

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Simulazione di una miscela di copolimero
anfifilico a blocchi e acqua con Dissipative
Particle Dynamics**



Relatori

Prof. Daniele Marchisio
Prof. Antonio Buffo
Prof. Gianluca Boccardo

Candidato

Alberto Novello

Anno Accademico 2018/2019

Ringraziamenti

A conclusione di questo lavoro di tesi ringrazio tutte le persone che mi hanno guidato nella realizzazione di questo progetto.

Vorrei ringraziare in particolare il Prof. Daniele Marchisio per avermi dato l'opportunità di entrare a far parte del gruppo di ricerca e per avermi sempre incoraggiato ad intraprendere percorsi di studio stimolanti ed importanti per la mia formazione.

Uno speciale ringraziamento va inoltre al Prof. Antonio Buffo e al Prof. Gianluca Boccardo per avermi sostenuto con professionalità e disponibilità durante tutto il corso di elaborazione di questo progetto.

Indice

Introduzione	11
I	13
1 Introduzione ai fluidi complessi	15
1.1 I copolimeri anfifilici a blocchi: miscele di Pluronic e acqua .	15
1.2 Micelle in soluzione acquosa: formazione, struttura, dinamica	17
2 Principi termodinamici dell'auto-aggregazione	22
2.1 Equazioni termodinamiche dell'auto-aggregazione	23
2.2 Concentrazione micellare critica	26
2.3 Distribuzione dimensionale degli aggregati	27
3 Elementi di Meccanica Statistica	31
3.1 La termodinamica di equilibrio	31
3.2 I Sistemi Dinamici e il formalismo Hamiltoniano	32
3.3 L'insieme canonico	35
3.4 Nozioni di Meccanica Statistica di non Equilibrio	37
4 Dissipative Particle Dynamics	40
4.1 Il modello DPD	42
4.2 Equazioni di governo	43
4.3 Tecniche di simulazione	46
4.4 Parametrizzazione	47
II	52
5 Dettagli computazionali	54
5.1 Modello coarse-grained: Pluronic in acqua	54
5.2 Dettagli di simulazione	56
5.2.1 Implementazione del modello DPD	57
5.2.2 Calcolo della viscosità dinamica: formula di Green-Kubo	61

5.3	Algoritmo di clustering	64
6	Presentazione e discussione dei risultati	68
6.1	Regimi dinamici del fluido DPD	68
6.2	Diagramma di fase di Pluronic L64-acqua	73
6.3	Analisi quantitativa della miscela Pluronic L64-acqua	74
6.3.1	Analisi delle strutture: cluster mass distribution	74
6.3.2	Calcolo dei potenziali chimici	78
6.3.3	Calcolo della viscosità a scorrimento nullo	79
	Conclusioni	84
A	LAMMPS script	87
B	Algoritmo di clustering	92
	Bibliografia	97

Elenco delle figure

1.1	Formula di struttura della molecola di Pluronic®.	16
1.2	Griglia del Pluronic® (elaborazione di Fig. 2 in Ref. [3]). Lungo le verticali aumenta il peso molecolare del blocco di PPO nella molecola di copolimero, mentre lungo le orizzon- tali aumenta la percentuale in massa di EO all'interno del copolimero.	17
1.3	Tipiche fasi liquidi cristalline liotropiche formate da copoli- meri anfifilici a blocchi in soluzioni acquose concentrate (im- magine adattata da [9]). (a) Micelle sferiche di copolimeri a blocchi cristallizzate in un reticolo tridimensionale di forma cubica; (b) Micelle cilindriche di copolimeri a blocchi cristal- lizzate in un reticolo bidimensionale di forma esagonale; (c) Doppi strati di copolimeri a blocchi disposti sotto forma di lamelle; (d) Micelle inverse di forma sferica di copolimeri a blocchi.	19
1.4	Diagramma di fase del Pluronic L64 in acqua (elaborazione di Fig. 2b in Ref. [10]). L_1 , H, L_α e L_2 indicano rispettiva- mente le fasi micellare, esagonale, lamellare e micellare di tipo inverso.	21
2.1	Formazione di micelle in soluzione per mezzo dell'auto-aggregazione spontanea di molecole anfifiliche (elaborazione di Fig. 19.3 in [12]).	24
2.2	Concentrazione dei monomeri e degli aggregati di dimensione N in funzione della concentrazione totale di tensioattivo, C (elaborazione di Fig. 19.5 in [12]).	27
2.3	Rappresentazione della distribuzione degli aggregati in funzio- ne del numero di aggregazione per tre diverse concentrazioni (elaborazione di Fig. 19.8 in [12]).	28
3.1	Il ritratto di fase del pendolo (immagine adattata da [17]).	33

3.2	Raffigurazione della conservazione del volume di una piccola goccia d'inchiostro che diffonde all'interno di un contenitore d'acqua (immagine adattata da [19]).	34
4.1	Rappresentazione grafica della forza (a sinistra) e del potenziale (a destra) con cui interagiscono le particelle DPD in funzione della distanza (normalizzata) che intercorre tra le stesse.	42
4.2	Rappresentazione semplificata dello spostamento di una particella soggetta a un moto browniano.	45
5.1	Rappresentazione atomistica di una molecola di Pluronic L64 e il corrispondente modello <i>coarse-grained</i> . I bead di EO sono indicati in rosso e quelli di PO in azzurro.	55
5.2	Rappresentazione grafica in due dimensioni delle condizioni al contorno periodiche.	58
5.3	Esempio di incrocio dei legami tra i <i>bead</i> di una catena polimerica (elaborazione di Fig. 2 in Ref. [60]). Il vettore di minima distanza tra i legami (indicato con la freccia nera) cambia il suo orientamento di 180° tra gli istanti di tempo t e $t + \Delta t$	60
5.4	Tipico comportamento reologico di un liquido non Newtoniano in condizioni dinamiche (immagine adattata da [62]).	62
5.5	Relazione tra gli intervalli di tempo utilizzati per il calcolo della viscosità con la formula di Green-Kubo. t_{run} e t_{comp} indicano rispettivamente la durata totale della simulazione e l'intervallo di tempo entro il quale i valori di input separati dal delta temporale (δ) vengono correlati.	64
5.6	Rappresentazione grafica di regioni ad elevata densità di punti (<i>cluster</i>). I punti singoli non appartenenti a nessun <i>cluster</i> sono cosiddetti rumorosi (<i>noise</i>). Elaborazione di Fig. 1 in Ref. [67].	65
5.7	Esemplificazione grafica delle fasi relative allo sviluppo dell'algoritmo DBSCAN basato sulla densità (elaborazione di Figg. 2-3 in Ref. [67]).	66
6.1	Rappresentazione grafica di un box di simulazione di dimensione $L = 20r_c$ in unità DPD contenente $\rho(20r_c)^3$ <i>bead</i> . Ogni sfera rappresenta un <i>bead</i> costituito da N_m molecole d'acqua.	69
6.2	Confronto dei risultati ottenuti dalle simulazioni DPD (simboli) con i valori predetti dalla teoria cinetica (linea punteggiata) [71] per il valore di viscosità del fluido DPD espresso in unità ridotte ($m = 1$, $k_B T = 1$, $r_c = 1$, $L_{\text{box}} = 20r_c$, $a = 25$, $\Delta t = 0.01$).	71

6.3	Funzione di distribuzione radiale a coppie (RDF) per il fluido DPD al variare del parametro della forza conservativa a (in unità DPD). Tale coefficiente è correlato al parametro di <i>coarse-graining</i> N_m dall'Eq. 4.23.	72
6.4	Diagramma di fase del Pluronic L64 in acqua (elaborazione di Fig. 2b in Ref. [10]). I punti rossi indicano le condizioni di temperatura e concentrazione del sistema alle quali il sistema è stato simulato. La temperatura di 25 °C equivale a $1k_B T$ unità DPD. L_1 , H, L_α e L_2 indicano rispettivamente le fasi micellare, esagonale, lamellare e micellare di tipo inverso. . .	74
6.5	Risultati della simulazione per una miscela di Pluronic L64 e acqua a diverse concentrazioni in peso di copolimero: 10% (a), 20% (b), 50% (c), 80% (d), 95% (e). I <i>bead</i> di colore bianco indicano i gruppi di PPO, quelli di colore rosso i gruppi di PEO e i <i>bead</i> di colore verde l'acqua.	75
6.6	Risultati dell'analisi delle microstrutture presenti nel sistema di simulazione ottenuti attraverso l'algoritmo di <i>clustering</i> al variare della dimensione del box di simulazione.	77
6.7	Snapshot degli aggregati identificati dall'algoritmo di <i>clustering</i> per tre diverse concentrazioni percentuali in massa di copolimero: 10%, 50% e 80% da sinistra verso destra.	78
6.8	Andamento del potenziale chimico standard degli aggregati molecolari in funzione del numero di aggregazione N per un valore di concentrazione di Pluronic L64 in acqua pari a 10 % m/m. La curva rossa è stata ricavata dall'equazione 2.10 del modello teorico [12] mentre i punti neri corrispondono ai risultati del <i>fitting</i> dei valori ottenuti dalla CMD in Fig. 6.6 con l'equazione analitica del modello teorico.	80
6.9	Andamento della viscosità η espressa in unità DPD in funzione del tempo di simulazione (in unità DPD) per diversi valori del coefficiente della forza dissipativa: $\gamma = 4.5$ (linea rossa), $\gamma = 45$ (linea gialla), $\gamma = 4.5 \times 10^3$ (linea verde) e $\gamma = 4.5 \times 10^4$ (linea azzurra). Il plateau nei profili delle curve indica il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Tutti i casi si riferiscono ad un box di simulazione di dimensione $L = 20r_c$ contenente 24000 <i>bead</i> totali, di cui 2400 di Pluronic (L64). In corrispondenza di tale concentrazione (10 % m/m) sono presenti 160 molecole di copolimero.	81
6.10	Andamento della viscosità a scorrimento nullo η_0 espressa in (Pa·s) in funzione della concentrazione di Pluronic L64 in acqua. I risultati della simulazione sono stati confrontati con i valori ottenuti sperimentalmente [73] per diversi valori del coefficiente della forza dissipativa.	82

-
- 6.11 Confronto dell'andamento della viscosità a scorrimento nullo η_0 espressa in (Pa·s) in funzione della concentrazione di Pluronic L64 in acqua ricavato dalle simulazioni con quello ottenuto sperimentalmente [73]. I profili sono stati calcolati variando un parametro per volta, mantenendo costanti gli altri parametri ad un valore pari a 45. A pedice sono indicate le specie a cui fanno riferimento i rispettivi parametri dissipativi. . . . 83
- 6.12 Confronto dell'andamento della viscosità a scorrimento nullo η_0 espressa in (Pa·s) in funzione della concentrazione di Pluronic L64 in acqua ricavato dalle simulazioni con quello ottenuto sperimentalmente [73]. I profili sono stati calcolati variando un parametro per volta, mantenendo costanti gli altri parametri ad un valore pari a 45. A pedice sono indicate le specie a cui fanno riferimento i rispettivi parametri dissipativi. . . . 84

Elenco delle tabelle

2.1	Parametro p del potenziale chimico standard delle molecole aggregate in particelle di forma e dimensionalità diverse [12].	26
5.1	Molecole incluse nei bead CG, volumi molari dei bead calcolati seguendo l'approccio di Durchschlag e Zipper [1], e volumi corrispondenti espressi in \AA^3 .	55
5.2	Parametri di interazione a_{ij} per le tre specie, PEO, PPO e acqua. Tutti i valori sono riportati in unità DPD.	56
5.3	Parametri di solubilità χ_{ij} per le tre specie, PEO, PPO e acqua.	56
5.4	Parametri del potenziale armonico adottati nel modello CG. I valori sono espressi in unità DPD.	56
6.1	Valori di α e p ricavati dal <i>fitting</i> dei risultati della CMD con l'equazione analitica del modello teorico (Eq. 2.10) per diverse concentrazioni di Pluronic in acqua espresse in percentuale in massa. La concentrazione micellare critica (CMC) è espressa in frazione in massa.	79

Introduzione

L'oggetto dello studio di questa tesi riguarda la simulazione di fluidi complessi. Molti dei fluidi che si utilizzano nell'industria alimentare, dei detergenti e in quella dei prodotti per la cura della persona sono fluidi complessi, le cui singole strutture molecolari interne possono evolvere nel tempo assumendo forme e dimensioni del tutto differenti tra loro. Le strutture molecolari (o microstrutture) che compongono tali fluidi sono facilmente distinguibili da quelle delle molecole contenute nei fluidi ordinari a causa delle loro notevoli dimensioni. La compresenza di scale spaziali e temporali diverse diventa dunque rilevante e, di conseguenza, i metodi molecolari convenzionali, basati su approcci completamente atomistici, risulterebbero impraticabili a causa dell'elevato costo computazionale. Per superare le difficoltà intrinseche riscontrate in tali metodi, si ricorre ad una tecnica di simulazione che opera ad una scala temporale e spaziale superiore e rispetto a quella molecolare tipica della dinamica molecolare "all atom", ma inferiore rispetto a quella macroscopica tipica dei modelli continui, come ad esempio la fluidodinamica computazionale. Dissipative Particle Dynamics (DPD) è tra le tecniche più promettenti in questo campo per la semplicità e versatilità del suo algoritmo. Tale metodo prevede l'utilizzo di modelli a "grana grossa" (*coarse-grained*), in cui gruppi di atomi e molecole, cosiddetti "bead", sono trattati come singole unità, rappresentanti ciascuna una componente molecolare complessa del sistema. In quest'ottica è dunque possibile simulare il comportamento idrodinamico di fluidi complessi con un numero considerevolmente inferiore di particelle, riducendo in tal modo lo sforzo computazionale.

L'obiettivo di questa tesi è quello di sviluppare un modello DPD ad hoc adatto a simulare il comportamento di un fluido strutturato composto da un copolimero anfifilico a blocchi in soluzione acquosa, validando a posteriori la sua capacità predittiva sulla base del confronto con dati sperimentali.

Il presente lavoro è suddiviso in due parti. Nella Parte I vengono esposte le nozioni teoriche fondamentali, nella Parte II sono presentati e discussi i risultati ottenuti dalle simulazioni, includendo le metodologie di sviluppo e di implementazione del modello computazionale utilizzato.

Il Capitolo 1 introduce brevemente i fluidi complessi con particolare riferimento ai copolimeri anfifilici a blocchi e al loro comportamento in soluzione acquosa. Nel Capitolo 2 viene presentato un modello termodina-

mico statistico in grado di riprodurre i fenomeni dell'auto-aggregazione o auto-organizzazione di molecole anfifiliche. Nel Capitolo 3 sono riportate le nozioni di base della Meccanica Statistica, con riferimento al concetto di equilibrio e a quello di non equilibrio per un sistema termodinamico. Il Capitolo 4 è dedicato a illustrare il metodo di simulazione DPD nella sua formulazione originale, fornendo le basi per la sua comprensione. Nel Capitolo 5 sono riportati le fasi di sviluppo del modello *coarse-grained* insieme a tutte le informazioni necessarie per condurre le simulazioni, includendo le linee guida per l'implementazione del modello DPD e dell'algoritmo di *clustering* volto ad identificare le microstrutture presenti nel sistema. Nel Capitolo 6 vengono presentati i risultati relativi all'analisi delle strutture molecolari che vengono a crearsi all'interno del fluido e al comportamento reologico che ne deriva. In Appendice A e B sono riportati i codici sviluppati e utilizzati in questo lavoro di tesi.

Parte I

Capitolo 1

Introduzione ai fluidi complessi

I fluidi complessi e in generale la materia soffice rappresentano una vasta classe di materiali utilizzati ampiamente in ambito industriale per le loro differenti applicazioni. I liquidi polimerici, le sospensioni colloidali e molti altri prodotti utilizzati quotidianamente, come ad esempio quelli per la pulizia domestica e l'igiene personale, rientrano in tale categoria di fluidi. I fluidi complessi esibiscono un comportamento intermedio tra i solidi e i liquidi convenzionali, in quanto sono in grado di scorrere come farebbe un liquido quando sono sottoposti a sforzi di taglio superiori a un certo valore critico, mantenendo nel contempo inalterata la forma alla stregua di un solido cristallino quando sono sottoposti a sforzi di taglio inferiori al valore critico [2]. Un'altra caratteristica importante risiede nella capacità di formare, anche in fase liquida, delle strutture auto-organizzate e ordinate. Tale peculiarità influisce sulle proprietà reologiche di tali fluidi, dimostratesi essere determinanti ai fini dell'utilizzo a cui essi sono destinati. Questo è il caso di molti fluidi impiegati nell'industria alimentare, dei cosmetici e dei prodotti per la cura del corpo, per i quali la reologia ed in particolare la viscosità, stabiliscono in larga misura la qualità del prodotto finale. A sua volta, il comportamento reologico dei fluidi complessi è fortemente influenzato dalla tipologia delle microstrutture che vengono a crearsi all'interno e con le quali è possibile caratterizzarli, distinguendoli dai liquidi e dai solidi ordinari. In questo capitolo sarà rivolta particolare attenzione ad una specifica tipologia di fluidi complessi, costituiti da copolimeri a blocchi anfifilici che, in presenza di un opportuno solvente selettivo, sono in grado di formare una grande varietà di microstrutture differenti.

1.1 I copolimeri anfifilici a blocchi: miscele di Pluronic e acqua

I copolimeri consistono di macromolecole ottenute mediante reazioni di sintesi fra monomeri diversi. La sequenza con la quale le unità monomeriche si

dispongono all'interno della macromolecola determina la tipologia specifica del copolimero. In particolare, un copolimero è definito a blocchi se le singole unità costituenti la macromolecola si presentano sotto forma di blocchi polimerici di varie lunghezze. Questi blocchi, che generalmente risultano chimicamente incompatibili tra loro, possono autoassemblarsi spontaneamente in soluzione acquosa, formando differenti microstrutture, fra le quali anche delle micelle al di sopra di un certo valore di concentrazione critico [3]. Nel caso dei copolimeri a blocchi anfifilici, tali micelle si formano per mezzo dell'aggregazione (o auto-organizzazione) spontanea di molecole anfifiliche, le quali, per effetto della loro affinità ambivalente nei riguardi di due ambienti tra loro non compatibili [4], si dispongono con un orientamento preferenziale. Il carattere anfifilico di questi copolimeri si manifesta pertanto in presenza di un solvente selettivo per la componente idrofila della macromolecola.

In questo lavoro di tesi è stato preso in esame una particolare classe di copolimeri anfifilici a blocchi non ionici, ampiamente studiati e analizzati sia in ambito industriale che in quello scientifico per le loro straordinarie doti di tensioattivo. Tali composti possono essere impiegati negli ambiti più disparati, da quello farmaceutico, per favorire la solubilizzazione di farmaci, a quello dei prodotti per la cura personale e della cosmesi per la formulazione di nuovi prodotti, fino al campo biotecnologico per proteggere i microrganismi dagli eventuali stress meccanici che potrebbero subire all'interno dei brodi di fermentazione [3]. Tali copolimeri, conosciuti con il nome commerciale di Polassameri o Pluronic[®] (marchio BASF), sono costituiti da tre blocchi rispettivamente di poli(etilene ossido), poli(propilene ossido) e poli(etilene ossido). I Polassameri sono sintetizzati per reazione di polimerizzazione con apertura di anello inizialmente del propilene ossido (PO) e successivamente dell'etilene ossido (EO) in presenza di potassio e idrossido di sodio come catalizzatori. La struttura molecolare del Pluronic, riportata in Fig. 1.1, consiste di due catene laterali leggermente idrofile di Polietileneossido (PEO) e una catena centrale leggermente idrofobica di Polipropileneossido (PPO), le cui lunghezze, vale a dire i pesi molecolari dei blocchi di PEO e PPO, e le rispettive composizioni (rapporto PPO/PEO) possono essere variate durante il processo di sintesi a seconda delle proprietà anfifiliche che si desiderano ottenere [3].

