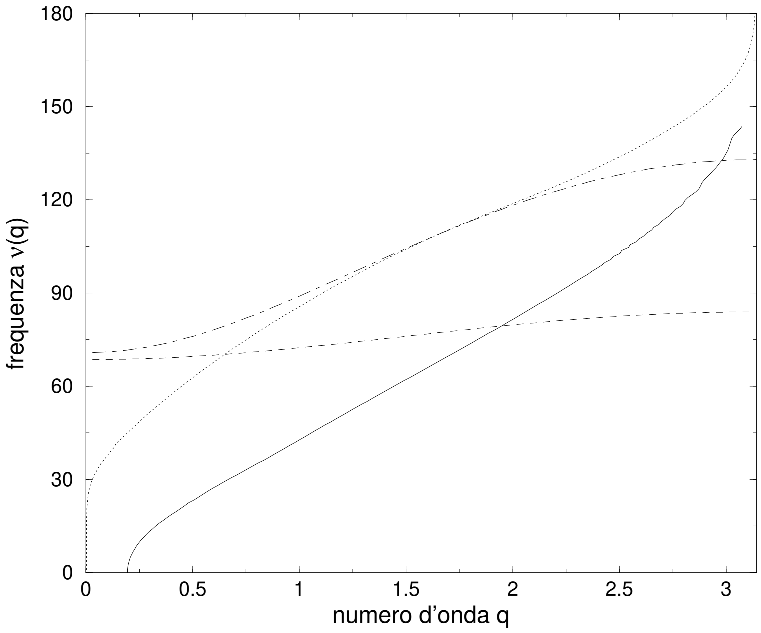


Figura 4.15: Relazioni di dispersione $\nu_r(q)$ per i modi ottici radiali. Linea piena: $E = 0.74\,eV$, $D = 0.15\,eV/\mathring{A}^2$ $T = 300\,K$, linae tratteggiata: analogo a $T = 0\,K$ per un confronto. Linea punteggiata: $E = 4\,eV$ $D = 0.16\,eV/\mathring{A}^2$ $T = 300\,K$ linea tratto-punto: analogo a $T = 0\,K$ per un confronto.

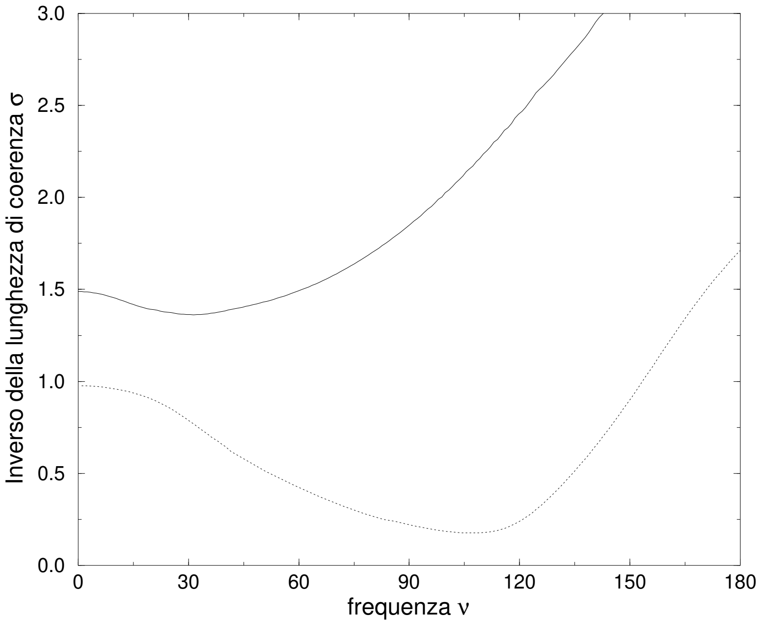


Figura 4.16: Inverso della lunghezza di coerenza $\sigma_r(\nu)$ per modi ottici radiali a $T = 300\,K$. I parametri sono $E = 0.74\,eV,\ D = 0.15\,eV/\text{Å}^2$ (linea piena) e $E = 4\,eV,\ D = 0.16\,eV/\text{Å}^2$ (linea punteggiata).

rispetto al disordine termico. Comunque esse rimangono dell'ordine dell'unità cioè della distanza tra due coppie di basi, mostrando che gli autovettori a temperatura ambiente sono lontani dall'essere delle onde piane, come a temperatura finita. Il valore della lunghezza di coerenza dinamica $\xi(\nu)$ è in buon accordo con la lunghezza di coerenza statica ovvero la distanza di correlazione raggio raggio del sistema in equilibrio termodinamico $\zeta \simeq 0.51$ per $E = 0.74$ e $\zeta \simeq 0.93$ per $E = 4$ definita nella (3.81).