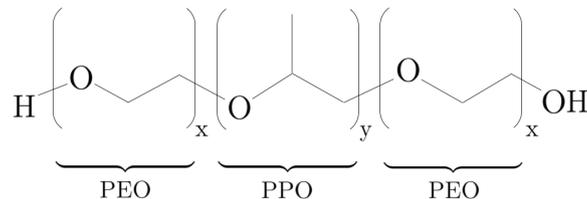


Figura 1.1: Formula di struttura della molecola di Pluronic[®].

In Figura 1.2 è illustrata la cosiddetta “griglia del Pluronic[®]” [3], in

cui sono riportate le differenti tipologie dei copolimeri disponibili commercialmente al variare del peso molecolare del blocco di PPO (lungo le linee verticali) e del rapporto PPO/PEO in termini di composizione (lungo le linee orizzontali). Il codice alfanumerico presente all'interno della griglia per ciascun composto è volto a identificare la tipologia di Pluronic. La lettera è indicativa dello stato fisico di aggregazione (P=paste, L=liquid, F=flake). La prima cifra o la prima e la seconda, in base ai casi, moltiplicate per 300 rappresentano il valore approssimativo del peso molecolare del blocco di PPO, mentre l'ultimo numero moltiplicato per 10 indica la percentuale in massa totale di PEO all'interno della molecola. Ad esempio, L64 indica un Pluronic allo stato liquido, con un peso molecolare di circa 1800 g/mol di PPO e contenente il 40% in massa di PEO.

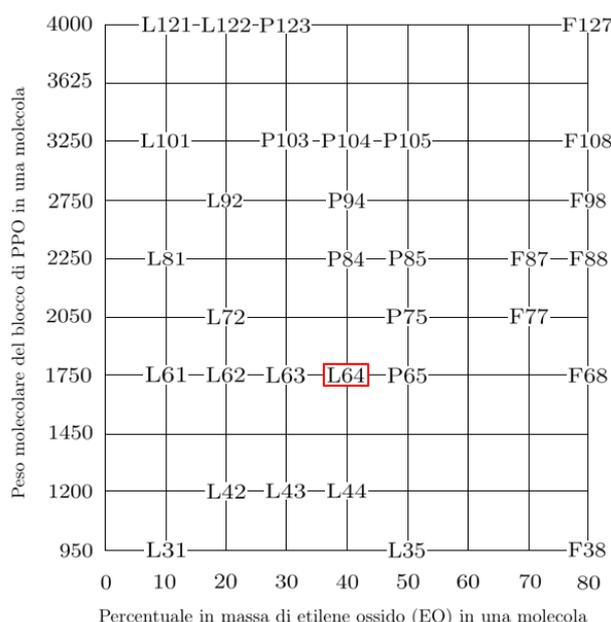


Figura 1.2: Griglia del Pluronic® (elaborazione di Fig. 2 in Ref. [3]). Lungo le verticali aumenta il peso molecolare del blocco di PPO nella molecola di copolimero, mentre lungo le orizzontali aumenta la percentuale in massa di EO all'interno del copolimero.

1.2 Micelle in soluzione acquosa: formazione, struttura, dinamica

I copolimeri a blocchi di poli(etilene ossido)-poli(propilene ossido)-poli(etilene ossido) esibiscono un comportamento molto simile a quello dei tensioattivi non ionici in soluzione acquosa, aggregandosi spontaneamente in micelle alle

più basse concentrazioni di copolimero e in fasi liquide cristalline in corrispondenza di concentrazioni più elevate [5]. La forma e la dimensione delle differenti microstrutture dipendono fortemente dalla temperatura, dalla concentrazione e dai rapporti in termini di composizione dei blocchi di PPO e PEO.

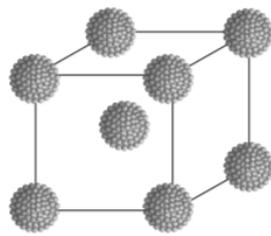
La tendenza dei copolimeri anfifilici ad aggregarsi in soluzione acquosa deriva essenzialmente da una diminuzione dell'energia libera all'interno della soluzione polimerica. In altri termini le molecole anfifiliche si organizzano spontaneamente al fine di minimizzare il contatto tra le loro componenti idrofobiche e l'ambiente acquoso polare [6]. La concentrazione micellare critica (CMC) e la temperatura micellare critica (CMT) sono i due parametri di base per caratterizzare il fenomeno di autoaggregazione. La CMC è definita come la soglia di concentrazione di copolimero al di sopra della quale le molecole anfifiliche iniziano ad aggregarsi. Analogamente, la CMT è il valore limite di temperatura al di sopra del quale inizia a manifestarsi il fenomeno dell'autoaggregazione, con conseguente formazione di micelle di forma quasi sferica, costituite da un nucleo di blocchi idrofobici (insolubili in acqua) e da una corona esterna composta dalle catene idrofile costituenti la componente polare del copolimero (solubile in acqua) [6]. Per concentrazioni e temperature inferiori rispettivamente ai valori di CMC e CMT, le molecole di Pluronic si presentano sotto forma di singoli monomeri in soluzione acquosa. Entrambi i blocchi di copolimero, PEO e PPO, sono in grado di formare legami idrogeno con il solvente acquoso per mezzo del loro debole carattere idrofilo. All'aumentare della temperatura (al di sopra della CMT) i monomeri di PPO disciolti in soluzione acquosa tendono a diventare meno rapidamente idrofili rispetto a quelli di PEO, causando l'associazione spontanea delle molecole di copolimero [7]. Le catene di PPO costituenti i Pluronic rappresentano quindi la componente rilevante nel processo di autoaggregazione; poiché la CMC e la CMT diminuiscono entrambe con la lunghezza della catena di PPO, la formazione di aggregati micellari si manifesta in corrispondenza di una quantità minore di PPO [6].

All'aumentare della concentrazione di copolimero in soluzione acquosa, le molecole di Pluronic iniziano a formare varie fasi liquide cristalline cosiddette *liotropiche*. Quando la densità delle micelle all'interno del volume della soluzione è abbastanza elevata, le code idrofile delle macromolecole di Pluronic iniziano ad interagire tra loro generando strutture cristalline cubiche ordinate (cubico a corpo centrato (CCC) o cubico a facce centrate (CFC)), in cui ciascun vertice del reticolo è rappresentato da una micella sferica intrappolata dalle corone micellari adiacenti (v. Fig. 1.3(a)). In questa configurazione la soluzione assume le caratteristiche tipiche di una fase semisolida cosiddetta *fase di gel*, con conseguente aumento della viscosità della miscela.

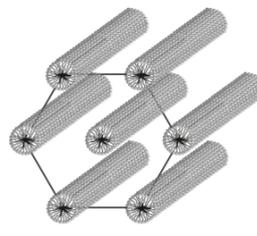
Le micelle di forma cilindrica, già formatesi a concentrazione intermedia in seguito all'allungamento dei blocchi di PPO presenti nelle micelle sferiche,

tenderanno a disporsi ai vertici di un reticolo cristallino ordinato generando così microstrutture di forma esagonale (v. Fig. 1.3(b)).

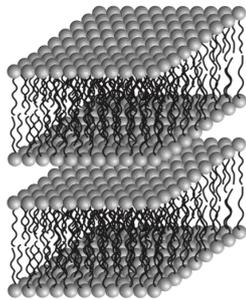
In corrispondenza di concentrazioni ancora più elevate, tali micelle a forma di bastoncino (*rod-like*) disposte ai vertici del reticolo accorceranno la propria distanza relativa fintantoché sarà possibile osservare la presenza di una cosiddetta *fase lamellare*, in cui strati sottili impilati di molecole di copolimero si alternano a strati di solvente acquoso (v. Fig. 1.3(c)) [8]. Infine, per concentrazioni molto elevate di copolimero, si originano le cosiddette *micelle inverse*. In questo caso è il solvente a costituire la fase dispersa all'interno della matrice polimerica, rappresentante la fase continua [9] (v. Fig. 1.3(d)).



(a) Fase cubica.



(b) Fase esagonale.



(c) Fase lamellare.



(d) Fase micellare di tipo inverso.

Figura 1.3: Tipiche fasi liquidi cristalline liotropiche formate da copolimeri anfifilici a blocchi in soluzioni acquose concentrate (immagine adattata da [9]). (a) Micelle sferiche di copolimeri a blocchi cristallizzate in un reticolo tridimensionale di forma cubica; (b) Micelle cilindriche di copolimeri a blocchi cristallizzate in un reticolo bidimensionale di forma esagonale; (c) Doppi strati di copolimeri a blocchi disposti sotto forma di lamelle; (d) Micelle inverse di forma sferica di copolimeri a blocchi.

Come regola generale, quando la frazione volumica dei blocchi di PEO è molto più elevata di quella dei blocchi di PPO, le molecole di copolimero tenderanno ad aggregarsi in micelle di forma sferica disponendosi ai vertici

di strutture cubiche ordinate; viceversa, per valori del rapporto PPO/PEO sufficientemente elevati, le molecole di Pluronic tenderanno a disporsi in modo tale da formare fasi esagonali e lamellari [8]. Da queste considerazioni, si evince che, a seconda del tipo di Pluronic, le microstrutture che vengono a formarsi all'interno della miscela possono assumere forme differenti. Per questa ragione risulta di fondamentale importanza la possibilità di prevedere il comportamento in soluzione dei differenti tipi di Pluronic attraverso i digrammi di fase, che riportano sull'asse delle ascisse la concentrazione di copolimero e su quello delle ordinate la temperatura. Tali diagrammi possono essere costruiti con l'ausilio di tecniche sperimentali, utilizzate per fornire una descrizione dettagliata della struttura del sistema in esame. Le tecniche più diffuse sono la diffusione a piccolo angolo di neutroni (Small-angle Neutron Scattering, SANS) e la diffusione a piccolo angolo di raggi-x (Small-angle Neutron Scattering, SAXS), mediante le quali è possibile identificare la morfologia e le dimensioni delle microstrutture presenti in soluzione. Per mezzo di tali tecniche viene misurata la variazione d'angolo tra la direzione del fascio collimato di neutroni o di raggi-x incidente contro il reticolo delle microstrutture rispetto alla direzione in cui lo stesso fascio viene diffuso (*scattered*). Da questo valore è possibile quindi risalire alle caratteristiche delle microstrutture in soluzione [8].

In Figura 1.4 è riportato il diagramma di fase per la miscela binaria Pluronic L64-acqua, ricavato utilizzando la tecnica di diffusione a piccolo angolo di raggi-x (SAXS) e la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al deuterio ($^2\text{H-NMR}$) [10]. In prossimità della temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$), le principali fasi osservate all'aumentare della concentrazione di Pluronic sono rispettivamente L_1 (fase micellare), H (fase esagonale), L_α (fase lamellare) e L_2 (fase micellare di tipo inverso). Al di sopra del valore di concentrazione micellare critica (CMC) le molecole di Pluronic inizieranno ad organizzarsi spontaneamente passando dallo stato disperso (monomeri) a quello aggregato, con conseguente formazione di micelle di forma quasi sferica. Il valore di concentrazione micellare critica per il Pluronic L64 in soluzione acquosa misurato sperimentalmente è pari a 0.015 [11].

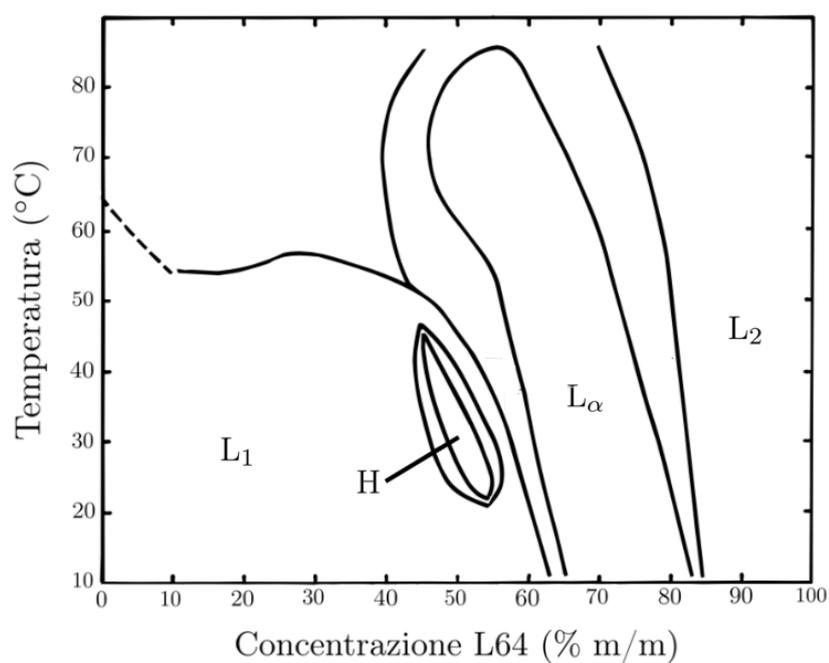


Figura 1.4: Diagramma di fase del Pluronic L64 in acqua (elaborazione di Fig. 2b in Ref. [10]). L₁, H, L_α e L₂ indicano rispettivamente le fasi micellare, esagonale, lamellare e micellare di tipo inverso.

Capitolo 2

Principi termodinamici dell'auto-aggregazione

L'obiettivo principale di questo capitolo consiste nel delineare un quadro statistico-termodinamico quanto più sintetico ed esauriente possibile relativamente alle microstrutture più comuni e alle dimensioni di aggregati micellari in soluzioni acquose di tensioattivi. In particolare, verrà presa in esame la teoria di base dell'auto-aggregazione per sistemi diluiti; lo scopo è quello di procedere sistematicamente verso una discussione fenomenologica approfondita dei potenziali chimici efficaci, nonché della natura delle forze intermolecolari in gioco. Una proprietà caratteristica dei tensioattivi consiste nella loro spontanea aggregazione in solventi acquosi, da cui ne risulta la formazione di strutture ben definite come micelle sferiche, aggregati cilindrici, vescicole, ecc. In ragione di ciò queste strutture e i sistemi che esse stesse formano - alle volte definiti collettivamente colloidi di associazione, fluidi complessi e materiali soffici (strutturati) - si distinguono dalle convenzionali particelle colloidali sotto un aspetto importante: a differenza delle particelle solide o delle macromolecole rigide come le proteine, sono "soffici" e flessibili, assumendo il comportamento di un fluido. Questo perché le forze che tengono unite le molecole anfifiliche derivano da interazioni più deboli del tipo van der Waals o da interazioni elettrostatiche. Pertanto, una variazione delle condizioni della soluzione, come la concentrazione di elettroliti o il pH, non solo influirà sulle interazioni tra gli aggregati, ma influenzerà anche le forze intermolecolari all'interno di ciascuno di essi, modificando così le dimensioni e la forma delle strutture stesse. È quindi necessario considerare le interazioni intermolecolari rilevanti che determinano come e perché determinate molecole si associano in varie strutture ben definite.

2.1 Equazioni termodinamiche dell'auto-aggregazione

Le molecole anfifiliche disciolte in soluzione danno luogo a strutture aggregate di diverse dimensioni (Figura 2.1). La condizione di equilibrio termodinamico è derivata imponendo la costanza del potenziale chimico di molecole identiche appartenenti ad aggregati di dimensioni diverse [12]. Risulta:

$$\mu = \mu_1^0 + k_B T \log X_1 = \mu_2^0 + \frac{1}{2} k_B T \log \frac{1}{2} X_2 = \mu_3^0 + \frac{1}{3} k_B T \log \frac{1}{3} X_3 = \dots ,$$

più utilmente riscritta in forma compatta:

$$\mu_N = \mu_N^0 + \frac{k_B T}{N} \log \left(\frac{X_N}{N} \right) = \text{costante}, \quad N = 1, 2, 3, \dots , \quad (2.1)$$

dove k_B e T indicano rispettivamente la costante di Boltzmann e la temperatura del sistema, μ_N è il potenziale chimico medio di una molecola in un aggregato di dimensione N , μ_N^0 è il potenziale chimico standard negli aggregati di dimensione N , X_N è la concentrazione¹ delle molecole in aggregati di dimensione N espressa in termini di frazione massica o frazione molare a seconda dell'unità scelta per esprimere il potenziale chimico [12]. $N=1$, μ_1^0 e X_1 si riferiscono alla presenza di monomeri in soluzione. L'Eq. (2.1) può essere derivata analogamente mediante la nota *legge di azione di massa* come segue: in riferimento alla Figura 2.1 si definiscono una velocità di *aggregazione* e una di *disgregazione*

$$\text{velocità di aggregazione} = k_1 X_1^N ,$$

$$\text{velocità di disgregazione} = k_N (X_N / N) ,$$

dove

$$K = \frac{k_1}{k_N} = \frac{X_N / N}{X_1^N} , \quad (2.2)$$

è il rapporto delle due velocità di reazione, nonché la costante di equilibrio di aggregazione e disgregazione micellare. Per «*aggregazione*» s'intende il processo in cui le molecole di tensioattivo passano dallo stato disperso a quello aggregato; viceversa, per «*disgregazione*» si fa riferimento al processo in cui le molecole di tensioattivo passano dallo stato aggregato a quello disperso.

Facendo riferimento alla relazione generale di equilibrio per un sistema a pressione e temperatura costante che soddisfi il vincolo della conservazione della massa, e ricordando l'espressione differenziale dell'energia libera di Gibbs, la relazione a cui si perviene è la seguente:

$$dG_{T,P} = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 + RT \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = 0 , \quad (2.3)$$

¹Le equazioni sono valide per un sistema infinitamente diluito [12].

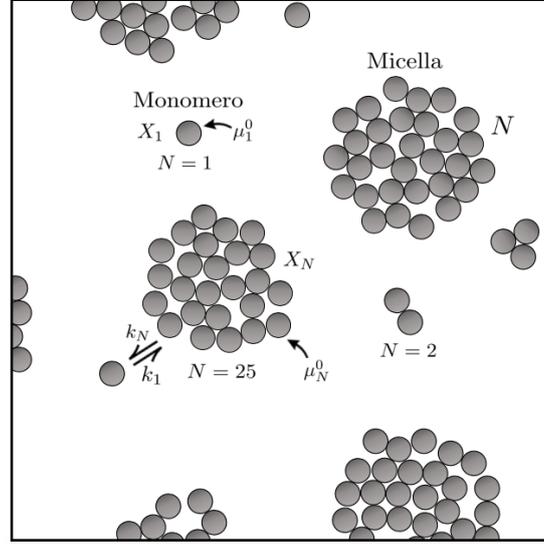


Figura 2.1: Formazione di micelle in soluzione per mezzo dell'auto-aggregazione spontanea di molecole anfifiliche (elaborazione di Fig. 19.3 in [12]).

dove il potenziale chimico μ_i è stato ricavato integrando l'equazione di Gilbert Newton Lewis che lega il potenziale chimico all'attività del composto *i-esimo*, definita dal rapporto delle fugacità dello stesso composto nello stato del sistema e in quello di riferimento [13]. In Eq. 2.3 i termini n_i , ν_i e a_i indicano rispettivamente il numero di moli, il coefficiente stechiometrico e l'attività del composto *i-esimo* presente nel sistema. Dal momento che i termini dell'Eq. (2.3) corrispondono rispettivamente alla variazione dell'energia libera di Gibbs nello stato di riferimento (ΔG^0) e alla costante di equilibrio della reazione (K), l'espressione può essere riscritta nella forma:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{kT}\right) = \exp\left[-N\left(\frac{\mu_N^0 - \mu_1^0}{kT}\right)\right]. \quad (2.4)$$

Uguagliando le relazioni (2.2) e (2.4) si ottiene:

$$K = \frac{k_1}{k_N} = \frac{X_N/N}{X_1^N} = \exp\left[-N\left(\frac{\mu_N^0 - \mu_1^0}{kT}\right)\right]. \quad (2.5)$$

Rimaneggiando algebricamente l'equazione risultante (2.5) è possibile ottenere un'espressione equivalente per il valore di concentrazione molecolare in aggregati di dimensione N :

$$X_N = N \left\{ (X_M/M) \exp\left[M\left(\frac{\mu_M^0 - \mu_N^0}{kT}\right)\right] \right\}^{N/M}, \quad (2.6)$$

dove M indica il numero di aggregazione relativo ad uno stato di aggregazione di riferimento arbitrario. Ponendo $M = 1$, ovvero riferendosi agli aggregati di dimensione unitaria (monomeri), l'Eq. (2.6) diventa:

$$X_N = N \left\{ X_1 \exp \left[\left(\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right) \right] \right\}^N . \quad (2.7)$$

Le relazioni (2.6) e (2.7) insieme al vincolo stechiometrico per la concentrazione totale di tensioattivo, C :

$$C = X_1 + X_2 + X_3 + \dots = \sum_{N=1}^{\infty} X_N , \quad (2.8)$$

definiscono completamente il sistema. La concentrazione totale di tensioattivo ha la stessa unità di misura di X_N , che si ricorda essere espressa in frazioni massiche o molari a seconda dei casi.

La formazione di aggregati dipende dall'energia d'interazione tra le molecole presenti nello stato aggregato e in quello disperso (monomeri). Se le molecole in aggregati di dimensioni diverse (inclusi i monomeri) presentassero tutte la stessa interazione con le molecole circostanti, il valore di μ_N^0 in (2.7) rimarrebbe costante e, di conseguenza, la maggior parte delle molecole presenti nel sistema si troverebbe nello stato disperso ($N = 1$).

La condizione necessaria affinché si formino aggregati stabili di grande dimensione è che $\mu_N^0 < \mu_1^0$ per alcuni valori di N - ad esempio quando μ_N^0 diminuisce progressivamente all'aumentare di N . Al contrario, se μ_N^0 dovesse aumentare al crescere di N , la probabilità che si originino aggregati di grande dimensione diminuirebbe gradualmente. L'esatto andamento del potenziale chimico al variare di N determina, inoltre, molte delle proprietà fisiche degli aggregati, tra cui loro la dimensione media. Tale dipendenza può essere determinata in prima approssimazione a partire dalla conformazione spaziale degli aggregati. In prima istanza si consideri una sospensione contenente aggregati a forma di bastoncino (*rod-like*), costituiti da catene lineari di unità monomeriche in equilibrio con i monomeri presenti in soluzione; l'energia di "legame" tra due unità monomeriche è pari a $-\alpha kT$. L'energia libera totale di interazione $N\mu_N^0$ di un aggregato costituito da N monomeri è data da:

$$N\mu_N^0 = -(N-1)\alpha kT ,$$

da cui si ricava la succitata relazione che descrive l'andamento del potenziale chimico in funzione di N :

$$\mu_N^0 = - \left(1 - \frac{1}{N} \right) \alpha kT = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N} . \quad (2.9)$$

Pertanto, all'aumentare di N , l'energia libera media μ_N^0 decresce asintoticamente verso il valore μ_∞^0 che rappresenta l'energia libera di interazione di una

Tabella 2.1: Parametro p del potenziale chimico standard delle molecole aggregate in particelle di forma e dimensionalità diverse [12].

Aggregato	p
Cilindro	1
Disco	1/2
Sfera	1/3

molecola in un aggregato avente dimensione infinita. L'Eq. (2.9) può essere generalizzata al caso di aggregati bidimensionali (dischi) e tridimensionali (sfere) come segue:

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^p}, \quad (2.10)$$

dove α è una costante positiva legata alla forza delle interazioni intermolecolari e p è un parametro che dipende dalla forma e dalla dimensionalità degli aggregati. Nella Tabella 2.1 vengono riportati i valori del parametro p per alcune comuni strutture di aggregati, ricavati a partire da considerazioni di carattere geometrico.

2.2 Concentrazione micellare critica

Conoscendo l'andamento dell'energia libera media di interazione per singola molecola μ_N^0 dall'Eq. (2.10), è possibile calcolare il valore di concentrazione minima alla quale si ha la formazione di aggregati molecolari: incorporando l'Eq. (2.10) nelle due equazioni fondamentali dell'autoaggregazione, equazioni (2.7) e (2.8), si ottiene:

$$\begin{aligned} X_N &= N \left\{ X_1 \exp \left(\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right) \right\}^N \\ &= N \left\{ X_1 \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{1}{N^p} \right) \right] \right\}^N \approx N (X_1 e^\alpha)^N. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Per concentrazioni sufficientemente basse di monomero X_1 , così che $X_1 e^\alpha$ o $X_1 \exp[(\mu_1^0 - \mu_N^0)/kT]$ sia molto minore di 1, si ha $X_1 > X_2 > X_3 > \dots$ per ogni valore di α . Pertanto, a basse concentrazioni la maggior parte delle molecole in soluzione si troveranno sotto forma di monomeri isolati, ovvero $X_1 \approx C$, come mostrato in Figura 2.2. Tuttavia, poiché X_N non può mai eccedere l'unità, è evidente dall'Eq. (2.11) che il valore $\exp[-(\mu_1^0 - \mu_N^0)/kT]$ o $e^{-\alpha}$ corrisponde al limite superiore per X_1 . Tale concentrazione è definita concentrazione di aggregazione critica (CAC), o più comunemente

concentrazione micellare critica (CMC)². Al di sopra di tale concentrazione, un'ulteriore aggiunta di molecole di tensioattivo provoca la formazione di strutture aggregate, lasciando la concentrazione di monomeri (X_1) pressoché invariata (v. Figura 2.2). La concentrazione micellare critica è esprimibile nella seguente forma generale:

$$(X_1)_{\text{critico}} = \text{CMC} \approx \exp\left(-\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT}\right). \quad (2.12)$$

Se μ_N^0 deriva dall'Eq. (2.10), la relazione è semplice:

$$(X_1)_{\text{critico}} = \text{CMC} \approx e^{-\alpha} \quad \forall p. \quad (2.13)$$

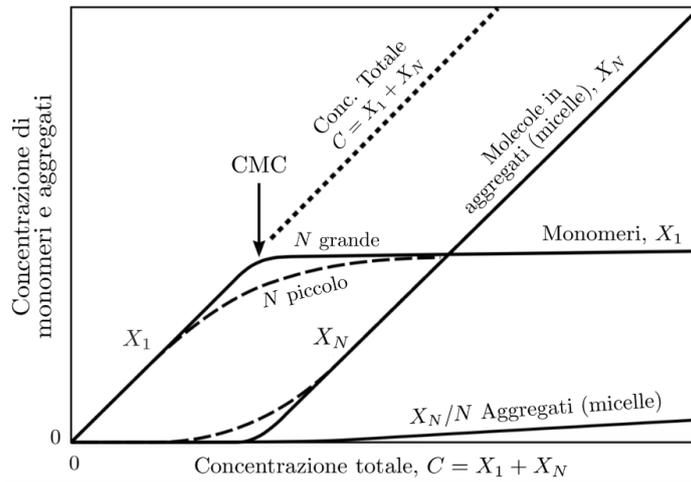


Figura 2.2: Concentrazione dei monomeri e degli aggregati di dimensione N in funzione della concentrazione totale di tensioattivo, C (elaborazione di Fig. 19.5 in [12]).

2.3 Distribuzione dimensionale degli aggregati

In media un aggregato contiene un certo numero di molecole definito come *numero di aggregazione micellare medio*. Poiché non tutte le strutture in soluzione sono costituite esattamente dallo stesso numero di molecole, il sistema può presentare una significativa polidispersità, frutto di un naturale stato termodinamico determinato per lo più dalle forze intermolecolari

²Il concetto di micella, intesa come aggregato di molecole di tensioattivo, ebbe origine nei primi anni del secolo scorso quando McBrain, noto chimico inglese, nel 1913 cercò per la prima volta di comprendere l'anomala dipendenza dalla concentrazione di molte proprietà fisiche di soluzioni acquose di sapone [14].

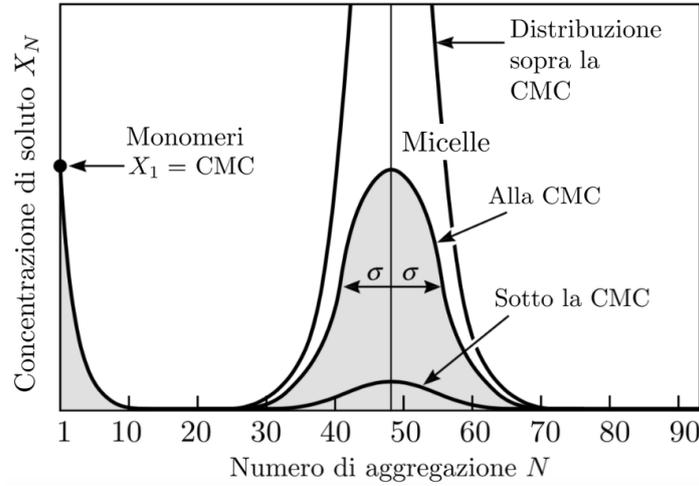


Figura 2.3: Rappresentazione della distribuzione degli aggregati in funzione del numero di aggregazione per tre diverse concentrazioni (elaborazione di Fig. 19.8 in [12]).

tra le molecole all'interno dell'aggregato. Un esempio di distribuzione delle dimensioni è schematizzato in Figura 2.3. In corrispondenza del valore di concentrazione micellare critica (regione della curva evidenziata) si ha $X_1 \approx X_M$ dove M indica il numero di aggregazione micellare medio. In seguito verrà dimostrato che per micelle sferiche la forma della distribuzione si avvicina ad essere una Gaussiana con deviazione standard $\sigma \approx \sqrt{M}$.

Al fine di comprendere come la polidispersità si manifesta dal punto di vista termodinamico, si prende in considerazione il caso più semplice di aggregati lineari, per i quali $p = 1$ nell'Eq. (2.10). Sostituendo $p = 1$ in (2.11), si ottiene:

$$X_N = N(X_1 e^\alpha)^N e^{-\alpha}. \quad (2.14)$$

Poiché al di sopra della CMC si ha $X_1 e^\alpha \leq 1$, l'Eq. (2.14) denota che X_N è proporzionale ad N per bassi valori del numero di aggregazione, ovvero la concentrazione di molecole di tensioattivo in questi aggregati aumenta in misura proporzionale loro dimensione con formazione di aggregati di dimensione finita. Al contrario, la distribuzione diventa altamente polidispersa (assenza di formazione di aggregati micellari) quando il valore del numero di aggregazione N è elevato. In quest'ultimo caso, il termine $(X_1 e^\alpha)^N$ diviene dominante, contribuendo a portare a zero X_N per N tendente ad infinito.

Il caso di $p = 1$ è in netto contrasto con quello di $p < 1$ (riferito a dischi e sfere) in cui, in corrispondenza di CMC, si verifica una brusca transizione di fase con la formazione di un aggregato di dimensione infinita e, pertanto, il concetto di distribuzione dimensionale non è più applicabile. Per aggregati

della tipologia “a disco” e aggregati sferici, l’Eq. (2.11) diventa:

$$X_N = N[X_1 e^\alpha]^N e^{-\alpha N^{1/2}} \quad \text{per dischi } (p = 1/2), \quad (2.15)$$

$$X_N = N[X_1 e^\alpha]^N e^{-\alpha N^{2/3}} \quad \text{per sfere } (p = 1/3). \quad (2.16)$$

Si nota dunque che, in contrapposizione con l’Eq. (2.14), il secondo termine esponenziale non è più costante ma decresce rapidamente all’aumentare del numero di aggregazione N . Infine, dall’Eq. (2.6) è possibile definire la distribuzione dimensionale del numero degli aggregati nel modo seguente:

$$X_N/N = \text{Cost.} e^{-N/M}. \quad (2.17)$$

La concentrazione del numero di aggregati aumenta per aggregati di piccola dimensione, mentre decresce gradualmente fino ad annullarsi per aggregati caratterizzati da valori di N elevati ($N > M$). L’Eq. (2.17) si applica ad aggregati monocomponente per i quali $p = 1$ in Eq. (2.6). Ciò include qualsiasi aggregato a “catena” (o aggregati polimerici), micelle cilindriche e strutture fibrose come microfilamenti e microtubuli.

Poiché finora si è considerato solo il caso di strutture per le quali $p = 1$, di seguito verrà preso in considerazione il comportamento di micelle sferiche ($p = 1/3$), con particolare riferimento alla distribuzione del numero di aggregati. Per queste strutture, il numero di aggregazione medio M al di sopra di CMC varia con la radice quadrata della concentrazione totale di tensioattivo. Al contrario, le strutture monodisperse hanno numeri di aggregazione che non variano molto con la concentrazione. Inoltre, per distribuzioni molto disperse, il numero di aggregazione medio è altamente sensibile alla concentrazione totale di tensioattivo, C . Formalmente questo è esprimibile mediante la seguente relazione:

$$\sigma^2 \approx \frac{\partial \log \langle N \rangle}{\partial \log C}. \quad (2.18)$$

In questo caso, μ_N^0 non decade più gradualmente all’aumentare di N , come indicato dall’Eq. (2.10), ma presenta un profilo parabolico con un minimo in corrispondenza di $N = M$. Tale andamento è esprimibile mediante la relazione:

$$\mu_N^0 - \mu_M^0 = \Lambda(\Delta N)^2, \quad (2.19)$$

dove $\Delta N = (N - M)$. Ne deriva che la distribuzione di X_N , ottenuta a partire dall’Eq. (2.6) come

$$X_N = N \left\{ \left(\frac{X_M}{M} \right) \exp \left(-M \frac{\Lambda(\Delta N)^2}{kT} \right) \right\}^{N/M}, \quad (2.20)$$

assumerà la forma di una Gaussiana centrata in M (v. Figura 2.3) con una deviazione standard nel numero di aggregazione pari a

$$\sigma = \sqrt{\frac{kT}{2M\Lambda}} . \quad (2.21)$$

Capitolo 3

Elementi di Meccanica Statistica

La Meccanica Statistica è una branca della fisica in grado di fornire una visione estremamente precisa del mondo macroscopico partendo da fenomenologie di livello inferiore caratterizzate dall'interazione di singole entità interagenti tra loro: gli atomi e le molecole.

In questo capitolo si tratteranno brevemente le basi della termostatica (o termodinamica di equilibrio), seguendo un approccio basato sull'equazione fondamentale [15]. Le sezioni successive saranno dedicate alla Meccanica Statistica di equilibrio (detta anche *termodinamica statistica*) con riferimento ai Sistemi Dinamici e al metodo di Gibbs basato sull'insieme canonico.

3.1 La termodinamica di equilibrio

La maggior parte dei sistemi macroscopici esistenti in natura esibiscono un comportamento reversibile, riducendosi a stati cosiddetti *semplici* le cui proprietà non dipendono da cause esterne pregresse ma bensì solamente da fattori propri dei sistemi stessi [15]. In alcuni casi l'evoluzione è rapida; in altri è molto lenta. Tali stati fondamentali, che per definizione sono indipendenti dal tempo, sono detti *stati di equilibrio*. La termodinamica di equilibrio cerca di descrivere questi stati di equilibrio verso i quali tutti i sistemi evolvono. Per convertire quest'affermazione in un postulato formale, si riconosce innanzitutto la presenza di variabili estensive per un sistema semplice.

Postulato 1 *Gli stati di equilibrio sono particolari stati di sistemi semplici che, macroscopicamente, sono caratterizzati dal volume V , dalla composizione chimica $N = (N_1, N_2, \dots, N_r)$ e dall'energia interna U [16].*

Sulla base di queste variabili segue il secondo importante postulato della termostatica:

Postulato 2 *Per tutti gli stati di equilibrio di un sistema composto, cioè formato da sistemi semplici, esiste una funzione (detta entropia S)*

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r), \quad (3.1)$$

che è massima per i valori assunti dai parametri estensivi dei sottosistemi in assenza di vincoli interni [16].

Per *vincoli interni* si intende quei vincoli che non permettono alcun tipo di flusso (di materia ed energia) tra i sottosistemi di un sistema composto. La relazione (3.1), che definisce l'entropia come funzione di variabili estensive, è detta *equazione fondamentale*. Tale relazione descrive completamente il sistema all'equilibrio dal punto di vista termodinamico.

3.2 I Sistemi Dinamici e il formalismo Hamiltoniano

Lo studio delle leggi della meccanica classica pone a fondamento la teoria dei Sistemi Dinamici. Un *Sistema Dinamico* è un sistema definito da un insieme di punti $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ appartenenti ad una varietà n -dimensionale ciascuno dei quali definisce un possibile stato che il sistema può assumere [17]. Lo spazio degli stati è detto *spazio delle fasi* del sistema. L'evoluzione temporale di tali stati, e dunque la dinamica sullo spazio delle fasi, è governata da un sistema di equazioni differenziali, formulabile con la notazione

$$\dot{\mathbf{x}} = f(x), \quad \mathbf{x} \in M, \quad (3.2)$$

dove M è una varietà differenziabile n -dimensionale e la funzione f è detta campo vettoriale su M . La soluzione al tempo t , corrispondente alla condizione iniziale x , è esprimibile attraverso la mappa: $\phi_t: M \rightarrow M$. L'insieme di tutte le funzioni

$$\phi = \{\phi_t, t \in \mathbb{R}\}, \quad (3.3)$$

è detto *flusso* del sistema [17].

La trasformazione di un sistema di equazioni differenziali nella forma dell' Eq. (3.2) consente di facilitare la comprensione dei fenomeni in gioco utilizzando un linguaggio idrodinamico. Se si considera un sistema meccanico conservativo che segue la seconda legge di Newton, l'Eq. (3.2) può infatti essere interpretata come l'evoluzione nello spazio delle fasi delle particelle di un fluido: la soluzione $\phi(x_0, t)$ descrive il moto di una particella del fluido che al tempo $t = 0$ si trovava nel punto x_0 dello spazio delle fasi. Le traiettorie delle particelle, dette *linee di flusso*, compongono il *ritratto di fase* del sistema. A titolo di esempio, si consideri il ritratto di fase del pendolo semplice mostrato nella Figura 3.1; le traiettorie nel piano delle fasi xv sono rappresentate dalle linee di flusso del campo di velocità.

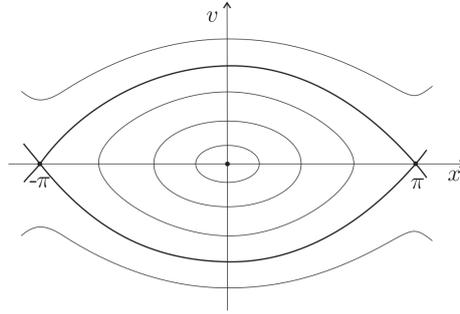


Figura 3.1: Il ritratto di fase del pendolo (immagine adattata da [17]).

Tra le questioni fondamentali relative ai Sistemi Dinamici, il formalismo Hamiltoniano, o canonico, si è rivelato essere uno strumento indispensabile per la comprensione di problemi complessi relativi al mondo fisico - la teoria ergodica e la meccanica statistica utilizzano il punto di vista Hamiltoniano per caratterizzare il moto nei sistemi meccanici complessi [18]. Si richiama allora innanzitutto la nozione di sistema Hamiltoniano: un sistema dinamico è detto *Hamiltoniano* se è definito da una varietà a dimensioni pari (lo spazio delle fasi) e da una funzione detta *Hamiltoniana*, \mathcal{H} , la quale determina l'evoluzione del sistema mediante le *equazioni di Hamilton* (o equazioni canoniche)

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}}, \quad \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}, \quad (3.4)$$

dove p sono i *momenti coniugati* delle coordinate generalizzate q che determinano, istante per istante, la posizione del sistema nello spazio delle fasi.