### 4.5.2 Modi acustici angolari

#### Spettro

La densità dei modi è mostrata in figura 4.17, descriviamo prima la parte positiva dello spettro corrispondente cioè a frequenze reali. La singolarità di bordo della banda che appariva a temperatura nulla per $\nu_+^0 = 13.6$ cm$^{-1}$ scompare a temperatura finita. Uno stretto massimo ne prende il posto, a frequenza $\nu_M \simeq 7$ cm$^{-1}$. La larghezza a mezza altezza è minore che per lo spettro radiale, essa può essere stimata a $\Delta\nu \simeq 15$ cm$^{-1}$. La densità degli stati ad $E = 0.74$ ed $E = 4$ coincide all' 0.1%. Infatti come abbiamo spiegato in (4.94) lo spettro angolare è indipendente, in pratica, dalle fluttuazioni del raggio delle coppie di basi e quindi dalla costante $E$.

Per frequenze tendenti a zero, la densità degli stati va a zero come $\rho_\varphi(\nu) \propto |\nu|$ poichè la densità degli autovalori $\rho(\lambda)$ è finita in $\lambda = 0$, vedi (4.25). Consideriamo ora la parte

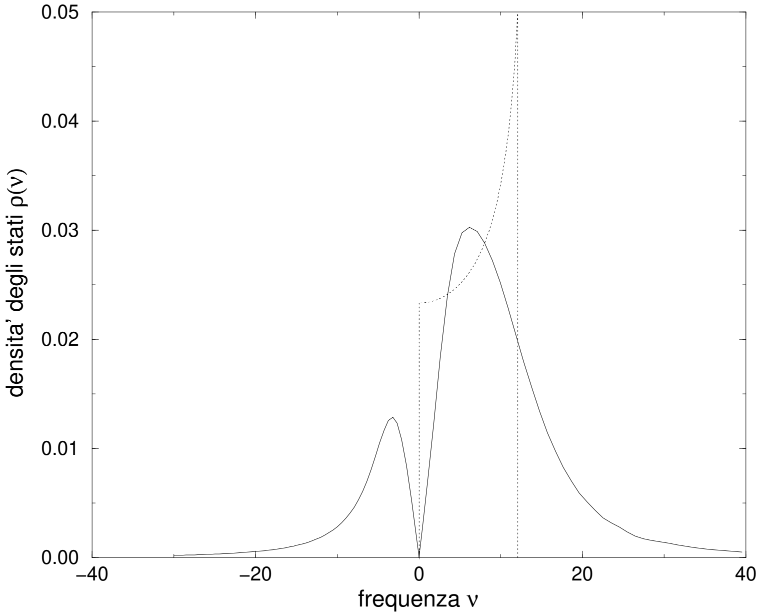


Figura 4.17: Densità dei modi acustici angolari normalizzata ad un mezzo $\rho_\varphi(\nu)$, a $T = 300\,K$ (linea piena) e a $T = 0\,K$ (linea punteggiata). Le curve che si ottendono per le due scelte dei parametri $D$ ed $E$ sono indistinguibili ed uguali a quella che si ottiene fissando i valori dei raggi ad $\{r_j = R\}$, vedi la (3.96). Frequenze negative rappresentano modi instabili.

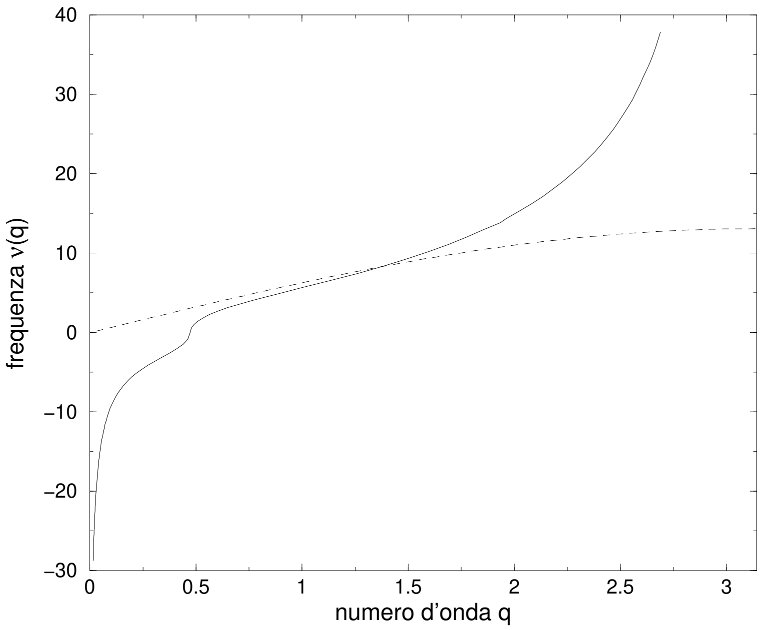


Figura 4.18: Relazioni di dispersione $\nu_\varphi(q)$ per i modi acustici angolari. Linea piena: $T = 300\,K$ linae punteggiata: $T = 0\,K$ per un confronto.

negativa dello spettro, cioè frequenze immaginarie. Calcolando la densità integrata dei modi instabili, abbiamo che questi corrispondono approssimativamente al 20% dei modi angolari. I modi instabili si estendono fino alla frequenza $\nu_- = -20$ cm$^{-1}$ con un massimo in $\nu \simeq -3.5$ cm$^{-1}$.