Con riferimento alla definizione di Eq. (3.3), la soluzione delle equazioni (3.4) rappresenta il flusso del sistema Hamiltoniano, $\phi_{t,\mathcal{H}}$ che gode della seguente proprietà, nota come *teorema di Liouville*: *il flusso nello spazio delle fasi, corrispondente alle equazioni di Hamilton, conserva il volume in questo spazio* [18]. Questo significa che, istante per istante, ciascuna regione dello spazio delle fasi potrà subire qualsiasi tipo di deformazione ad opera del flusso Hamiltoniano senza subire alcuna variazione di volume. Nella Figura 3.2 è stato esemplificato ciò che enuncia il teorema di Liouville raffigurando una piccola goccia di inchiostro che diffonde all'interno di un grande contenitore d'acqua mantenendo invariato il suo volume [19].

Più in generale il flusso Hamiltoniano, oltre a conservare il volume nello spazio delle fasi, preserva la misura di Lebesgue, $dx (= dqdp)$, la quale è invariante per trasformazioni canoniche³ e dunque, per il teorema di Liouville,

³Il formalismo Hamiltoniano gode di una vasta classe di trasformazioni di coordinate ammissibili, chiamate *trasformazioni canoniche*. Si ricorda che gli stati possibili di un sistema Hamiltoniano sono rappresentati dai punti $x = (p, q)$ di una varietà differenziabile a $2n$ dimensioni.

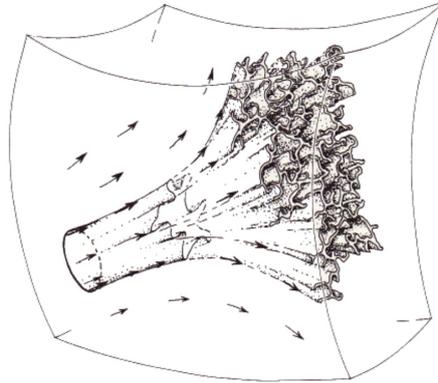


Figura 3.2: Raffigurazione della conservazione del volume di una piccola goccia d'inchiostro che diffonde all'interno di un contenitore d'acqua (immagine adattata da [19]).

invariante rispetto al flusso Hamiltoniano. Poiché nei sistemi Hamiltoniani l'energia si conserva, il flusso è confinato in superfici di energia costante e consiste in linee (di flusso) parallele alle superfici stesse. Esiste una misura invariante del flusso Hamiltoniano limitato a tali superfici che assegna al volume $|V_E|$ dell'intera superficie di energia costante un valore noto come *densità degli stati*, da cui si ottiene la cosiddetta *misura microcanonica* o *distribuzione di probabilità microcanonica*. La misura microcanonica è definita dunque dalla densità di probabilità uniforme sulla superficie con energia fissata, in cui tutti gli stati (e solo questi) hanno la stessa probabilità di realizzarsi [20].

Un'altra questione fondamentale nell'ambito della teoria dei sistemi dinamici riguarda la teoria ergodica, per mezzo della quale è possibile caratterizzare la termodinamica di un sistema a partire dalla conoscenza dell'evoluzione temporale del sistema stesso. La proprietà di ergodicità per un sistema fisico⁴ permette di dedurre il suo comportamento macroscopico a partire da quello atomistico microscopico. Nella sezione successiva risulterà più chiara l'importanza della teoria ergodica, proposta nel tentativo di creare un modello termodinamico riconducibile alle idee di Boltzmann e Gibbs, fondatori della Meccanica Statistica.

⁴Qualora non fosse possibile dimostrare l'ergodicità di un sistema fisico è necessario ricorrere alla cosiddetta *Ipotesi Ergodica* (vedi Sez. 3.3). Si tenga in considerazione il fatto che la maggioranza dei sistemi termodinamici di interesse non possono definirsi intrinsecamente ergodici.

3.3 L'insieme canonico

Sia dato un sistema termodinamico costituito da un numero molto elevato di sottoinsiemi identici non interagenti⁵. Si definisce *stato microscopico* del sistema termodinamico o *microstato*, l'insieme dei punti appartenenti allo spazio delle fasi dell'*i*-esimo sottosistema o, in modo equivalente, il singolo punto \mathbf{x} dello spazio delle fasi dell'intero sistema. Con il termine *sistema* ci si riferirà sempre ad un sistema termodinamico macroscopico il cui stato è definito *stato macroscopico* o *macrostato*. Un ensemble è un'ipotetica raccolta di un numero infinito di sistemi non interagenti, ognuno dei quali si trova nello stesso macrostato (stato termodinamico) del sistema di interesse. Sebbene i membri dell'ensemble siano macroscopicamente identici, mostrano una grande varietà di microstati, dal momento che molti microstati diversi sono compatibili con un dato macrostato [21].

Nella sezione precedente si è introdotta la funzione densità degli stati dandone un'interpretazione probabilistica, secondo la quale, per il cosiddetto principio di *equiprobabilità degli stati microscopici*, la probabilità di trovare il sistema in un generico sottoinsieme dello spazio delle fasi coincide con il suo volume (a meno della normalizzazione). Quest'ipotesi fondamentale proveniente dall'idea di Boltzmann, nota come *Ipotesi Ergodica*, isola tra tutte le distribuzioni compatibili con il teorema di Liouville la distribuzione microcanonica, a partire dall'informazione dinamica di una singola traiettoria. In pratica, i microstati di un ensemble microcanonico compatibili con un certo macrostato, avranno tutti la stessa probabilità di realizzarsi, fornendo il medesimo contributo alla media in fase. Pertanto, il teorema ergodico risulta essenziale per dimostrare che il valore medio di una variabile fisica può essere calcolato a partire dalla distribuzione di probabilità microcanonica

$$\langle f \rangle = \int_{\Omega} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^N \mathbf{q} d^N \mathbf{p} . \quad (3.5)$$

A supporto della considerazione per cui l'ipotesi ergodica risulti essenziale al fine di dedurre una variabile fisica a partire dalla conoscenza microscopica del sistema, si faccia riferimento alla misura di una variabile macroscopica $Y = f(X)$. Poiché una misura sperimentale non potrà mai essere istantanea, ciò che l'esperimento misura è la media temporale

$$\bar{F}(X_t) = \lim_{\bar{t} \rightarrow \infty} \frac{1}{\bar{t}} \int_0^{\bar{t}} F(X_t) dt , \quad (3.6)$$

dove \bar{t} indica il tempo di misura. La procedura di limite è giustificata dal valore del tempo \bar{t} estremamente lungo se osservato sulla scala macroscopica [16]. L'ipotesi ergodica consente dunque di sostituire alle medie temporali,

⁵In realtà la presenza di un potenziale di interazione tra i sottoinsiemi garantisce una significativa evoluzione del sistema. Tuttavia lo si considera trascurabile ai fini dei calcoli.

difficili da derivare, le medie in fase. Tale nozione di sistema ergodico è alla base della definizione di ergodicità nell'ambito della meccanica statistica, e verrà utilizzata per caratterizzare lo stato di un sistema termodinamico.

Si consideri un sistema termodinamico in equilibrio con un sistema molto più grande, identificato come serbatoio di calore, la cui temperatura è fissata e mantenuta costante. Tuttavia, a causa di piccole fluttuazioni con il serbatoio di calore, l'energia del sistema non si mantiene costante. Oltre alla temperatura, anche il volume e la composizione del sistema non variano. A partire dallo stato microscopico del sistema composto (sistema + serbatoio), secondo il postulato dell'equiprobabilità a priori [21], è possibile calcolare il valore medio di una qualunque proprietà fisica $f = f(x)$ utilizzando la distribuzione di probabilità microcanonica per il sistema composto (v. Eq. 3.5). Il punto x indica il punto di fase del sistema. Si ottiene così

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int f(x) e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.7)$$

dove la costante \mathcal{Z} , chiamata *funzione di partizione canonica*, la si calcola ponendo $f(x) = 1$. Il termine $e^{-\beta \mathcal{E}(x)}$, comunemente detto *fattore di Boltzmann*, definisce la modalità con cui i sistemi dell'ensemble sono distribuiti o "partizionati" tra i possibili microstati dello spazio delle fasi. La misura $\rho_\beta(x) dx$, dove $\rho_\beta(x) = e^{-\beta \mathcal{E}(x)} / \mathcal{Z}$ rappresenta la *densità di probabilità canonica*, è chiamata misura canonica, o in modo equivalente *insieme canonico*.

Una quantità molto importante, calcolata per mezzo dalla distribuzione canonica, è il valore medio della distribuzione delle velocità in un gas ideale, espressa nella forma seguente:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F}_v(\mathbf{v}) \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{i=1}^N \int_{\Gamma} \delta\left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} - \mathbf{v}\right) e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \frac{d^3N_{dq} d^3N_{dp}}{N!} \\ &= N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left\{ -\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} \right\}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Finora si è fatto riferimento al solo caso dell'insieme canonico (NVT) in cui la composizione, ovvero il numero delle particelle del sistema (N), il volume (V) e la temperatura (T) vengono mantenuti costanti. Volendo generalizzare tale insieme, si supponga di voler mantenere fissato il valore delle altre proprietà intensive, come la pressione o il potenziale chimico. Per un sistema in cui i valori di composizione (N), volume (V) ed energia (E) vengono fissati e mantenuti costanti, ci si riferisce all'*insieme microcanonico* (NVE). Considerando invece il caso in cui la proprietà intensiva è il potenziale chimico, con variabile coniugata N , l'insieme è chiamato *gran canonico* (μ VT), il quale può scambiare materia con l'ambiente circostante. Infine, se a mantenersi costante sono la composizione (N), la pressione (p) e la temperatura (T), ci si sta riferendo all'insieme *isobaro-isoterma* (NpT).

3.4 Nozioni di Meccanica Statistica di non Equilibrio

La meccanica statistica di non equilibrio è volta alla comprensione fenomenologica dei processi di rilassamento da stati di non equilibrio a stati di equilibrio [22]. Infatti, se ad un sistema imperturbato, cioè inizialmente in equilibrio, viene applicato un piccolo impulso dall'esterno, esso tenderà a "rilassare" verso lo stato di equilibrio di partenza. Alla base di tale affermazione vi è la cosiddetta teoria della Fluttuazione-Dissipazione, secondo la quale è possibile descrivere un sistema di non-equilibrio a partite dalla conoscenza del suo stato di equilibrio. In particolare, a fornire una prova generale del teorema Fluttuazione-Dissipazione è stata la Teoria della Risposta Lineare, per mezzo della quale è possibile dimostrare che la risposta di un dato sistema a un disturbo esterno dipende dalle fluttuazioni del sistema stesso in equilibrio termico [23]. Il rilassamento da stati di non equilibrio a stati di equilibrio e la risposta di un sistema a una perturbazione esterna costituiscono i problemi centrali della meccanica statistica di non equilibrio [22].

Il teorema della Fluttuazione-Dissipazione può essere rappresentato da un'equazione differenziale stocastica che descrive l'evoluzione fuori equilibrio di un qualunque insieme di funzioni, chiamate *variabili rilevanti* o *variabili di coarse-graining* (CG), definite nello spazio delle fasi di un sistema microscopico [24]. Uno dei principali risultati della meccanica statistica di non equilibrio, ad oggi noto come formalismo di Mori-Zwanzig [25, 26], è la derivazione per mezzo di tecniche di proiezione dell'equazione soprammenzionata, che può considerarsi una generalizzazione dell'equazione di Langevin ben nota nella teoria classica del moto Browniano [23].

Lo stato di un sistema può essere descritto a vari livelli di dettaglio differenti, ciascuno dei quali è caratterizzato da un insieme di variabili rilevanti con tipiche scale temporali. La scelta relativa al livello di descrizione da adottare ricade essenzialmente sulla scala temporale che si desidera esplorare, generalmente dettata da requisiti sperimentali [27]. Il processo con cui è possibile rappresentare un sistema avente un numero di gradi di libertà inferiore rispetto a quelli effettivamente presenti nel sistema è definito processo di *coarse-graining*. Mediante tale procedura si eliminano le variabili per così dire "poco interessanti", mantenendo solo le variabili rilevanti, le cui scale temporali sono molto più grandi delle tipiche scale molecolari [28]. Il carattere stocastico delle equazioni del moto delle variabili CG riflette esattamente la mancanza dei gradi di libertà microscopici che sono stati eliminati dalla procedura di *coarse-graining* [27].

Le equazioni del moto delle variabili CG contengono un termine reversibile e un termine integro-differenziale irreversibile che tiene conto della storia passata delle variabili stesse. Quest'ultimo è definito in termini microscopici

e coinvolge la cosiddetta *dinamica proiettata* che è diversa, in generale, da quella Hamiltoniana del sistema [29]. Poiché non è nota la forma esplicita del kernel, è possibile ricorrere all'approssimazione di Markov in cui la dipendenza temporale di tale termine irreversibile è ridotta ad una funzione delta di Dirac [27]. Tale approssimazione può considerarsi valida solo se l'evoluzione delle variabili CG selezionate consiste in una successione di piccoli contributi molto rapidi [29]. Nell'approssimazione Markoviana è possibile ottenere i coefficienti di trasporto in termini di integrale temporale di un'opportuna funzione di correlazione, in accordo con l'ipotesi della regressione di Onsager [30], secondo la quale il rilassamento delle piccole fluttuazioni presenti nel sistema all'equilibrio è proporzionale a quello delle variabili macroscopiche che deviano dalle condizioni stesse di equilibrio [31]. Ad esempio, le fluttuazioni locali e temporali della distribuzione di temperatura di un sistema in equilibrio termico decadranno nel tempo in accordo con la legge di Fourier della condizione del calore [32]. Le relazioni per il calcolo dei suddetti coefficienti di trasporto sono comunemente chiamate formule di Green-Kubo [33, 34].

L'utilizzo delle funzioni di correlazione temporale (TFC) è richiesto ogni qualvolta vi sia la necessità di analizzare il comportamento statistico di una quantità dipendente dal tempo, $A(t)$, ad esempio la velocità di una singola particella di liquido in una simulazione di Dinamica Molecolare (MD) [31]. La funzione di correlazione temporale è definita come la media temporale del prodotto delle fluttuazioni della quantità A a tempi differenti:

$$C(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau ds \delta A(s) \delta A(t+s), \quad (3.9)$$

dove il valore di fluttuazione δA è calcolato nel modo seguente:

$$\delta A(s) = A(s) - \langle A \rangle = A(s) - \frac{1}{\tau} \int_0^\tau ds \delta A(s), \quad (3.10)$$

Le funzioni di correlazione delle variabili idrodinamiche che si conservano nel sistema sono definite nello spazio di Fourier, fornendo così una grande quantità di informazioni sul comportamento dei fluidi su piccola scala. La trasformazione di Fourier di qualsiasi funzione di correlazione temporale,

$$C_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} C(t), \quad (3.11)$$

è definita densità spettrale [31]. Si consideri un sistema di N particelle che si trovano nelle posizioni \mathbf{R}_j , con $j = 1, 2, 3, \dots$. La particella j -esima ha massa m_j , quantità di moto \mathbf{p}_j ed energia ϵ_j . Le componenti di Fourier delle suddette variabili idrodinamiche (massa, quantità di moto ed energia) sono le seguenti:

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_j m_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j}, \quad J_{\mathbf{q}} = \sum_j \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j}, \quad E_{\mathbf{q}} = \sum_j \epsilon_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j}. \quad (3.12)$$

La derivata temporale di ciascuna di queste somme può essere espansa in potenze di \mathbf{q} ,

$$\begin{aligned} L \sum_j A_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} &= L \sum_j A_j + L \sum_j i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j A_j + \mathcal{O}(\mathbf{q}^2) \\ &= i\mathbf{q} \cdot \sum_j L(\mathbf{R}_j \cdot A_j) + \mathcal{O}(\mathbf{q}^2) . \end{aligned} \quad (3.13)$$

dove il primo termine si annulla per la conservazione delle variabili idrodinamiche del sistema. Se il vettore \mathbf{q} è piccolo abbastanza, le variabili idrodinamiche sono variabili rilevanti e l'approssimazione di Markov rimane valida [31]. Un'applicazione particolare è il flusso di scorrimento o di taglio (*shear*) di un fluido che si muove alla velocità $v_x(y, t)$. Questo campo di velocità, che varia spazialmente solo lungo l'asse y , soddisfa un caso particolare dell'equazione di Navier-Stokes,

$$\rho = \frac{\partial}{\partial t} v_x = \eta \frac{\partial^2}{\partial y^2} v_x . \quad (3.14)$$

Poiché l'espansione in serie di Fourier della densità di quantità è definita come

$$(\rho v_x)_q = \sum_j p_{jx} e^{iqy_j} , \quad (3.15)$$

dall'equazione 3.13 si ottiene la seguente espressione:

$$L \sum_j p_{jx} y_j = \sum_j \left(\frac{p_{jx} p_i}{m} + F_{jx} y_j \right) = P_{xy} , \quad (3.16)$$

dove P_{xy} è la componente xy del tensore degli sforzi \mathbf{P} . Per mezzo della funzione di correlazione temporale di tale quantità è possibile determinare la viscosità di *shear*, η , nella forma seguente:

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty dt \langle P_{xy}(0) P_{xy}(\bar{t}) \rangle . \quad (3.17)$$

Quest'ultima equazione rappresenta la cosiddetta formula di Green-Kubo per il calcolo della viscosità.

Capitolo 4

Dissipative Particle Dynamics

Negli ultimi anni la modellazione computazionale si è imposta come un campo di ricerca con capacità uniche. I progressi finora compiuti permettono di manipolare i materiali più disparati, arrivando ad analizzare e modellare una vasta gamma di strutture e fenomeni fisici in essi presenti. La prospettiva di manipolare materiali “un atomo per volta” non è dunque più solo un’utopia e in quest’ottica si potrebbe affermare che l’approccio modellistico stia diventando sempre più un partner paritario della teoria e della sperimentazione [35].

La modellazione multiscala è arrivata a simboleggiare il campo emergente della ricerca sui materiali in campo computazionale. L’idea è quella di collegare modelli e tecniche computazionali all’interno di scale spaziali e temporali diverse. In questo paradigma, la struttura elettronica verrebbe trattata dalla meccanica quantistica, i processi atomistici mediante la dinamica molecolare (MD) o simulazioni Monte Carlo, e il comportamento del continuo mediante la fluidodinamica computazionale (CFD). Secondo la visione della modellazione multiscala, combinando questi diversi metodi è possibile affrontare problemi complessi in un modo molto più completo rispetto a quando i metodi sono usati singolarmente [36]. In genere si procede gerarchicamente, elaborando modelli e algoritmi adeguati alle scale di lunghezza e tempo a cui si è interessati.

L’idrodinamica descrive la fisica di fluidi relativamente semplici che ammettono o si presume abbiano una descrizione macroscopica esplicita. Le equazioni cardinali della dinamica dei fluidi sono basate sull’ipotesi del continuo, secondo la quale la materia è infinitamente divisibile. Per contro, molti dei fluidi reali che si incontrano in campo industriale, biochimico, farmaceutico ecc. sono fluidi complessi costituiti da molecole le cui singole strutture sono esse stesse complicate. Dal momento che tali strutture mesoscopiche complesse possono evolvere nel tempo, la compresenza di scale spaziali e temporali diverse diventa rilevante e, di conseguenza, i metodi convenzionali basati sulle equazioni soprammenzionate risultano inadeguati. D’altra

parte, gli approcci completamente atomistici basati sulla dinamica molecolare risulterebbero nella maggior parte dei casi impraticabili a causa del loro elevato costo computazionale.

Per colmare il divario tra simulazioni atomistiche e simulazioni macroscopiche e superare le difficoltà intrinseche riscontrate dai metodi convenzionali, si ricorre ad una tecnica intermedia volta ad una scala di lunghezza maggiore della scala atomistica, ma inferiore rispetto a quella macroscopica [37]. Molti dei fenomeni interessanti che si riscontrano nei fluidi complessi si verificano in corrispondenza della mesoscala. La mesoscala è definita approssimativamente entro intervalli spaziali e temporali compresi tra $10 - 10^4$ nm e $1 - 10^6$ ns e denota pertanto una scala (spaziale e temporale) maggiore rispetto a quella atomica ma minore di quella macroscopica. I modelli mesoscopici sono pertanto dei buoni candidati nel tentativo di mitigare le problematiche legate ai due approcci sopraccitati. I metodi Lattice Boltzmann (LBM) che derivano a loro volta dal cosiddetto Lattice Gas Automaton (LGA) sono metodi reticolari molto efficienti dal punto di vista computazionale e hanno dimostrato essere di notevole applicabilità ai fluidi complessi, fornendo informazioni sulle loro proprietà fisiche.