### Relazioni di dispersione e lunghezza di coerenza

Le relazioni di dispersione $\nu_\varphi(q)$ sono mostrate in figura 4.18 sull'intero intervallo di frequenze reali ed immaginarie. L'inverso della lunghezza di coerenza $\sigma_\varphi(\nu)$ è mostrato, invece, in figura 4.19. Il punto di flessso che si osserva nelle due figure ( 4.18 e 4.19) intorno a $\nu = 0$ è dovuto al fatto che, avendo per convenzione messo i valori immaginari di $\nu$ sul semiasse $\nu < 0$, si ha

$$\begin{aligned} \lambda = \nu^2 \quad \text{se} \quad \lambda > 0 \\ \lambda = -\nu^2 \quad \text{se} \quad \lambda < 0 \end{aligned} \tag{4.97}$$

Immaginiamo, per esempio, di avere dallo sviluppo lineare di $\sigma(\lambda)$ intorno a $\sigma_0 = \sigma(0)$

$$\sigma(\lambda)\mid_{\lambda\simeq 0} \simeq \sigma_0 - \lambda \tag{4.98}$$

corrispondentemente avremmo

$$\sigma(\nu)\mid_{\nu\simeq 0} \simeq \sigma_0 - \nu^2\ sign(\nu). \tag{4.99}$$

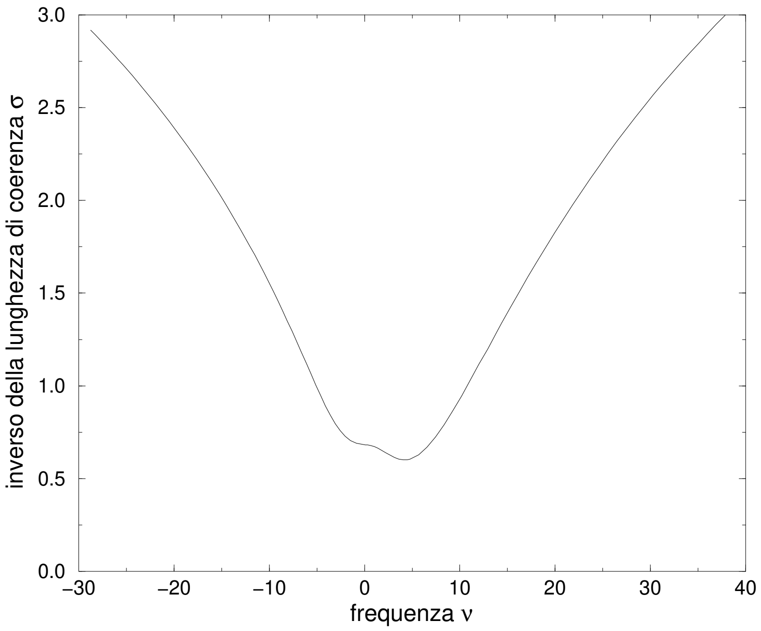


Figura 4.19: Inverso della lunghezza di coerenza $\sigma_\varphi(\nu)$ per i modi acustici angolari a $T = 300\,K$.

dove la funzione sign $(\nu)$ dà il segno di $\nu$. che dà esattamente la forma osservata per $\sigma(\nu)$ e $q(\nu)$ nelle figure. Le relazioni di dispersione a $T = 300\,K$ sono vicine alle corrispondenti a temperatura $T = 0\,K$ per numeri d'onda intermedi $0.5 \leq q \leq 1.5$ corrispondenti a frequenze 0 cm$^{-1} \leq \nu \leq 10$ cm$^{-1}$. In corrispondenza a questo intervallo di frequenze, $\sigma$ assume i valori più piccoli dando luogo ad una lunghezza di coerenza di $\xi \simeq 2$. Al contrario, alte frequenze corrispondono a modi molto disordinati: per $\nu > 15\,cm^{-1}$ $q \geq 2$ e $\sigma$ cresce monotonamente, con $\xi \simeq 0.4$ a $\nu = 30$ cm$^{-1}$. Anche i modi instabili hanno piccole lunghezze di coerenza, ad esempio $\xi \simeq 0.4$ a $\nu = -20$ cm$^{-1}$. Tuttavia, i numeri d'onda corrispondenti sono molto piccoli e possono essere considerati pari a zero per $\nu \leq -10\,cm^{-1}$. Anche se l'ampiezza della funzione di autocorrelazione dei modi instabili decade molto velocemente a zero (4.18), poiché $q \to 0$ essa non cambia segno su una distanza tipica $d_s \sim \pi/q \gg 1$. Quindi modi instabili possono essere paragonati a fononi acustici instabili che coinvolgono rotazioni coerenti di regioni della molecola che si estendono su lunghezze $d_s$.