Tuttavia, utilizzando questi modelli risulta difficile studiare le proprietà strutturali e conformazionali del sistema che derivano a loro volta da alcuni dettagli molecolari. Per ovviare a questa difficoltà, si sono sviluppati una classe di modelli aventi caratteristiche intermedie tra i modelli atomistici e quelli appena citati. La strategia è quella di mantenere una certa specificità chimica del sistema utilizzando modelli a grana grossa (dall'inglese *coarse-grained*, CG) in cui gruppi di atomi, cosiddetti *bead*, sono trattati come singole unità, rappresentanti ciascuna una componente molecolare complessa del sistema i cui dettagli non sono importanti per il processo in esame [38]. Nonostante la descrizione del modello sia specifica del sistema, esiste una procedura ben definita e rigorosa comunemente chiamata teoria di Mori-Zwanzig, o teoria del *coarse-graining* [39], che consente di inglobare tutti i dettagli molecolari necessari alla costruzione di un modello adeguato a riprodurre correttamente la dinamica mesoscopica. Con questo tipo di modelli, che utilizzano interazioni semplificate tra i *bead*, è possibile esplorare scale temporali e spaziali più ampie di quanto sia possibile mediante l'approccio atomistico tradizionale. Inoltre, rispetto ai modelli termodinamici o reticolari, i modelli CG mantengono una serie di dettagli strutturali dei componenti molecolari del sistema.

Tra le tecniche CG destinate alla simulazione di fluidi complessi (mesoscopici), la cosiddetta Dissipative Particle Dynamics (DPD) è la più promettente in questo campo per la sua semplicità e versatilità del suo algoritmo [38]. Inizialmente concepito e sviluppato alla fine del secolo scorso da Hoogerbrugge e Koelman [40] per simulare comportamenti idrodinamici, DPD combina gli aspetti positivi della MD e della LGA per caratterizzare il comportamento di fluidi strutturati e materia soffice in generale, consentendo, quindi, di rag-

giungere scale spaziali e temporali che sarebbero altrimenti inaccessibili dalle sole simulazioni microscopiche. Il metodo è stato concettualmente perfezionato e inserito in un contesto meccanico statistico da Español e Warren [41] sin dalla sua introduzione e da allora il numero di applicazioni è in costante aumento.

Nell'ambito di questa tecnica verrà presentato un breve e succinto quadro teorico fornendo le basi per la sua comprensione.

4.1 Il modello DPD

La Dissipative Particle Dynamics, nella sua formulazione originale, è un metodo stocastico basato su particelle, alla base del quale vi è la considerazione per cui una singola particella è il frutto del raggruppamento di un numero definito di molecole per formare una “particella fluida” chiamata *bead*; il parametro che definisce questo numero di molecole (per particella DPD) è solitamente indicato con N_m . Questo parametro di *coarse graining*, oltre a garantire un'adeguata riproducibilità delle proprietà fisiche del sistema, ha un impatto significativo sul tempo di calcolo della simulazione [42]. In quest'ottica è dunque possibile osservare il comportamento idrodinamico di fluidi complessi usufruendo di un numero considerevolmente inferiore di particelle, riducendo in tal modo lo sforzo computazionale. I dettagli microscopici al di sotto di un certo raggio critico sono dunque trascurati risultando in una rappresentazione a grana grossa di elementi fluidi con interazioni “soffici” tra i *bead*.

Le particelle di fluido, o *bead*, in quanto soffici, possono compenetrarsi provocando una dissipazione di energia. Questo fatto le differenzia dalle molecole in MD in cui, ad ogni collisione, conservano la propria energia interagendo con un potenziale a sfere rigide del tipo Lennard-Jones. Pertanto, il potenziale che ne deriva non tende ad infinito quando la distanza tra le particelle si annulla, ma bensì assume l'andamento descritto in Fig. 4.1.

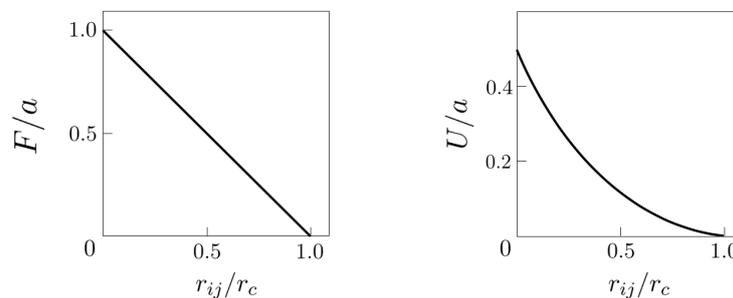


Figura 4.1: Rappresentazione grafica della forza (a sinistra) e del potenziale (a destra) con cui interagiscono le particelle DPD in funzione della distanza (normalizzata) che intercorre tra le stesse.

In aggiunta all'interazione repulsiva (conservativa), i modelli DPD includono altre due forze: una forza dissipativa che rallenta le particelle e rimuove l'energia e una forza stocastica, che, in media, aggiunge energia al sistema e tiene conto dei gradi di libertà che sono stati rimossi dal processo di *coarse-graining*. Il risultato finale ricorda la Dinamica Browniana convenzionale con la sola differenza che non è più solo il numero di particelle nel sistema a conservarsi, ma anche la quantità di moto totale. Di conseguenza, il comportamento macroscopico risultante non sarà più diffusivo come nella Dinamica Browniana, ma idrodinamico, cioè sarà presente un'equazione di trasporto per la quantità di moto, abbinata all'equazione di conservazione della massa. L'energia invece non viene conservata e non vi è alcuna equazione di trasporto per questa quantità. Il controllo della temperatura è pertanto garantito dall'azione simultanea della forza viscosa e di quella stocastica che fungono da termostato per il sistema. Ciascuna delle tre forze del modello DPD è additiva a coppie, conserva la quantità di moto e agisce lungo la retta congiungente le due particelle.

Una delle caratteristiche interessanti della tecnica DPD è il modo semplice in cui possono essere rappresentati fluidi complessi reali introducendo interazioni conservative aggiuntive tra le particelle. Nel caso di molecole polimeriche, ad esempio, l'effetto dei legami chimici tra i monomeri può essere rappresentato da un potenziale armonico che agisce solo tra *bead* polimerici vicini secondo il modello cosiddetto *bead-and-spring* [43].

4.2 Equazioni di governo

Si consideri un sistema di N particelle interagenti, la cui evoluzione temporale è governata dalle equazioni del moto di Newton

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i. \quad (4.1)$$

Per semplicità le masse delle particelle sono assunte unitarie, in modo che la forza che agisce su una particella sia uguale alla sua accelerazione. La forza totale che agisce su una particella DPD i è espressa come la sommatoria su tutte le altre particelle, j , di tre forze [37, 40, 41] additive a coppie:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R). \quad (4.2)$$

Il primo termine dell'equazione precedente si riferisce alla forza conservativa puramente repulsiva, il secondo alla forza dissipativa e il terzo alla forza stocastica. Ciascuna forza agisce entro una sfera di raggio r_c , comunemente indicato come raggio di *cutoff*. Poiché questa è l'unica scala di lunghezza nel sistema, si assume come unità di lunghezza il raggio di *cutoff*, $r_c = 1$.

La forza conservativa è data da due contributi, uno per le interazioni di non legame e l'altro per quelle di legame, necessarie a impedire la separazione

tra i *bead* che compongono una molecola polimerica. Una corretta topologia delle catene polimeriche può essere riprodotta, e mantenuta tale, per mezzo di un potenziale armonico, descritto dall'equazione

$$E_{\text{harm}} = K_b(r_{ij} - r_0)^2 . \quad (4.3)$$

Secondo la formulazione originale del metodo DPD il primo contributo sopramenzionato, derivante da un potenziale a sfere soffici, è espresso nella forma

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - \frac{r_{ij}}{r_c})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4.4)$$

dove il coefficiente $a_{ij} > 0$ rappresenta la massima repulsione tra le particelle, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ è la distanza tra le particelle i e j ($r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$) e $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ è il vettore unitario che unisce le particelle i e j . La forza dissipativa e quella stocastica sono espresse rispettivamente come:

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} , \quad (4.5)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\zeta_{ij}\Delta t^{-1/2}\hat{\mathbf{r}}_{ij} , \quad (4.6)$$

dove $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ è la differenza di velocità tra le particelle i e j , γ è il coefficiente di attrito per la forza dissipativa e σ l'ampiezza del rumore per le forze stocastica. ζ_{ij} è una variabile aleatoria con distribuzione normale standardizzata (media nulla e varianza unitaria), indipendente per ciascuna coppia di particelle interagenti e per ogni scelta del passo temporale, Δt . Il requisito $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$ impone la conservazione della quantità di moto. Infine, le funzioni peso w^D e w^R forniscono l'intervallo di interazione per le forze dissipative e casuali, annullandosi per $r_{ij} > r_c = 1$.

Il fattore $\Delta t^{-1/2}$ che appare nell'espressione per la forza stocastica in Eq. (4.6) può essere derivato interpretando tale forza come un processo di Wiener, noto anche come *moto browniano standard*. Considerando con $\theta(t)$ la forza casuale esercitata su una particella in corrispondenza di un generico passo temporale Δt , lo spostamento di tale particella in un tempo t è proporzionale a

$$R \sim \sqrt{N_{\text{step}}}\Delta r = \sqrt{\frac{t}{\Delta t}}\theta\Delta t \sim \sqrt{t} \times \theta\sqrt{\Delta t} .$$

dove $N_{\text{step}} = t/\Delta t$ è il numero di passi temporali con cui l'asse del tempo è stato suddiviso e Δr è l'ampiezza dello scarto subito in direzione casuale dal moto rettilineo delle particelle soggette a un moto browniano, come mostrato in Fig. 4.2. Poiché lo spostamento non deve dipendere dal passo temporale scelto per la simulazione, $\theta(t)$ risulta proporzionale a $1/\Delta t$ [44]. Tale peculiarità di questo termostato ne permette la conservazione della quantità di moto, riproducendo correttamente l'idrodinamica del sistema [45].

Español e Warren [41] hanno adattato il teorema della fluttuazione-dissipazione della Dinamica Browniana [23] al modello DPD, dimostrando

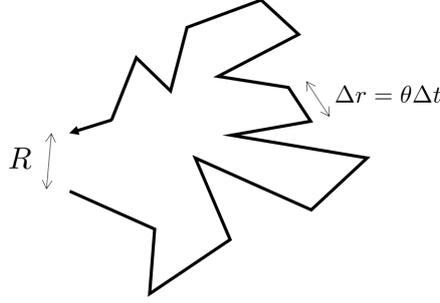


Figura 4.2: Rappresentazione semplificata dello spostamento di una particella soggetta a un moto browniano.

che, nel limite di un valore del passo temporale infinitesimo, il sistema raggiunge uno stato di equilibrio ben definito (l'insieme canonico di Gibbs) sufficiente a garantire che il sistema rispetti la *distribuzione di Liouville* di tipo Gibbsiano, se le funzioni peso e i coefficienti della forza dissipativa e stocastica soddisfano le relazioni:

$$w_D(r) = [w_R(r)]^2, \quad (4.7)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T. \quad (4.8)$$

dove $k_B T$ è la costante di Boltzmann e T è la temperatura di equilibrio.

La relazione (4.8) è stata ricavata a partire dalla funzione di distribuzione del sistema $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$, che fornisce la probabilità di trovare il sistema al tempo t in un qualsiasi punto dello spazio delle fasi. L'evoluzione temporale di questa distribuzione è descritta dall'equazione di Fokker-Planck derivata da Español e Warren

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathcal{L}^C \rho + \mathcal{L}^D \rho, \quad (4.9)$$

dove gli operatori di evoluzione temporale \mathcal{L}^C e \mathcal{L}^D sono stati definiti nel modo seguente

$$\mathcal{L}^C = - \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i,j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^C \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right], \quad (4.10)$$

$$\mathcal{L}^D = \sum_{i,j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left[\gamma w_D(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) + \frac{\sigma^2}{2} w_R^2 \mathbf{r}_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \right]. \quad (4.11)$$

L'operatore di Liouville \mathcal{L}^C si riferisce ad un sistema Hamiltoniano in cui le particelle interagiscono attraverso un potenziale a sfere soffici. Il secondo operatore, \mathcal{L}^D , tiene conto invece delle forze stocastica e dissipativa che

agiscono sul sistema. L'esistenza di un sistema Hamiltoniano implica che sia la sola forza conservativa a dominare la sua evoluzione verso uno stato di equilibrio con distribuzione

$$\rho^{eq}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{V(\{\mathbf{r}\})}{k_B T} - \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i k_B T} \right\}. \quad (4.12)$$

Poiché in condizioni di equilibrio la funzione di distribuzione rimane invariata, $\mathcal{L}^C \rho^{eq}$ deve per forza di cose annullarsi.

Ne risulta pertanto implicita la necessità di mantenere inalterata la distribuzione di Gibbs-Boltzmann (v. 4.12) anche in presenza delle forze dissipativa e stocastica, rispettando la seguente condizione: $\mathcal{L}^D \rho^{eq} = 0$. Le relazioni (4.7) e (4.8) soddisfano tale vincolo.

Alla stessa stregua della forza conservativa \mathbf{F}_{ij}^C , la forza dissipativa e quella stocastica dipendono entrambe dalla distanza interparticellare r_{ij} per mezzo delle corrispettive funzioni peso, w^D e w^R , aventi le seguenti forme funzionali

$$w^D(r_{ij}) = \begin{cases} (1 - \frac{r_{ij}}{r_c})^2 & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4.13)$$

$$w^R(r_{ij}) = \begin{cases} (1 - \frac{r_{ij}}{r_c}) & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4.14)$$

4.3 Tecniche di simulazione

La Dinamica Molecolare ricorre all'integrazione delle equazioni del moto di Newton per simulare l'evoluzione di un sistema di particelle, sviluppando in serie di Taylor le grandezze $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ e $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$. Ad ogni passo temporale, Δt , le posizioni e le velocità delle particelle, $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i\}$, vengono aggiornate mediante algoritmi di integrazione numerica, per i quali l'accuratezza e il dispendio in termini di risorse computazionali sono solo alcuni dei fattori da tenere in considerazione nella scelta del metodo appropriato da adottare.

Tutti gli algoritmi utilizzabili nell'integrazione delle equazioni del moto in MD possono essere impiegati per integrare le equazioni DPD [46], anche se la presenza della velocità nelle forze complica le cose. Il metodo più semplice consiste nell'utilizzare lo schema di Eulero

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t, \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{f}_i(t)\Delta t, \\ \mathbf{f}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \mathbf{v}(t + \Delta t)). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Tuttavia, tale algoritmo è decisamente sconsigliato per l'uso, poiché, oltre a non essere reversibile nel tempo, può portare ad un accumulo di energia nel sistema limitando così il controllo della temperatura.

Un algoritmo del secondo ordine integra le posizioni da t a $t + \Delta t$ usando le velocità e le accelerazioni note al tempo t . Per il calcolo delle velocità, tuttavia, è necessario conoscere le accelerazioni al tempo t e al tempo $t + \Delta t$. Mentre in MD le forze al tempo $t + \Delta t$ sono note una volta calcolate le nuove posizioni delle particelle, in DPD è necessario conoscere la velocità in $t + \Delta t$ per calcolare la forza necessaria all'aggiornamento delle stesse. Vale la pena menzionare due soluzioni a questo problema. La prima consiste nell'utilizzare una versione modificata dell'algoritmo *velocity-Verlet* [37]:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \mathbf{f}_i(t), \\ \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{f}_i(t), \\ \mathbf{f}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{f}_i[\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \lambda \Delta t)], \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t [\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)].\end{aligned}\quad (4.16)$$

Questo algoritmo si riconduce a quello originale [47] quando la forza è indipendente dalla velocità e per $\lambda = 0.5$. Per semplicità la massa delle particelle è posta pari a 1, in modo che la forza agente su una particella sia uguale alla sua accelerazione. Le forze in questo caso vengono aggiornate una volta per iterazione, mentre le velocità sono stimate da un algoritmo *predictor-corrector* (Eq. 4.16). Partendo dalle velocità al tempo t vengono predette le velocità al tempo $t + \Delta t$, indicate con $\tilde{\mathbf{v}}_i$, utilizzando la seconda equazione dello schema iterativo (*predictor*). Il valore previsto della velocità viene usato per prevedere la forza e infine, da quest'ultima, è possibile calcolare il valore corretto delle velocità per mezzo dell'ultima equazione (*corrector*). Il fattore variabile λ è un parametro empirico che tiene conto degli effetti aggiuntivi introdotti dalle interazioni casuali delle particelle [37]. Groot e Warren [37] hanno osservato empiricamente che un valore di $\lambda = 0.65$ è un buon compromesso tra velocità della simulazione e stabilità del sistema, anche per valori di passo temporale adimensionale $\Delta t = 0.06$.

Il secondo metodo, proposto da Pagonabarraga e collaboratori [48], è un'estensione dell'algoritmo di Eq. (4.16) in cui il calcolo della forza viene ripetuto fino ad ottenere un valore stabile per la velocità al tempo $t + \Delta t$. Lo schema è quindi denominato *autoconsistente*. In quanto autoconsistente, è reversibile nel tempo e garantisce un ottimo controllo della temperatura. Per la maggior parte delle applicazioni pratiche, tuttavia, l'algoritmo *predictor-corrector* è preferibile, in quanto più veloce.

4.4 Parametrizzazione

La parametrizzazione nel modello DPD consiste di due parti, la prima riguardante la determinazione delle scale temporali e spaziali della simulazione, e la seconda relativa al calcolo dei parametri di repulsione [44].