### 4.5.3 Spettro totale

Gli spettri radiale ed angolare sono stati sovrapposti nella figura 4.20 dove è mostrato lo spettro totale $\rho(\nu) = \rho_r(\nu)+\rho_\varphi(\nu)$; entrambe le costituenti sono normalizzate ad 1/2. Il picco dei modi angolari è più stretto e più alto di quello radiale, la sua larghezza è infatti, come abbiamo visto, $\Delta\nu \simeq 15cm^{-1}$ rispetto ai $\Delta\nu \simeq 60cm^{-1}$ (E=0.74 eV), o $\Delta\nu \simeq 100cm^{-1}$ (E=4 eV). Mentre per $E = 4\,eV$ i due spettri non si sovrappongono, per $E = 0.74eV$

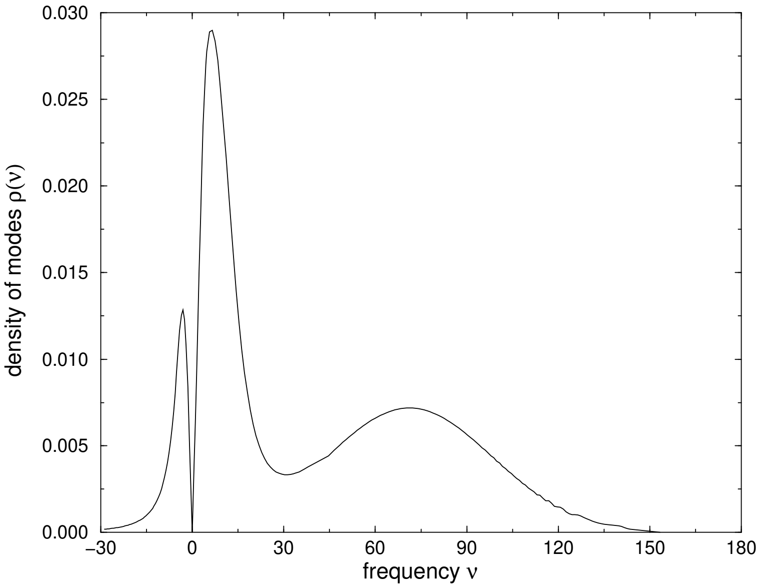


Figura 4.20: Spettro totale $\rho(\nu)$ a $T = 300\,K$. Linea piena: $E = 0.74\,eV,\ D = 0.15\,eV/\text{Å}^2$ $T = 300\,K$, linea punteggiata: $E = 4\,eV,\ D = 0.16\,eV/\text{Å}^2$. Lo spettro totale è normalizzato all'unità.

c'è una zona di ricoprimento di essi intorno a $\nu = 30cm^{-1}$. Comunque, lo spettro totale mostra essenzialmente due scale di tempo separate ed indipendenti: i modi vibrazionali angolari si svolgono sulla scala delle frequenze di 10 $cm^{-1}$, ovvero sui tempi dell'ordine di 3 $10^{-12}s$, mentre le vibrazioni radiali sono sulle scale di frequenze di 100 $cm^{-1}$ ovvero sui tempi dell'ordine di 0.3 $10^{-12}s$. Per $\nu < 25$ $cm^{-1}$ cioè tempi maggiori di $10^{-12}s$ la presenza di modi instabili limita la validità dell'approccio di linearizzazione usato; un'analisi più accurata dovrebbe studiare come i modi instabili, di piccoli vettori d'onda $q$, sono accoppiati ai modi stabili, di più grandi $q$, e come li modificano nel tempo.Viceversa l'assenza di modi instabili su tempi minori di $10^{-12}s$ rende del tutto affidabili i risultati ottenuti sullo spettro per frequenze superiori di $\nu > 25\,cm^{-1}$, Questo basta per identificare l'intervallo dove c'e' una densità non nulla dei modi acustici angolari $\nu < 30\,cm^{-1}$, con una posizione del picco, che anche se non può essere predetta esattamente, si trova ragionevolmente intorno a $\nu \simeq 7cm^{-1}$, ovvero la metà dell'intervallo $0 < \nu < 13\,cm^{-1}$ della banda di frequenze permesse a temperatura nulla .

### 4.5.4 Confronto con i risultati sperimentali

I risultati del calcolo mostrano che la lunghezza di coerenza dei modi normali è finita, dunque questi ultimi non sono descrivibili come onde piane. Lo spettro di potenza che corrisponde ad una frequenza $\nu$ è descritto, come negli esperimenti di diffusione dei neutroni [Gri 87, Gri 91, Gri 97], con una Lorentziana centrata su un vettore d'onda $q$ con una