In una tipica simulazione DPD, le variabili e i parametri sono solitamente espressi in termini di unità ridotte. Innanzitutto è necessario impostare le unità adimensionali per la massa, la lunghezza e l'energia [49]. L'unità di lunghezza è definita dal raggio di *cut-off* r_c , l'unità di massa dalla massa m di una *bead* (dove tutti i *bead* nel sistema hanno la stessa massa) e l'unità dell'energia da $\mathcal{E} = k_B T$. Da questi, l'unità di tempo è definita come

$$\tau = r_c \sqrt{\frac{m}{k_B T}}. \quad (4.17)$$

Un aspetto importante e non banale nelle simulazioni mesoscopiche è la conversione delle unità soprammenzionate in unità fisiche reali. Il livello di *coarse-graining*, cioè il numero N_m di molecole incluse all'interno di un *bead* (v. Sez. 4.1), può essere considerato come il fattore di rinormalizzazione per tale conversione. A titolo d'esempio si faccia riferimento alle procedure per il calcolo delle unità fisiche reali della lunghezza e del tempo, utilizzando come riferimento il componente più semplice e diffuso nei sistemi studiati con DPD, ovvero l'acqua [49]. Se un *bead* corrisponde a N_m molecole d'acqua, allora un cubo di volume r_c^3 rappresenta ρN_m molecole d'acqua, dove ρ è la densità numerica del sistema, cioè il numero di *bead* per unità di volume. Dal valore di densità dell'acqua e dal suo peso molecolare, è possibile calcolare il volume di una molecola d'acqua a temperatura ambiente pari a 30 \AA^3 . Pertanto, se il volume fisico di questo cubo equivale a $30\rho N_m \text{ \AA}^3$, l'unità di lunghezza in unità reale risulta

$$r_c = 3.107(\rho N_m)^{1/3} (\text{ \AA}). \quad (4.18)$$

Analogamente è possibile calcolare la massa di una particella moltiplicando la massa di una molecola d'acqua pari a $m_w = 2.992 \cdot 10^{-26}$ kg per il numero di molecole d'acqua contenute all'interno di un *bead* nel modo seguente:

$$m = N_m m_w (\text{kg}).$$

Infine, l'unità di energia è calcolata a partire dalla temperatura di riferimento del sistema pari a 298 K come segue:

$$\mathcal{E} = k_B T = 4.112 \cdot 10^{-21} (\text{J}),$$

dove k_B è la costante di Boltzmann pari a $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

La stragrande maggioranza dei criteri di conversione usati per derivare l'unità fisica reale del tempo sono basati sul *mapping* dei coefficienti di diffusione per i componenti del sistema. Ad esempio, Groot e Rabone [49] hanno utilizzato un metodo basato sul confronto tra il valore sperimentale del coefficiente di diffusione dell'acqua e il valore corrispondente ottenuto dalle simulazioni DPD⁶. Groot [51] invece ha utilizzato il coefficiente di dif-

⁶Groot e Rabone [49] hanno derivato un criterio di conversione per l'unità di tempo, valido per $\sigma = 3$ e $a = 78$ ($\rho = 3$), secondo il quale $\tau = N_m \mathcal{D}_{sim} r_c^2 / \mathcal{D}_{water} = 14.1 \pm N_m^{5/3}$ (ps) dove $\mathcal{D}_{water} = (2.43 \pm 0.01) \times 10^{-5}$ cm²/s è il coefficiente di diffusione dell'acqua calcolato sperimentalmente [50].

fusione di una micella tensioattiva. Considerando per entrambi i criteri un *time-step* pari a $\Delta t = 0.06\tau$, dalle simulazioni si ottengono rispettivamente $\Delta t \approx 5\text{ps}$ e $\Delta t \approx 25\text{ps}$, a seconda del valore del coefficiente di diffusione adottato. Questi valori dimostrano che le simulazioni DPD consentono valori del passo temporale di almeno tre ordini di grandezza maggiore rispetto a quelli che richiederebbe una simulazione di dinamica molecolare, dove tipicamente i valori di *time-step* utilizzati sono dell'ordine di qualche fs.

L'aumento dell'intervallo temporale può essere attribuito alla compresenza di due effetti combinati. Il primo ha origine dal valore molto basso del numero di Schmidt che si ottiene dalle simulazioni [37]. Il numero di Schmidt è il rapporto tra la viscosità cinematica e il coefficiente di diffusione. In un liquido ordinario come l'acqua, questo rapporto è pari all'incirca a $Sc = 1000$, mentre nel metodo DPD $Sc \approx 1$. L'origine di questa differenza risale alla natura del potenziale a sfere soffici con cui interagiscono le particelle DPD. Mentre nel potenziale a sfere rigide si ha un effetto cosiddetto di "ingabbiamento", per il quale un atomo subisce molte collisioni prima di essere effettivamente trasportato, nel potenziale a sfere soffici questo effetto non si verifica e, di conseguenza, la mobilità delle particelle aumenta di un fattore circa pari a 1000. La seconda conseguenza che contribuisce all'aumento della scala temporale deriva dal ridimensionamento dell'unità di tempo per mezzo del fattore di rinormalizzazione N_m . Oltre all'aumento della scala temporale (in unità fisiche reali) con la potenza $5/3$ di N_m , il tempo di CPU diminuirà in modo inversamente proporzionale a N_m , semplicemente perché se il numero degli oggetti nel sistema diminuisce, anche il numero delle posizioni da aggiornare sarà minore. Pertanto, per un dato volume di sistema, indipendentemente dall'hardware, è possibile prevedere che DPD sia più veloce di MD di un fattore pari all'incirca a $1000N_m^{8/3} \approx 2 \times 10^4$ per $N_m = 3$ e all'incirca 5×10^5 per $N_m = 10$.

Una volta stabilito come derivare correttamente le scale spaziali e temporali correlate al metodo di simulazione, si procede alla definizione dei parametri relativi al modello simulato. Dall'Eq. (4.4) si nota che il solo parametro presente nel modello DPD è il parametro di repulsione a . Per riprodurre lo stato termodinamico di un liquido arbitrario mediante il modello DPD, è necessario descrivere correttamente le fluttuazioni al suo interno, e pertanto anche la sua comprimibilità. Sulla base della teoria delle perturbazioni dei liquidi proposta da Andersen, Weeks e Chandler [52], che suggerirono di calcolare l'energia libera di un potenziale repulsivo, e quindi di un liquido perturbato, a partire da quella nota di un potenziale a sfere rigide, Groot e Warren [37] hanno imposto che la comprimibilità isoterma (adimensionale) del fluido DPD deve rispettare la seguente relazione

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\text{sim}} = \frac{1}{\rho k_B T \kappa_T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{\text{exp}}, \quad (4.19)$$

dove il parametro ρ è la densità numerica del sistema definita in precedenza,

n è la densità numerica delle molecole e k_T è il coefficiente di compressibilità isoterma. Per l'acqua a temperatura ambiente (300 K) la compressibilità adimensionale è pari a $\kappa^{-1} = 15,9835$. Tuttavia, l'Eq. (4.19) è valida solo se un *bead* corrisponde ad una molecola di solvente, cioè per $N_m = 1$. In generale, il sistema deve soddisfare

$$\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\text{sim}} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right) \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{\text{exp}} = \frac{N_m}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{\text{exp}} . \quad (4.20)$$

Per trovare questa corrispondenza, Groot e Warren [37] hanno dimostrato che per valori di densità sufficientemente elevati, l'equazione di stato di un sistema DPD monocomponente per diversi valori di ρ e a segue una semplice relazione di *scaling*

$$p = \rho k_B T + 0.1 a_{ii} \rho^2 . \quad (4.21)$$

Sostituendo in (4.20) l'equazione di stato (4.21), si ottiene

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{N_m} + \frac{0.2 a_{ii} \rho}{k_B T} . \quad (4.22)$$

Rimaneggiando l'Eq. (4.22) si ottiene la seguente espressione per il parametro di repulsione a_{ii} :

$$a_{ii} = k_B T \left(\frac{\kappa^{-1} N_m - 1}{0.2 \rho} \right) . \quad (4.23)$$

In linea di principio la scelta del valore di densità del sistema è del tutto arbitraria, purché sia sufficientemente elevato ($\rho > 2$). Poiché il numero di interazioni per ogni particella presente nel sistema aumenta linearmente con la densità, il tempo di CPU richiesto per *time-step* e per unità di volume cresce con il quadrato della densità. Dunque, sulla base di esigenze meramente di carattere computazionale, la scelta ottimale per il valore di densità ricade sul valore minimo per il quale la relazione di *scaling* è ancora valida, cioè per $\rho = 3$ [37].

Finora si è fatto riferimento a sistemi monocomponente, derivando un'espressione per il parametro di interazione tra *bead* della stessa specie. Per ottenere i parametri di repulsione per un sistema multicomponente, in cui sono presenti *bead* di specie diverse, è necessario determinare le mutue solubilità ponendo in relazione i parametri di repulsione del modello DPD con i parametri di solubilità χ di Flory-Huggins che rappresentano l'energia libera di miscelazione di eccesso [53]. Il modello *lattice fluid* di Flory-Huggins [54] segue un approccio meccanico statistico per riprodurre il comportamento dei polimeri in soluzione acquosa. Per modellare questo comportamento Groot e Warren [37] hanno imposto una repulsione più marcata tra i *bead* di specie diverse rispetto a quella tra particelle dello stesso tipo. In corrispondenza del

valore di densità numerica del sistema pari a $\rho = 3$, il parametro di repulsione tra due specie, i e j , è espresso mediante la forma seguente [49, 53]:

$$a_{ij} \approx a_{ii} + \frac{\chi_{ij}}{(0.231 \pm 0.001)} . \quad (4.24)$$

La variazione del coefficiente della forza conservativa repulsiva, secondo il calcolo della solubilità di un componente in un altro, consente di riprodurre fedelmente il comportamento dei composti chimici presenti nel sistema.

Parte II

Capitolo 5

Dettagli computazionali

Le simulazioni DPD sono state condotte in condizioni di equilibrio a partire da un modello *coarse-grained* di molecole complesse, le quali, se poste in soluzione acquosa, tendono ad autoassemblarsi formando micelle di forme e dimensioni differenti. Al fine di identificare e caratterizzare le forme e le dimensioni di tali microstrutture è stato sviluppato e codificato in Python un algoritmo di *clustering*. In questo capitolo verranno riportati in dettaglio il codice computazionale e l'algoritmo utilizzati nel lavoro di tesi, insieme a tutte le informazioni necessarie per condurre le simulazioni. Particolare attenzione sarà rivolta al codice di dinamica molecolare LAMMPS.

5.1 Modello coarse-grained: Pluronic in acqua

Nel capitolo precedente si è trattato dell'importanza di adottare modelli computazionali ad hoc per riprodurre quanto più fedelmente la struttura interna di fluidi strutturati, la cui complessità talvolta può raggiungere livelli estremamente elevati. La dimensione e la forma delle microstrutture che vengono a crearsi all'interno di tali fluidi influenzano fortemente le proprietà fisiche dei prodotti finali. Allo scopo di caratterizzare queste strutture quali appaiono all'osservazione microscopica e predire la loro influenza sulla reologia dei fluidi in esame, è stato utilizzato un modello *coarse-grained* per rappresentare la molecola di Pluronic L64 ($\text{PEO}_{13}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{13}$) in soluzione acquosa. Le simulazioni sono state condotte per diversi valori di concentrazione di copolimero utilizzando la tecnica di simulazione mesoscopica DPD.

In accordo con l'approccio mesoscopico sopramenzionato, ogni molecola (o gruppi di molecole) del sistema è rappresentata da uno o più *bead*. I gradi di *coarse-graining* adottati per descrivere una molecola di Pluronic, ovvero sia il numero di unità ripetitive incluse all'interno di un *bead*, sono pari a 3.3 e 4.3, rispettivamente per le unità ripetitive di EO e PO [55]. Questo significa che un *bead* di EO contiene 4.3 molecole di etilene ossido e, analogamente, in un *bead* di PO sono contenute 3.3 unità ripetitive di propilene

ossido. In questo modo le catene di Pluronic L64 consistono ciascuna di 15 *bead*. La rappresentazione semplificata di una catena polimerica è formulata nel modo seguente: $A_3B_9A_3$ dove A e B indicano rispettivamente i *bead* di EO e PO (v. Fig. 5.1). Tale composizione è stata derivata da van Vlimmeren e collaboratori [56] confrontando la funzione di risposta di una catena polimerica nel suo dettaglio atomistico con quella di una catena ideale (Gaussiana). La composizione che soddisfa l'equivalenza in termini di risposta a una perturbazione esterna corrisponde a quella soprammenzionata.

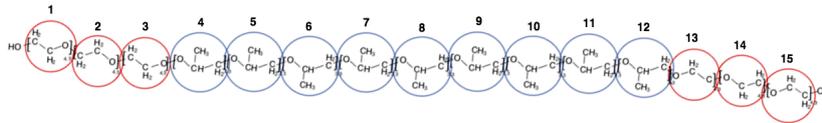


Figura 5.1: Rappresentazione atomistica di una molecola di Pluronic L64 e il corrispondente modello *coarse-grained*. I bead di EO sono indicati in rosso e quelli di PO in azzurro.

Le molecole d'acqua sono rappresentate da una terza tipologia di *bead* (C) attraverso un fattore CG di rinormalizzazione pari a $N_m = 10$, così che ogni *bead* corrisponda, in media, a dieci molecole di acqua. La scelta di tale valore rispetta il requisito per cui tutti i *bead* del sistema debbano avere approssimativamente lo stesso volume (v. Tab. 5.1)[57].

Tabella 5.1: Molecole incluse nei bead CG, volumi molari dei bead calcolati seguendo l'approccio di Durchschlag e Zipper [1], e volumi corrispondenti espressi in \AA^3 .

CG <i>bead</i>	Volume molare ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	Volume <i>bead</i> (\AA^3)
$[\text{H}_2\text{O}]_{10}$	180	300
$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{4.4}$	220.4	362
$[\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}]_{3.3}$	218.5	360

I parametri di interazione nel modello DPD sono stati ottenuti utilizzando la teoria di Flory-Huggins in accordo con l'Eq. (4.24). Nelle Tabelle 5.2-5.3 sono riportati i valori corrispondenti per ciascuna coppia di *bead* con i rispettivi parametri di Flory-Huggins χ_{ij} , rappresentativi della solubilità di ciascun componente nell'altro [49, 58].

I legami tra i *bead* all'interno della molecola di copolimero sono stati rappresentati mediante il modello *bead-and-spring* (vedi Sez. 4.1), utilizzando un potenziale armonico nella forma dell'Eq. (4.3). Con riferimento all'approccio adottato da Anderson e collaboratori [57], le distanze nominali di equilibrio r_0 per ogni coppia di *bead* costituenti la catena polimerica sono

Tabella 5.2: Parametri di interazione a_{ij} per le tre specie, PEO, PPO e acqua. Tutti i valori sono riportati in unità DPD.

	A (EO)	B (PO)	C (H ₂ O)
A (EO)	265.0	278.0	266.3
B (PO)	278.0	265.0	272.4
C (H ₂ O)	266.3	272.4	265.0

Tabella 5.3: Parametri di solubilità χ_{ij} per le tre specie, PEO, PPO e acqua.

	PEO	PPO	H ₂ O
PEO	-	3.0	0.3 [59]
PPO	3.0	-	1.7
H ₂ O	0.3 [59]	1.7	-

state ricavate in funzione del numero di atomi con peso molecolare maggiore contenuti nei *bead* stessi, secondo la seguente equazione:

$$r_0 = 0.1(n_i - n_j) - 0.01, \quad (5.1)$$

dove n_i e n_j sono gli atomi con peso molecolare maggiore inclusi nei *bead* i e j . I valori della costanti di equilibrio, K_b , e della distanza, r_0 , calcolati per ogni coppia di *bead*, sono illustrati nella Tabella (5.4).

Tabella 5.4: Parametri del potenziale armonico adottati nel modello CG. I valori sono espressi in unità DPD.

K_b	PEO	PPO	r_0	PEO	PPO
PEO	645.0	524.0	PEO	0.59	0.69
PPO	524.0	403.0	PPO	0.69	0.79

5.2 Dettagli di simulazione

In questa sezione verrà riportata in dettaglio la procedura di implementazione del modello DPD attraverso il codice *open-source* di dinamica molecolare LAMMPS. Saranno quindi fornite le linee guida per simulare un sistema di particelle DPD. In Appendice A sono riportati i codici in formato esteso relativi ai due casi studio analizzati: *in.water* e *in.pluronic*.

5.2.1 Implementazione del modello DPD

Fase di inizializzazione La raccolta delle informazioni per il calcolo, tecnicamente definite dati di *input*, deve seguire un percorso ben definito al fine di evitare errori al momento della compilazione. La prima fase consiste nel definire le unità di misura delle grandezze fisiche e assegnare, per mezzo di una cosiddetta *variabile*, un'identità ai parametri che si mantengono costanti durante la simulazione. Poiché il modello DPD è formulato in termini di variabili adimensionali, lo stile specificato è lj (Lennard-Jones). Ogni variabile è definita da un nome arbitrario, seguito da un valore numerico. Per richiamare tale variabile nel codice è necessario utilizzare la sintassi `$myName`. In questa fase, inoltre, è opportuno specificare il valore del passo di integrazione temporale, Δt , e la dimensionalità del sistema, in questo caso pari a 3. Un valore di *time step* pari a 0.01 risulta un buon compromesso tra un'adeguata durata della simulazione e il rapido raggiungimento della temperatura di equilibrio, che è misurata a partire dalle velocità in funzione dell'ampiezza dell'intervallo di integrazione temporale

$$k_B T = \langle \mathbf{v}^2 \rangle / 3, \quad (5.2)$$

dove $\langle \dots \rangle$ indica la media su tutte le particelle nella simulazione.

Codice 5.1: Pre-processing.

```

1 units      lj
2 variable   myName equal 3
3 timestep   0.01
4 dimension  3

```

La lista completa delle variabili è disponibile nel codice in Appendice A.

Le scale della massa e della lunghezza sono state imposte specificando che ciascun *bead* nel sistema abbia massa unitaria e che la distanza di *cutoff* sia anch'essa pari a 1. Si ricorda che tale distanza definisce l'intervallo entro il quale le forze agiscono sulle particelle DPD. Infine, con riferimento all'approccio seguito da Groot e Warren [37], l'energia del sistema $K_B T$ è stata posta pari a 1 unità DPD. Alla densità numerica del sistema, ρ , è stato assegnato un valore pari a 3 unità DPD, in accordo con le considerazioni fatte nel capitolo precedente (v. Sez. 4.4). A questo punto, dopo aver fissato le lunghezze dei lati del box di simulazione, è possibile definire una variabile per il numero totale di *bead* simulati. La concentrazione numerica di Pluronic, ovvero il numero di *bead* di copolimero all'interno del sistema, è definita dal prodotto tra il numero totale di *bead* e la frazione numerica di polimero presente nel sistema. Quest'ultimo valore varia tra 0 ed 1 e può essere modificato arbitrariamente a seconda della quantità di copolimero che si vuole simulare.

Dominio di simulazione Il dominio computazionale delimita lo spazio all'interno del quale le particelle interagiscono. La sua definizione è il secondo

step essenziale verso una corretta implementazione di un modello molecolare. Una scatola di simulazione è definita da una o più regioni dello spazio, delimitate da confini geometrici ben definiti. Tali vincoli sono fissati dall'utente per mezzo di una coordinata iniziale e di una coordinata finale. Le seguenti righe di comando definiscono una singola regione dello spazio a forma di prisma delimitata dalle coordinate spaziali $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ e $(\{xsize\}, \{ysize\}, \{zsize\})$, in cui le particelle saranno posizionate in modo casuale. Il nome `myNameRegion` è definito dall'utente. Il comando `create_box` converte la regione (definita dal comando `region`) in un box di simulazione.

Codice 5.2: Creazione del box di simulazione.

```

1 lattice      none 1
2 region      myRegionName prism 0{xsize}0{ysize}0{zsize} 0 0 0
3 create_box  3 myRegionName

```

Configurazione del sistema Prima di fornire le informazioni relative al sistema di particelle e alle modalità di riempimento del box, è necessario definire lo stile di interazione *bead-bead* e le condizioni al contorno del sistema di simulazione. Allo scopo di prevedere le proprietà di *bulk* di un fluido, può essere conveniente considerare il sistema al limite termodinamico, imponendo condizioni al contorno periodiche.

Codice 5.3: Configurazione del sistema.

```

1 atom_style  dpd
2 boundary    p p p
3 comm_modify vel yes

```

In queste linee di comando, lo stile di interazione *dpd* è utilizzato per definire le forze agenti sulle particelle DPD. Le condizioni al contorno sono state imposte periodiche, vale a dire che ogni particella uscente da una faccia della scatola è rimpiazzata da una sua replica entrante dal lato opposto (v. Fig. 5.2).

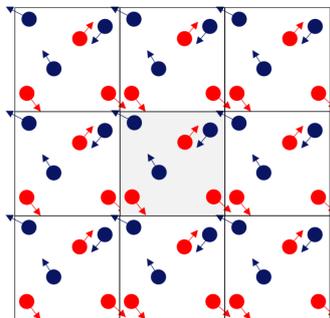


Figura 5.2: Rappresentazione grafica in due dimensioni delle condizioni al contorno periodiche.

Infine, le velocità delle particelle, insieme alle loro posizioni nello spazio, devono essere memorizzate e comunicate tra i vari processori. L'importanza di memorizzare anche le velocità deriva dalla presenza della forza dissipativa, dipendente dalle velocità relative tra le particelle DPD.