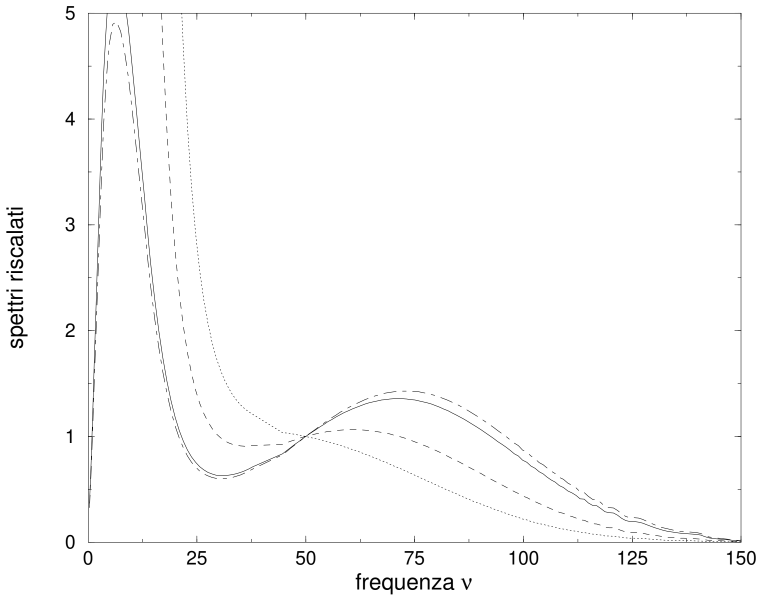


Figura 4.21: Spettro a $T = 300\,K$, per $E = 0.74\,eV$, $D = 0.15\,eV/\mathring{A}^2$ riscalato per differenti valori del coefficiente di accoppiamento luce-vibrazione $C(\nu)$: $C(\nu) = 1$ (linea punteggiata),$C(\nu) = \nu$ (linea tratteggiata), $C(\nu) = \nu^2$ (linea punto-tratto). Linea piena: spettro originario, per confronto. Per metterle sulla stessa scala le curve sono state moltiplicate per una costante in modo da essere tutte uguali ad 1 per $\nu = 50\,cm^{-1}$, i valori in ordinata sono dunque arbitrari.

larghezza finita $\sigma$, questo permette di definire delle pseudo relazioni di dispersione e fornisce il valore di $\sigma$. Inoltre il calcolo giustifica a posteriori che negli esperimenti Raman su molecole di DNA in soluzione, non sono presenti regole di selezione. La lunghezza di coerenza $\xi\, H \leq 20\mathring{A}$ è infatti trascurabile rispetto alla lunghezza d'onda ottica di 4880Å.

### Confronto con gli spettri Raman

Per risalire dalla densità dei modi istantanei alla intensità Raman bisogna conoscere il fattore di accoppiamento luce-vibrazione $C(\nu)$ definito dalla (4.1). Noi abbiamo rinormalizzato attraverso la (4.1) la densità dei modi nelle tre ipotesi $C(\nu) = 1$, $C(\nu) = \nu$ e $C(\nu) = \nu^2$. È comunque da ricordare che nella regione di frequenze da noi considerate (almeno al di sopra dei $5cm^{-1}$) l'andamento di $C(\nu)$ ha mostrato una dipendenza lineare universale, in diversi esperimenti e su differenti materiali vetrosi [Mal 90], [Sok 93]. Nella figura 4.21 si confrontano, per $E = 0.74eV$, gli andamenti ottenuti ponendo nella (4.1) $C(\nu) = 1$, $\nu$, $\nu^2$ che sono graficati insieme alla densità degli stati. Si può notare che la forma generale dello spettro cambia, in particolare per $C(\nu) = 1, \nu$, il picco della densità dei modi acustici angolari diverge a basse frequenze e la gobba dei modi radiali diventa quasi una spalla del picco dei modi angolari. L'intervallo dei modi ottici radiali $50\,cm^{-1} < \nu < 110\,cm^{-1}$

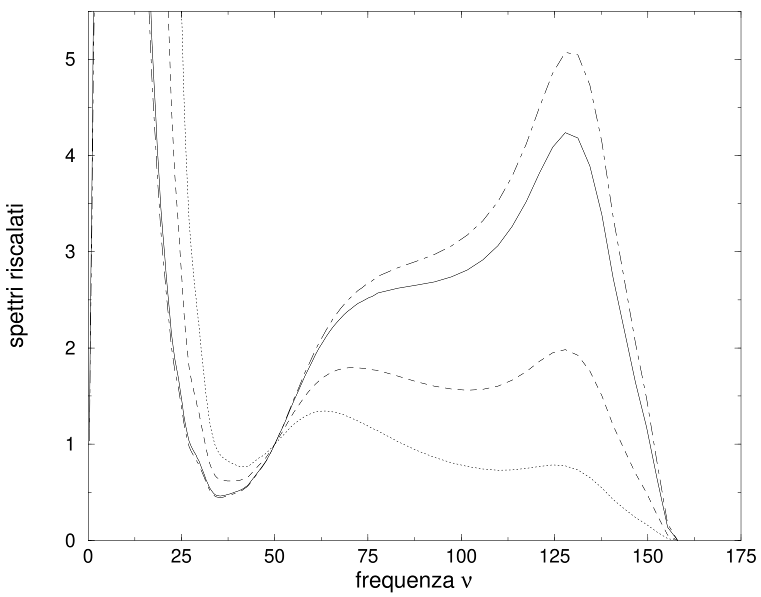


Figura 4.22: Spettro a $T = 300\,K$, per $E = 4\,eV$, $D = 0.16\,eV/\text{Å}^2$ riscalato per differenti valori del coefficiente di accoppiamento luce-vibrazione $C(\nu)$: $C(\nu) = 1$ (linea punteggiata),$C(\nu) = \nu$ (linea tratteggiata), $C(\nu) = \nu^2$ (linea punto-tratto). Linea piena: spettro originario, per confronto. Per metterle sulla stessa scala le curve sono state moltiplicate per una costante, in modo da essere tutte uguali ad 1 per $\nu = 50\,cm^{-1}$, i valori in ordinata sono dunque arbitrari.

rimane invece invariato, in particolare il limite superiore è pressochè insensibile al riscalamento perchè lo spettro si annulla in maniera sufficentemente veloce. Per $E = 4eV$ (vedi figura 4.22), l'intervallo di frequenza, ancora indipendente da $C(\nu)$, sul quale si osservano i modi radiali è $50\,cm^{-1} < \nu < 150\,cm^{-1}$, lo spettro radiale rimane più separato da quello angolare rispetto al caso $E = 0.74$ e per $C(\nu) = \nu$ si distinguono due massimi dello spettro, quasi alla stessa altezza.

L'intervallo osservato sperimentalmente a $50^oC$ ([Ura 81],4.2) $50\,cm^{-1} < \nu < 100cm^{-1}$ e la forma che si ottiene per $C(\nu) = \nu$ sono in ottimo accordo con i risultati da noi ottenuti per $E = 0.74$, questo permette di privilegiare questa scelta per la costante di impilamento.

Il nostro spettro non mostra variazioni rilevanti con la temperatura, per temperature $0^oC < T < T_m$. Alla temperatura $T_m = 77^oC$ con la denaturazione della doppia elica scompaiono questi modi di vibrazione radiale e torsionale del DNA B. La denaturazione è descritta sul nostro modello come una transizione del primo ordine, quindi non c'e' una graduale destabilizzazione dei modi e non si osservano cambiamenti rilevanti dello spettro prima della temperatura di denaturazione. Lo spettro riportato in figura 4.2 presenta, al contrario, un cambiamento di forma nell'intervallo di temperatura $50^oC < T < T_m = 80^oC$. La differenza può essere interpretata perchè il nostro modello rappresenta una sequenza omogenea poli(dG-dT)poli(dA-dC) senza il disordine dovuto alla sequenza. La curva di denaturazione che mostra la frazione di basi aperte in funzione della temperatura è dunque un gradino alla temperatura di denaturazione $T_m = 77^oC$, mentre per una sequenza eterogenea, come il DNA utilizzato sperimentalmente, la denaturazione è multifasica e la curva che la riproduce è a più gradini (vedi sezione 1.2). La temperatura di denaturazione delle zone ricche in AT ad una concentrazione ionica di 10 mM $Na^+$ risulta dalla formula empirica (3.1) $T_m = 50^oC$, quindi la curva di denaturazione occupa tutta la regione in temperatura $50^oC < T < T_m = 80^oC$.

Nell'intervallo di bassa frequenza $\nu < 25cm^{-1}$ possiamo semplicemente individuare la presenza dei modi acustici angolari. Poichè in questo intervallo i modi acustici angolari sono predominanti rispetto a quelli ottici radiali, la vibrazione dell'asse dell'elica è direttamente legata a questi modi.

Come abbiamo visto nella presentazione del modello (cap.2), la distanza assiale $h_j$ tra due successive coppie di basi é funzione dei raggi $r_j, r_{j-1}$ e dell'angolo di twist $\theta_j$, vedi equazione (2.2). Per studiare i modi di compressione e di estensione dell'elica, cioé le fluttuazioni delle $h_j$s, si linearizza la (2.2) attorno alla configurazione iniziale $\mathcal{C}$ dei gradi di libertá indipendenti $r_j, \varphi_j$. Le fluttuazioni dell'altezza $\delta_j = z_j - z_j^{\mathcal{C}}$ sono allora espresse come una combinazione lineare delle variabili di spostamento $y_j$ e $\phi_j$:

$$\delta_j - \delta_{j-1} = A^{\mathcal{C}}_{1,j}\, y_j + A^{\mathcal{C}}_{2,j}\, y_{j-1} + B^{\mathcal{C}}_j\, (\phi_j - \phi_{j-1}) \qquad , \tag{4.100}$$

dove i coefficienti $A^{\mathcal{C}}_{1,j}, A^{\mathcal{C}}_{2,j}, B^{\mathcal{C}}_j$ dipendono dalla configurazione iniziale.