Sistema DPD simulato Una volta definito lo stile di interazione e la regione all'interno della quale i *bead* manifestano la loro dinamica, è possibile stabilire la modalità con cui le particelle DPD vengono inserite all'interno del box di simulazione. Lo stile del codice richiede, inoltre, di specificare i parametri necessari per il calcolo delle interazioni, definite tra coppie di particelle entro il confine delimitato dalla distanza di *cutoff*.

Codice 5.4: Creazione del sistema DPD.

```

1 create_atoms 1 random ${numberBeads} 123456 NULL
2 group water type 1
3 group polymer type 2
4 neighbour 1.0 bin
5 neigh_modify delay 0 every 1 check yes
6 pair_style hybrid dpd ${T} ${rc} 123456 srp ${dc_srp}
7 pair_coeff 1 1 srp ${b_srp} ${dc_srp}
8 pair_coeff 1 1 ${a} ${gamma}
9 bond_style harmonic
10 bond_coeff 1 ${Kb} ${req}

```

Il comando *create_atoms* genera $\{\text{numberBeads}\}$ particelle di tipo 1, posizionate in modo causale mediante un *seed* arbitrario definito dall'utente (ad esempio 123456), all'interno di tutte le regioni che costituiscono il box, senza alcun vincolo in termini di collocazione (NULL). Ogni particella nella scatola (* è un carattere jolly) ha massa unitaria. Il comando *neighbour* memorizza ad ogni intervallo di tempo (*delay 0 every 1*) l'elenco di tutte le particelle *j* che interagiscono con una particella *i* all'interno di una sfera di raggio pari a 1 unità DPD. Poiché le particelle più vicine possono allontanarsi dalle loro posizioni originali in pochi *timestep*, è buona norma ricostruire l'elenco istante per istante per evitare la perdita di informazioni. Infine, il codice richiede di impostare i coefficienti della forza conservativa (v. Tab. 5.2) e di quella dissipativa per ciascuna coppia di particelle interagenti, specificando la tipologia di *bead* a cui ci si riferisce. Il coefficiente γ può essere modificato arbitrariamente al fine di modellare correttamente il comportamento reologico dei fluidi in esame. In presenza del copolimero, le interazioni tra i bead legati che costituiscono una catena di Pluronic sono descritte da un potenziale armonico (*bond_style harmonic*), i cui parametri (v. Tab. 5.4) sono definiti dal comando *bond_coeff*. Lo stile *srp* calcola un potenziale repulsivo cosiddetto *segmentale* (*Segmental Repulsive Potential*), che impedisce l'incrocio non fisico dei legami dei *bead* uniti, ad esempio quelli di una catena polimerica. Infatti, l'utilizzo di modelli *coarse-grained* con interazioni soffici tra i *bead* consentirebbe l'attraversamento delle catene polimeriche (violazione della topologia), rendendo inaccurata la simulazione

delle proprietà dinamiche e meccaniche delle catene polimeriche soggette ai cosiddetti *entanglements*. La conservazione della struttura topologica della catena è particolarmente critica nella modellazione delle proprietà reologiche, poiché gli *entanglements*, in quanto ostacoli, oppongono resistenza al moto relativo delle catene durante l'applicazione di uno sforzo [60]. In Figura 5.3 è riportato un esempio di violazione della topologia.

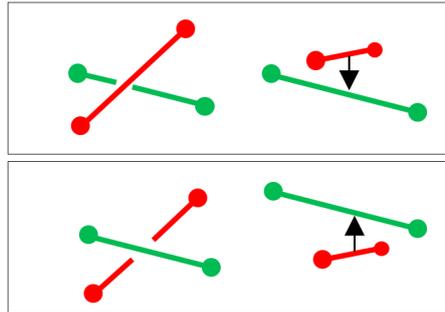


Figura 5.3: Esempio di incrocio dei legami tra i *bead* di una catena polimerica (elaborazione di Fig. 2 in Ref. [60]). Il vettore di minima distanza tra i legami (indicato con la freccia nera) cambia il suo orientamento di 180° tra gli istanti di tempo t e $t + \Delta t$.

Il potenziale repulsivo segmentale (SRP) ha la stessa forma funzionale del potenziale conservativo in DPD,

$$\mathbf{F}_{kl}^{SRP} = b \left(1 - \frac{d_{kl}}{d_c} \right) \hat{\mathbf{d}}_{kl}, \quad (5.3)$$

dove \mathbf{F}_{kl}^{SRP} è una forza agente tra i legami k ed l separati da una distanza d_{kl} ; b e d_c rappresentano rispettivamente il coefficiente della forza \mathbf{F}_{kl}^{SRP} e la distanza di *cutoff* tra un legame e l'altro [60].

Running della simulazione L'ultima fase di compilazione include il comando principale `fix` attraverso il quale il codice integra le equazioni del moto, aggiornando le posizioni e le velocità di ciascuna particella nel box di simulazione. Tale operazione può essere preceduta dall'operazione di minimizzazione dell'energia eseguita sul sistema dal codice regolando iterativamente le coordinate delle particelle.

Codice 5.5: *Running*.

```

1 thermo      1000
2 thermo_style custom step temp etotal press vol
3 minimize   1.0e-4 1.0e-6 100 1000
4 fix        1 nve
5 dump       mySystem all atom 1000 myVideo.lammpstrj
6 run        100000

```

I comandi *thermo* e *thermo_style* calcolano e stampano le informazioni termodinamiche del sistema (ad esempio temperatura, energia, pressione e volume) ogni 1000 *timestep*. L'integratore è di tipo NVE, vale a dire che il numero delle particelle (N), il volume (V) e l'energia interna (E) del sistema si mantengono costanti durante tutto il corso della simulazione. Il comando *dump* registra in un file `MyVideo.lammpstrj` le coordinate delle particelle entro un intervallo di tempo prescelto. Infine, il programma di visualizzazione molecolare VMD - acronimo di *Visual Molecular Dynamics* - utilizza le traiettorie registrate dal comando *dump* per generare immagini e video del sistema delimitato dal box di simulazione. Le simulazioni sono state eseguite in parallelo utilizzando il cluster InfiniBand da 20.13 TFLOPS composto da 29 nodi con CPU Intel Xeon E5-2680 v3 2.50 GHz 12 cores e 3.6 TB di memoria RAM totale.

5.2.2 Calcolo della viscosità dinamica: formula di Green-Kubo

Per i fluidi a basso peso molecolare, la proprietà fisica che caratterizza la resistenza al flusso è solitamente detta *viscosità*. Nel capitolo 3 (Sez. 3.4) si è analizzato il caso più semplice del flusso di scorrimento (*shear*) in un fluido tra due piastre parallele attraverso il quale la quantità di moto viene trasferita per mezzo dell'azione viscosa [61]. La viscosità, pertanto, è una misura della propensione di un fluido a trasmettere la quantità di moto in una direzione perpendicolare a quella del flusso. Essa è calcolata mediante la seguente espressione

$$\tau_{xy} = -\mu \frac{dv_x}{dy}, \quad (5.4)$$

talvolta detta *legge di Newton della viscosità*, secondo la quale la forza di taglio per unità di area è proporzionale al gradiente negativo della velocità. Tuttavia, l'Eq. (5.4) è valida solo per i fluidi cosiddetti *Newtoniani*, aventi basso peso molecolare (inferiore a 5000), per i quali la viscosità rimane costante al variare della velocità di taglio. Nel caso di fluidi non Newtoniani, come ad esempio i liquidi polimerici, le sospensioni ed altri fluidi complessi, la suddetta equazione perde di validità [61].

Un problema alquanto rilevante nella reologia⁷ riguarda il comportamento dei fluidi al variare del secondo invariante del tensore gradiente di velocità, solitamente detto *velocità di deformazione di taglio*, o *shear rate* ($\dot{\gamma}$)[13]. Il valore di viscosità apparente può variare al crescere dello *shear rate*: aumenta nel caso dei fluidi dilatanti e diminuisce nel caso dei fluidi pseudoplastici. Il fluido è detto Newtoniano quando la sua viscosità non dipende dallo sforzo di taglio applicato. Nella maggior parte dei casi la viscosità diminuisce all'aumentare di $\dot{\gamma}$, dando origine al comportamento cosiddetto *shear-thinning*.

⁷“La reologia è la branca della scienza che studia il flusso e la deformazione dei corpi” [13].

In Figura 5.4 è riportata la variazione della viscosità in funzione dello sforzo di taglio (σ) e della velocità di deformazione ($\dot{\gamma}$) per i materiali che esibiscono questo tipo di comportamento [62].

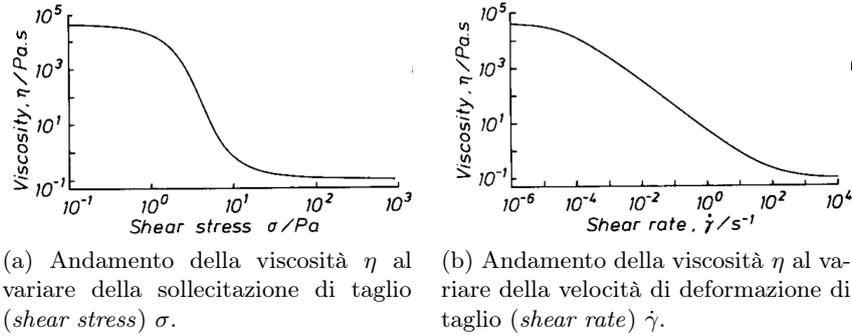


Figura 5.4: Tipico comportamento reologico di un liquido non Newtoniano in condizioni dinamiche (immagine adattata da [62]).

La presenza di due zone piatte agli estremi del grafico indica una variazione molto limitata della viscosità apparente. Il più elevato valore di viscosità che si mantiene circa costante è comunemente chiamato *viscosità a sollecitazione nulla* (*zero-shear viscosity*). Tale valore è di fondamentale importanza in quanto può essere correlato alla scala temporale di rilassamento per sistemi diversi. Di conseguenza, in accordo con il teorema Fluttuazione-Dissipazione secondo il quale il decadimento delle fluttuazioni spontanee, presenti in ogni sistema all'equilibrio per l'ipotesi di regressione di Onsager, equivale, in media, al rilassamento del sistema stesso verso lo stato di equilibrio a seguito di un disturbo esterno [63], è possibile correlare il valore di viscosità a scorrimento nullo ad un'opportuna funzione di correlazione che misura il decadimento di tali fluttuazioni spontanee. Green e Kubo hanno dimostrato che i coefficienti di trasporto come la conducibilità termica e la viscosità possono essere correlati alle funzioni di correlazione dei corrispondenti tensori in condizioni di equilibrio termico [64]. Nella Sezione 3.4 è stata ricavata la relazione di Green-Kubo per il coefficiente di viscosità (v. Eq. 3.17).

Le simulazioni per il calcolo della viscosità sono state condotte in condizioni di equilibrio utilizzando il metodo basato sulla formula di Green-Kubo implementato in LAMMPS [65]. L'elenco dei comandi eseguiti dal codice sono riportati di seguito.

Codice 5.6: Post-processing.

```

1 reset_timestep 0
2 variable pxy equal pxy
3 variable pxz equal pxz
4 variable pyz equal pyz
5 variable V equal vol

```

```

6 variable K      equal 1/({kb}*T)*V*${s}*{dt}
7 fix            SS all ave/correlate $Nev $Nrep $Nfreq &
8              v_pxy v_pxz v_pyz type auto
9              file time_cor.txt ave running
10
11 variable v11   equal trap(f_SS[3])*${K}
12 variable v22   equal trap(f_SS[4])*${K}
13 variable v33   equal trap(f_SS[5])*${K}
14
15 variable v      equal (v_v11+v_v22+v_v33)/3.0
16 print          "viscosity :_${v}_ (DPD_units) "
```

Le variabili pxy, pxz e pyz rappresentano rispettivamente le tre componenti fuori della diagonale del tensore degli sforzi di Irving-Kirkwood

$$\mathbf{P}_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \left(\sum_i m_i \mathbf{v}_{i\alpha} \mathbf{v}_{i\beta} + \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij\alpha} \mathbf{F}_{ij\beta} \right), \quad (5.5)$$

dove V è il volume costante del sistema e m_i è la massa della particella i -esima. Il termine \mathbf{F}_{ij} include le forze conservativa e dissipativa applicate dalle particelle j sulla particella i -esima; $\mathbf{v}_{i\alpha}$ e $\mathbf{r}_{ij\alpha}$ rappresentano rispettivamente la componente α (α e $\beta = x, y, z$) del vettore velocità della particella i -esima e la componente α del vettore spostamento dalla particella j alla particella i . Le variabili v11, v22 e v33 esprimono rispettivamente i coefficienti di viscosità calcolati considerando le diverse componenti del tensore degli sforzi. La viscosità dinamica è espressa come $\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t)$ dove $\eta(t)$ per la componente $\alpha\beta$ del tensore degli sforzi è calcolata utilizzando la formula di Green-Kubo riscritta nel modo seguente

$$\eta_{\alpha\beta}(t) = \frac{V}{3k_B T} \int_0^t d\bar{t} \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(\bar{t}) \rangle, \quad (5.6)$$

dove $\langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(\bar{t}) \rangle$ è comunemente chiamata *shear-stress autocorrelation function* (SACF). V e T indicano rispettivamente il volume e la temperatura del sistema e k_B è la costante di Boltzmann. Se il sistema è omogeneo e isotropo il valore di viscosità finale è il risultato della media aritmetica delle tre componenti xy, xz e yz allo scopo di ottenere statistiche migliori [66]. Per ottenere il coefficiente di viscosità dall'Eq. (5.6), è necessario calcolare l'area sottesa dai profili di autocorrelazione. La funzione trap() effettua un'integrazione utilizzando la regola dei trapezi sul vettore globale f_SS, prodotto dall'operazione ave/correlate. Quest'ultima calcola le correlazioni temporali tra uno o più valori scalari globali (ad esempio v_pxy) a intervalli di tempo variabili e media i dati di correlazione risultanti entro scale temporali più lunghe. I valori di input da correlare, $P_{\alpha\beta}$, sono campionati ogni N_{ev} *time-step* da un tempo iniziale pari all'ultimo *output time* investigato ad un tempo finale corrispondente a N_{freq} passi di integrazione temporale successivi all'istante di tempo di partenza (v. Fig 5.5). Il dato di correlazione risultante,

$C_{\alpha\beta}$, per i suddetti valori di input è calcolato nel modo seguente:

$$C_{\alpha\beta}(t) = \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta} P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(t + \delta) \right\rangle, \quad (5.7)$$

La media in Eq. (5.7) è calcolata su ogni coppia di valori di input separati dal delta temporale δ . Il massimo valore di δ utilizzato equivale all'istante di tempo pari a $((Nrep-1) \cdot Nev)$ passi di integrazione temporale. Pertanto, la quantità di dati di correlazione calcolati risulta pari a $Nrep$:

$$C_{\alpha\beta}(0), C_{\alpha\beta}(Nev), C_{\alpha\beta}(2 \cdot Nev), \dots, C_{\alpha\beta}((Nrep - 1) \cdot Nev).$$

I dati di correlazione sono calcolati dal codice per ogni $i = 0, 1, 2, \dots, (Nrep - 1)$ utilizzando la seguente espressione

$$C_{\alpha\beta}(Nev \cdot i) = \frac{1}{k+1} \sum_{j=0}^k P_{\alpha\beta}(Nev \cdot j) \cdot P_{\alpha\beta}(Nev \cdot j + Nev \cdot i), \quad (5.8)$$

dove $k = (Nfreq/Nev) - i$. In figura 5.5 è illustrata una rappresentazione grafica della relazione tra gli intervalli di tempo utilizzati dal codice per il calcolo del coefficiente di viscosità con le formule di Green-Kubo.

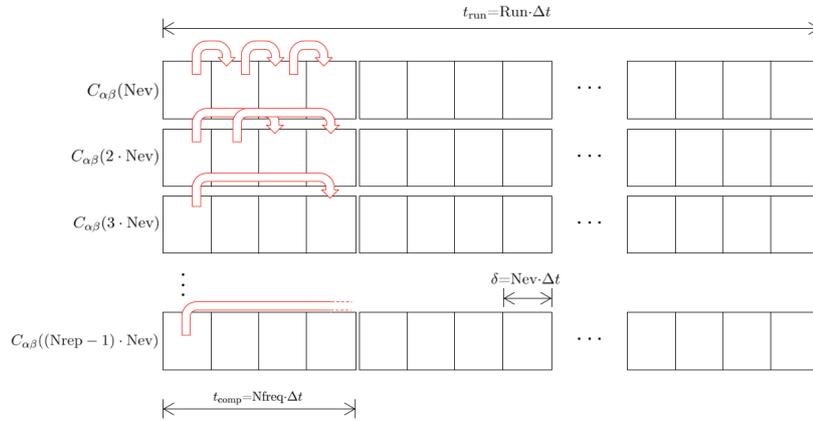


Figura 5.5: Relazione tra gli intervalli di tempo utilizzati per il calcolo della viscosità con la formula di Green-Kubo. t_{run} e t_{comp} indicano rispettivamente la durata totale della simulazione e l'intervallo di tempo entro il quale i valori di input separati dal delta temporale (δ) vengono correlati.

5.3 Algoritmo di clustering

Allo scopo di identificare la morfologia delle microstrutture e quantificarne la loro dimensione, è stato codificato un algoritmo di *clustering* mediante il

linguaggio di programmazione Python (Python Software Foundation. Disponibile al sito <http://www.python.org>). In appendice A vengono riportati per esteso i codici utilizzati. Uno script (*test.py*) riporta l'intero procedimento delle operazioni eseguite dal programma per il calcolo e un secondo script (*fnc.py*) definisce e memorizza le funzioni.

Il suddetto algoritmo è stato proposto da Ester e collaboratori [67] allo scopo di individuare *cluster* di forma arbitraria. Alla base di questo algoritmo, denominato *Density Based Spatial Clustering of Applications with Noise* (DBSCAN), vi sono le intuitive nozioni di *cluster* e *noise*, formalizzate dagli stessi autori nel tentativo di delineare un algoritmo basato sulla densità. In questi termini, un *cluster* è identificato da una regione dello spazio la cui densità di punti è considerevolmente maggiore rispetto a quella di una regione considerata esterna al *cluster* stesso. Un *noise*, invece, è identificato in generale da una porzione dello spazio la cui densità di punti è inferiore rispetto a quella di un *cluster* [67]. In Fig. 5.6 sono state esemplificate le nozioni di *cluster* e di *noise* considerando un set casuale di punti dello spazio.

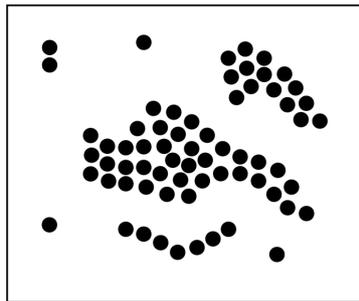
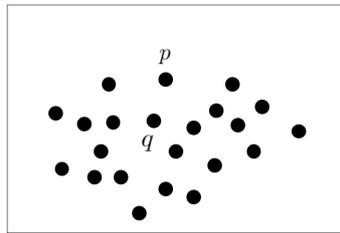


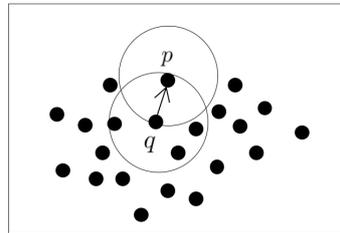
Figura 5.6: Rappresentazione grafica di regioni ad elevata densità di punti (*cluster*). I punti singoli non appartenenti a nessun *cluster* sono cosiddetti rumorosi (*noise*). Elaborazione di Fig. 1 in Ref. [67].