A basse frequenze, i modi ottici sono irrilevanti. Quindi gli spostamenti radiali $y_j$ sono nulli. Al contrario i modi acustici sono presenti e portano a vibrazioni angolari ($\phi_j \neq 0$) accompagnate da uno spostamento delle basi lungo l'asse ($\delta_j \neq 0$). Quindi i modi acustici a bassa frequenza danno luogo simultaneamente a vibrazioni torsionali e di compressione-estensione assiale.

La presenza di questi modi a bassa frequenza è in accordo con i modi a frequenza $\nu \leq 16cm^{-1}$, osservati sperimentalmente per il DNA in fibre ed in gel e collegati con l'impilamento delle coppie di basi. Un confronto qualitativo non è però possibile dal punto di vista sperimantale a causa dell'assenza di risultati su DNA in soluzione. Inoltre, dal punto di vista teorico, la presenza di modi instabili rende l'approccio di linearizzazione usato insufficiente in questo regime di frequenze

### Confronto con i risultati ottenuti dalla diffusione di neutroni

Per le relazioni di dispersione e la lunghezza di coerenza $1/\sigma$, gli unici dati sperimentali con cui confrontare i nostri risultati sono quelli sulla vibrazione dell'asse dell'elica in campioni di DNA in fibre a stato solido (ad un umidità relativa di $\simeq 75\%$), ottenuti dalla diffusione anelastica dei neutroni, con momento trasferito parallelo all'asse dell'elica [Gri 87, Gri 91, Gri 97]. I dati sperimentali sul momento, l'energia trasferita e l'intensità di diffusione permettono di descrivere le vibrazioni in termini di modi fononici longitudinali smorzati e di ricavare le pseudo relazioni di dispersione e la larghezza $\sigma$ della Lorentziana che rappresenta lo spettro di potenza. In particolare essi ottengono delle relazioni di dispersione nella regione di frequenze $10 < \nu < 30$ e di numeri d'onda $0.5 < q < 1.5$

Purtroppo questo è il regime di frequenza che corrisponde alle vibrazioni angolari nel quale sussistono i problemi teorici già messi in evidenza. Inoltre le differenze tra il DNA in soluzione ed il DNA in fibre a stato solido sono importanti perchè le interazioni con l'acqua cambiano significativamente, in particolar modo la riduzione del primo strato d'acqua cambia la costante effettiva di massa dei nucleotidi, la stabilità della doppia elica e le costanti dielettriche effettive, ed inoltre le interazioni interelicali diventano importanti [Lin 88]. Sperimentalmente il picco centrale dello spettro Raman si sposta da $25\,cm^{-1}$ [Pai 81, Lin 88] per DNA in fibre a $\simeq 80\%$ di umidità relativa a $16\,cm^{-1}$ a $\simeq 100\%$ di umidità relativa per diminuire verso i $10\,cm^{-1}$ aumentando il grado di idratazione [Ura 85]. Coerentemente con una diminuizione della massa effettiva [Lis 96] a seguito della diminuzione dell'acqua, i modi normali sono traslati su frequenze maggiori. Le relazioni di dispersione ottenute in [Gri 87] sono dunque traslate su frequenze maggiori rispetto a quelle da noi ottenute. Inoltre il valore di $\sigma$ estrapolato in [Gri 87] risulta costante e pari a $\sigma = 0.48$, è in buon accordo con il nostro valore minimo di $\sigma \simeq 0.5$ .

## 4.6 Conclusioni

In questo lavoro abbiamo mostrato come, con l'approccio dei modi istantanei, è possibile applicare al modello una teoria in grado di riprodurre le caratteristiche dei modi di vibrazione collettivi del DNA a temperatura finita. La separazione delle scale di tempo tra i modi atomici e i modi collettivi dà la possibilità di ottenere buoni risultati senza scendere al livello di dettaglio atomico nella descrizione della molecola. Questa descrizione semplificata rende possibile una comprensione più profonda della struttura dei modi rispetto a quella che si ottiene con l'approccio MSPA. Infatti nell'approccio di Prohofsky *et al.* la complicazione dell'Hamiltoniana è tale da permettere solo l'approssimazione di modi normali ad onde piane che è a priori molto pesante.

Inoltre il modello, che si è verificato valido nella descrizione termodinamica della denaturazione del DNA indotta dalla temperatura o da una coppia di torsione esterna, ora ha mostrato la sua robustezza nella dinamica sulle scale di tempo dei picosecondi. Esso ha la caratteristica di essere intermedio tra i modelli microscopici, a descrizione atomica, come quello di Prohofsky *et.al* [Pro 95] o le simulazioni numeriche di Lavery *et. al* [Leb 98] ed i modelli di elasticità del DNA come la WLC di Siggia e Marko [Smi 92, Mar 94] o il modello di Bouchiat e Mézard [Bou 98] e permette dunque di fare predizioni nei due regimi.

Le quantità che abbiamo calcolato sono la densità dei modi $\rho(\nu)$, e le caratteristiche dello spettro in termini di relazioni di dispersione $\nu(q)$ e di lunghezza di coerenza $\sigma(\nu)^{-1}$. Le relazioni di dispersione $\nu(q)$ forniscono il centro dello spettro di potenza dei modi normali e $\sigma(\nu)$ ne fornisce la larghezza.

La densità dei modi è stata rinormalizzata attraverso la (4.1) per metterla in relazione con l'intensità Raman.

Per i modi radiali ottici si è verificato così che l'intervallo di frequenze caratteristiche non dipende significativamente dalla rinormalizzazione (fig. 4.21, fig. 4.22). Inoltre non c'è un cambiamento significativo dello spettro per temperature $0^oC < T < T_m$ dove $T_m = 77^0C$

è la temperatura di denaturazione. Infatti nel nostro modello non c'è disordine dovuto alla sequenza, dunque la transizione di denaturazione è molto brusca e, come visto nel capitolo precedente, ha le caratteristiche di una transizione del primo ordine. La coppia di parametri $E = 0.74\, eV/\text{Å}^2$ $D = 0.15\, eV$ fornisce, rispetto ai dati ottenuti da Urabe *et al.* [Ura 81] (figura 4.2, curva a $50^o C$ ), un accordo dell' estensione dello spettro $\rho(\nu)$ su $50\, cm^{-1} < \nu < 110\, cm^{-1}$ ( figura 4.12) e della forma dell' intensità Raman quando si pone nella (4.1) il fattore di accoppiamento luce-vibrazione $C(\nu) = \nu$ (linea tratteggiata in figura 4.21).

L'andamento di $\sigma_r(\nu)$ (fig 4.16) e $q_r(\nu)$ (fig 4.15, linea piena per $E = 0.74 eV/\text{Å}^2$ $D = 0.15 eV$ ) fornisce delle predizioni teoriche che sarebbe interessante confrontare con gli esperimenti di diffusione di neutroni che purtroppo mancano su molecole di DNA in soluzione in questo regime di frequenze. Il valore della lunghezza di coerenza per la parte centrale dello spettro dei modi radiali ottici risulta, per $E = 0.74\ eV/\text{Å}^2$ $D = 0.15\ eV$, pari a $\xi \simeq 0.7 = 2.4\,\text{Å}$, cioè la scorrelazione avviene su una distanza minore di quella assiale tra due coppie di basi, questo risultato è in buon accordo con l'andamento della funzione di correlazione statica (cioè indipendente da $\nu$) ottenuta dalla meccanica statistica del modello che fornisce una lunghezza di coerenza $\zeta \simeq 0.51$ vedi (3.81). Con la scelta $E = 4\ eV/\text{Å}^2$, $D = 0.15\ eV$ si ottiene una lunghezza di coerenza maggiore, sulla parte centrale dello spettro, e pari a $\xi \simeq 4 = 13.6$ Å, mentre la lunghezza di coerenza statica risulta $\zeta \simeq 0.93$.

I valori ottenuti per il regime di frequenze caratteristiche dei modi angolari acustici $\nu < 25\ cm^{-1}$, sono in accordo con il dato $\nu < 16\ cm^{-1}$ che si ottiene dagli esperimenti Raman [Ura 91] ed il valore della lunghezza di coerenza nel centro dello spettro $\xi = \sigma^{-1} \simeq 2 = 6.8\,\text{Å}$ è compatibile con quello fornito dagli esperimenti di diffusione di neutroni su DNA in fibre a stato solido $\sigma = 0.5$ [Gri 87]. Questi modi danno luogo simultaneamente a vibrazioni torsionali e a vibrazioni di compressione-estensione assiale. Tuttavia abbiamo visto che nel regime di frequenze $\nu < 25\, cm^{-1}$ la presenza di modi instabili, nelle equazioni linearizzate, rende l'approccio di linearizzazione insufficiente. Per migliorarlo si dovrebbe studiare all'ordine quadratico l'accoppiamento tra due modi di differenti frequenze.

Una possibilità di miglioramento è quella di includere la dipendenza angolare nel parametro variazionale dei modi angolari. Infatti, per semplificare la soluzione numerica delle equazioni, abbiamo posto la famiglia variazionale gaussiana per i modi angolari, $\Psi_0^g(r, \varphi, \vec{x})$ indipendente da $\varphi$. Nonostante la semplificazione, ottenuta a posteriori, per cui si può porre $Q(r) = Q$ e risolvere l'equazione (4.96), la dipendenza da $\varphi$ del parametro variazionale $Q(\varphi)$ implicherebbe l'estensione dell'intervallo di integrazione angolare da $-\infty$ a $+\infty$ perchè non si potrebbe, come è stato fatto sfruttando l'invarianza per traslazione angolare, passare dall' angolo assoluto $\varphi$ di rotazione di una coppia di basi rispetto ad un riferimento fisso all'angolo di rotazione relativo rispetto alla coppia di basi precedente $\theta = \varphi - \varphi'$.