L'algoritmo identifica un punto appartenente ad un *cluster* se il suo ϵ -vicinato contiene almeno un numero minimo di punti (*MinPts*). Tale intorno ha la forma di una sfera di raggio ϵ . Un punto (o una particella) che si trova al centro di una sfera di raggio ϵ al cui interno vi è un numero di punti maggiore o uguale alla soglia richiesta è definito *punto centrale* (*core*) (v. Fig. 5.7(a)). L'algoritmo richiede, inoltre, che per ogni punto p all'interno di un *cluster* C vi sia un punto q contenuto anch'esso in C , in modo tale che p si trovi all'interno dell' ϵ -vicinato di q . Tale intorno di q dovrà contenere nel contempo almeno un numero di punti pari alla soglia minima (*MinPts*) (v. Fig. 5.7(b)). Se queste due condizioni sono rispettate, p è definito *direttamente raggiungibile* (*directly density-reachable*) da q . Un'estensione della nozione di *directly density-reachability* è stata fornita dagli autori per superare la limitazione relativa alla mancanza di simmetria in presenza di

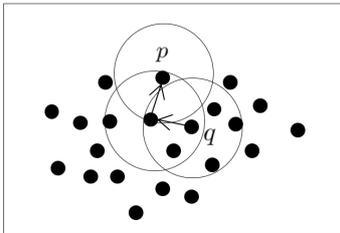
punti di confine, cioè di quei punti posizionati in corrispondenza del bordo del *cluster* (v. Fig. 5.7(b)). Un punto p è definito *density-reachable* da q se è presente una catena di punti p_1, \dots, p_n , con $p = p_1$ e $q = p_n$, in modo tale che p_{i+1} sia *directly density-reachable* da p_i (v. Fig. 5.7(c)). Tuttavia, due punti di confine dello stesso *cluster* C possono non essere *density-reachable* l'uno dall'altro. Pertanto, DBSCAN non usa la suddetta nozione di *density-reachability* bensì quella di *density-connectivity*, secondo la quale un punto p è *density-connected* a q , e viceversa, se è presente un terzo punto r tale per cui p e q siano entrambi *density-reachable* da r . Un *cluster* C quindi è definito da un gruppo di punti mutualmente *density-connected* (v. Fig. 5.7(d)).



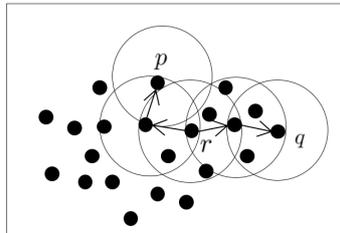
(a) Esempio di set iniziale di punti elaborato dall'algoritmo. In tale configurazione q è un punto centrale (*core point*) mentre p rappresenta un punto di confine (*border point*)



(b) Esempificazione della nozione di *directly density-reachability*. In questo caso p è *directly density-reachable* da q , viceversa q non lo è da p .



(c) Esempificazione della nozione di *density-reachability*. In questo caso p è *density-reachable* da q , viceversa q non lo è da p .



(d) Esempificazione della nozione di *density-connectivity*. In questo caso p e q sono vicendevolmente *density-connected* per mezzo di r .

Figura 5.7: Esempificazione grafica delle fasi relative allo sviluppo dell'algoritmo DBSCAN basato sulla densità (elaborazione di Figg. 2-3 in Ref. [67]).

Come già anticipato precedentemente, l'algoritmo DBSCAN è in grado di identificare *cluster* di qualsiasi forma e dimensione. A tal proposito si è rivelato uno strumento molto potente per identificare le più disparate mor-

fologie delle microstrutture che possono venirsi a formare all'interno di un sistema fluido complesso. Di seguito verranno elencate le principali operazioni eseguite dal codice sopramenzionato (*test.py*) volte a caratterizzare tali microstrutture.

Il codice utilizza il file di traiettoria prodotto da LAMMPS (file di output *.xyz*) memorizzando le coordinate e il rispettivo *timestep* in un oggetto denominato *Times*. Noto il numero di *bead*, e quindi il numero di righe del file *.xyz* contenute in ciascun *timestep*, un contatore esegue il conteggio delle righe incrementando il suo valore di 1 ad ogni iterazione del ciclo. A questo punto, una volta che il ciclo è terminato, l'oggetto *Times* sarà completo di tutte le coordinate di ogni *bead* ad ogni singolo *timestep*.

Il secondo ciclo richiede di specificare l'intervallo di tempo entro il quale l'algoritmo di *clustering* verrà eseguito. In questa fase è possibile impostare un valore di *frameskip*, in modo tale che non tutti i *timestep* memorizzati siano utilizzati per il calcolo. All'interno di questo secondo ciclo, le colonne contenute nell'oggetto *Times* definito nel precedente ciclo sono state separate in liste singole, contenenti rispettivamente le coordinate *x*, *y* e *z*. Il flag *pbz* definisce la presenza o meno di condizioni al contorno periodiche. Se il flag assume lo stato 1, l'algoritmo di *clustering* utilizza la distanza relativa tra le particelle, calcolate specificando in *fnc.py* un'opportuna matrice delle distanze (*distance_matrix*). Ogni aggregato è identificato dall'algoritmo con un colore diverso. Il numero di *cluster* e di *noise* viene quindi memorizzato per ciascun *timestep*. I parametri dell'algoritmo, ϵ e MinPts sono stati posti rispettivamente pari a 1.4 e 5. Tale combinazione è stata ottimizzata empiricamente, al fine di evitare la presenza di un numero troppo elevato di *noise* e, nel contempo, di garantire la conservazione della massa all'interno del box di simulazione. Infatti, un'errata combinazione dei due parametri potrebbe portare alla perdita di *bead* all'interno del sistema di simulazione in quanto considerati rumorosi (*noise*).

Nel terzo ed ultimo ciclo il codice esegue i calcoli per ogni *timestep* salvato nel file di output *.xyz*. Il numero dei *cluster* totali identificati dall'algoritmo vengono memorizzati e tracciati in un grafico rispetto al tempo di simulazione. Dal grafico risultate è possibile apprezzare come le microstrutture si evolvono nel tempo fino a raggiungere l'equilibrio termodinamico. Infine, il codice calcola la distribuzione dimensionale dei *cluster* (*cluster mass distribution*), dalla quale è possibile ricavare il valore di concentrazione micellare critica e i parametri di forma delle micelle formatesi nel sistema. La procedura di analisi e i relativi risultati ottenuti sono riportati nella Sez. 6.3.

Capitolo 6

Presentazione e discussione dei risultati

In questo capitolo verranno dapprima esposti i principali risultati ottenuti relativi al calcolo della viscosità a scorrimento nullo (*zero-shear viscosity*) per un sistema contenente solo acqua e successivamente per una miscela di Pluronic L64 e acqua. Nelle sezioni successive verrà illustrata la procedura di analisi delle microstrutture osservate all'interno della miscela per mezzo dell'algoritmo di *clustering* presentato nella Sezione 5.3. Tutte le simulazioni sono state condotte in condizioni di equilibrio.

6.1 Regimi dinamici del fluido DPD

Allo scopo di testare la consistenza del modello DPD presentato nel capitolo precedente, sono state condotte simulazioni di equilibrio per un sistema semplice contenente solo acqua (v. Fig. 6.1). Ciascuna particella sferica del sistema (*bead*) rappresenta un *cluster* di molecole di acqua. Questo implica che il comportamento idrodinamico “rilevante” del fluido di simulazione si presenti in corrispondenza di una scala maggiore rispetto a quella molecolare [68].

Nonostante il metodo DPD rappresenti una delle tecniche di simulazione più promettenti per lo studio delle proprietà mesoscopiche di fluidi complessi e in generale di *materia soffice* [44], non esiste attualmente una procedura ben definita volta a determinare in modo sistematico e univoco l'intervallo dei parametri DPD adatti a simulare il comportamento idrodinamico di tali fluidi [68]. Risulterebbe pertanto utile eseguire un'opportuna calibrazione delle proprietà dei fluidi derivanti dal modello DPD, dimostratesi essere altamente sensibili alla parametrizzazione [69, 70]. Español e Serrano [68] hanno definito un set ben definito di parametri rilevanti del modello DPD per i quali è possibile caratterizzare la dinamica delle particelle presenti nel sistema di simulazione. Tali numeri adimensionali sono stati definiti nel modo

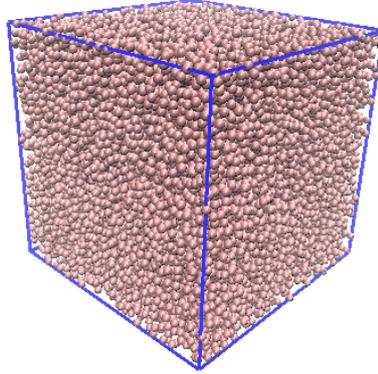


Figura 6.1: Rappresentazione grafica di un box di simulazione di dimensione $L = 20r_c$ in unità DPD contenente $\rho(20r_c)^3$ *bead*. Ogni sfera rappresenta una *bead* costituito da N_m molecole d'acqua.

seguinte:

$$\Omega \equiv \frac{\gamma r_c}{dv_T} = \frac{\tau_T}{d\tau_\gamma}, \quad s \equiv \frac{r_c}{\lambda}, \quad \mu \equiv \frac{L}{r_c}, \quad (6.1)$$

dove $\lambda = \rho^{-1/d}$ rappresenta una sorta di distanza media tra le particelle; d , L e $v_T = (k_B T/m)^{1/2}$ sono rispettivamente la dimensionalità del sistema, la dimensione del box di simulazione e la velocità termica delle particelle. Ω è un coefficiente *frizionale* definito dal rapporto tra il tempo impiegato da una particella a percorrere una distanza r_c alla velocità v_T e il tempo caratteristico associato alla resistenza al moto della particella stessa. Infine s dà un'indicazione della sovrapposizione tra i *bead* interni alla sfera d'azione di raggio r_c (*cutoff*) entro la quale le particelle interagiscono. Gli stessi autori [68] hanno identificato la presenza di due regimi dinamici distinti al variare dei suddetti gruppi adimensionali, dimostrando che per valori di Ω e s sufficientemente elevati, la dinamica delle particelle è influenzata dall'ambiente circostante, mentre per valori più bassi le dinamiche sono caratterizzate dalle proprietà delle singole particelle. Nel primo caso il moto delle particelle segue accuratamente il campo di flusso che si intende modellare e pertanto il comportamento idrodinamico può considerarsi rispettato. Tale condizione è valida a patto che i *bead* siano sufficientemente sovrapposti (ρ elevato), ovvero che il numero delle particelle nel sistema sia relativamente elevato, e il coefficiente frizionale sufficientemente elevato in modo tale che l'ambiente circostante non influenzi il comportamento della singola particella (γ elevato). Con riferimento alla teoria proposta da Español e Serrano [68] è stato calcolato il valore di viscosità a scorrimento nullo (*zero-shear viscosity*) del fluido DPD utilizzando la formula di Green-Kubo (v. Eq. 5.6). Le simulazioni sono state condotte in condizioni di equilibrio misurando la viscosità

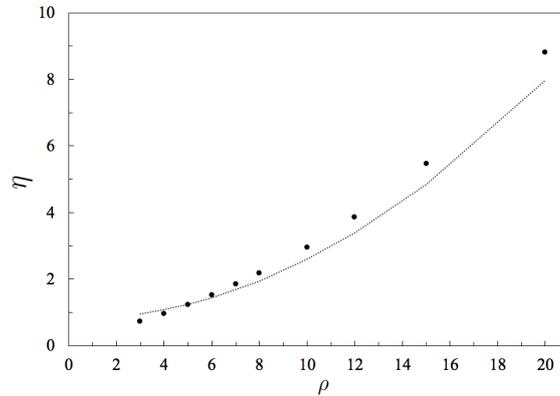
del fluido DPD in funzione dei parametri $\gamma(\propto \Omega)$ e $\rho(\propto s^3)$, e confrontando i valori ottenuti con quelli predetti dalla teoria cinetica sviluppata da Marsh e collaboratori [71]. I risultati sono illustrati in Figura 6.2. La temperatura di riferimento per il sistema è pari a 298 K, equivalente a $k_B T (= m\sigma^2/2\gamma)$ in unità DPD. La massa dei *bead* e il raggio di *cutoff* sono rispettivamente pari a 1 in unità ridotte.

L'espressione analitica per la viscosità del fluido DPD derivante dalla teoria cinetica ha la forma seguente:

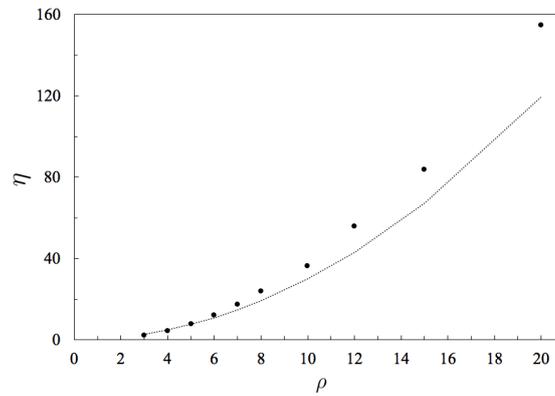
$$\eta_{DPD} = \eta_k + \eta_d = \frac{45k_B T}{4\pi\gamma r_c^3} + \frac{2\pi\gamma\rho^2 r_c^5}{1575}, \quad (6.2)$$

dove η_k deriva dal contributo cinetico del tensore degli sforzi associato al moto delle particelle DPD che diffondono attraverso le linee di flusso mentre η_d ha origine dal contributo dissipativo dovuto alla forza di attrito \mathbf{F}_{ij}^D agente tra i *bead* che si muovono su linee di flusso differenti [37]. Tale espressione è stata derivata in modo specifico dalla teoria cinetica, trascurando pertanto il contributo della forza conservativa. Di conseguenza, quando le particelle interagiscono in modo significativo per mezzo del potenziale conservativo, l'Eq. (6.2) fornisce una scarsa stima del comportamento viscoso del fluido DPD. Poiché il principale obiettivo del metodo DPD consiste nel modellare il comportamento idrodinamico di fluidi complessi, la suddetta equazione non può essere considerata valida. I risultati ottenuti dimostrano infatti che, per valori sufficientemente elevati di γ e ρ , e quindi rispettivamente di Ω e s , vale a dire nei regimi dinamici laddove gli “effetti collettivi” sono importanti [68], l'andamento della viscosità del fluido DPD non segue quello previsto dalla teoria cinetica. Viceversa, come si può notare dai grafici in Fig. 6.2, per bassi valori dei due parametri adimensionali, l'Eq. (6.2) è in grado di predire accuratamente il valore di viscosità del fluido DPD nel cosiddetto *gas-like regime*, in cui le interazioni tra le particelle possono considerarsi quasi trascurabili [69].

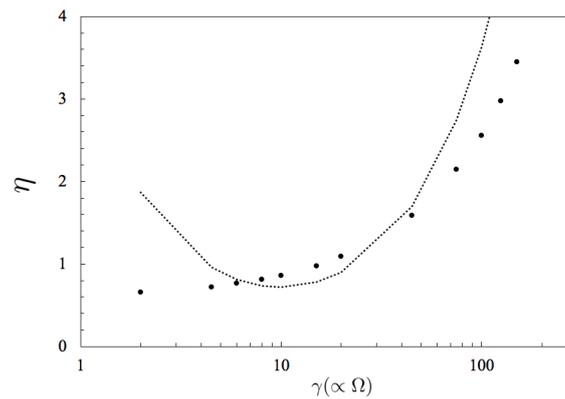
Il sistema è stato simulato in condizioni di equilibrio all'interno di un box di dimensioni $20 \times 20 \times 20$ in unità di lunghezza ridotte e per un tempo totale di simulazione pari a 1.1×10^7 *timestep*. I primi 10^6 *timestep* rientrano all'interno della fase di equilibrizzazione del sistema e pertanto non sono stati inclusi nei risultati. Un passo di integrazione temporale pari a $\Delta t = 0.01$ garantisce un rapido raffreddamento del sistema, assicurando nel contempo un'adeguata stabilità numerica dell'algoritmo di integrazione. All'aumentare del parametro della forza dissipativa γ , è necessario diminuire il valore di Δt in modo tale che la forza dissipativa e quella stocastica agiscano abbastanza rapidamente da garantire il controllo della temperatura. La combinazione dei parametri N_{rep} e N_{freq} , descritti in dettaglio nel Paragrafo 5.2.2, è stata studiata adeguatamente allo scopo di garantire il raggiungimento dell'assenza di correlazione delle componenti del tensore degli sforzi entro intervalli di tempo relativamente brevi.



(a) Andamento della viscosità in unità DPD al variare della densità numerica ρ per γ fissato a 4.5.



(b) Andamento della viscosità in unità DPD al variare della densità numerica ρ per γ fissato a 75.



(c) Andamento della viscosità in unità DPD al variare del coefficiente della forza dissipativa γ per ρ fissato a 3.

Figura 6.2: Confronto dei risultati ottenuti dalle simulazioni DPD (simboli) con i valori predetti dalla teoria cinetica (linea punteggiata) [71] per il valore di viscosità del fluido DPD espresso in unità ridotte ($m = 1$, $k_B T = 1$, $r_c = 1$, $L_{box} = 20r_c$, $a = 25$, $\Delta t = 0.01$).

Allo scopo di caratterizzare la struttura locale del fluido DPD simulato sono stati riportati in Fig. 6.3 i profili della funzione di distribuzione radiale (RDF) per diversi valori del coefficiente di repulsione a . Tale funzione, so-

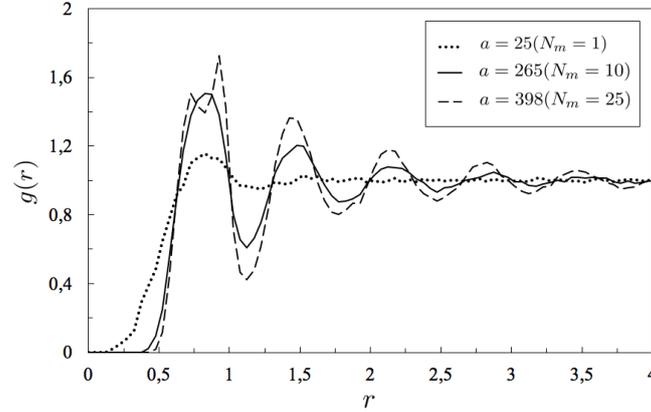


Figura 6.3: Funzione di distribuzione radiale a coppie (RDF) per il fluido DPD al variare del parametro della forza conservativa a (in unità DPD). Tale coefficiente è correlato al parametro di *coarse-graining* N_m dall'Eq. 4.23.

litamente indicata con $g(r)$, è proporzionale alla probabilità di trovare due particelle separate dalla distanza r e viene definita nel modo seguente [72]:

$$g(r) = \frac{1}{N\rho} \left\langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (6.3)$$

dove N è il numero totale di particelle presenti nel sistema, ρ è la densità numerica e r_{ij} è la distanza tra i centri di massa dei *bead* i e j . Le parentesi acute hanno il significato di media temporale. Dalla forma delle curve in Fig. 6.3 è possibile apprezzare l'influenza del parametro di repulsione a sulla struttura del sistema. All'aumentare di N_m , e di conseguenza del coefficiente della forza conservativa (v. Eq. 4.23), si osserva uno spostamento delle curve verso destra, in ragione del fatto che i *bead* si trovano, in media, a distanze di separazione maggiori. In accordo con i risultati ottenuti da Pivkin e Karniadakis [72], per alti valori di N_m è possibile osservare la presenza di picchi secondari risultanti assenti in una generica RDF di un liquido. L'esistenza di tali picchi è indice della presenza di una struttura parzialmente cristallina, nella quale gli atomi si trovano "congelati" sui siti del reticolo. Ciò non si verifica per valori di N_m inferiori, pertanto il valore del parametro di *coarse-graining* adottato nel modello descritto nel Capitolo 5 (pari a $N_m = 10$) non presuppone di alterare lo stato fisico del fluido DPD. Per il valore tipico del coefficiente di repulsione adottato da Groot e Warren ($a = 25$) [37], lo stato del sistema non è assimilabile alla fase liquida ma bensì a quella gassosa.

6.2 Diagramma di fase di Pluronic L64-acqua

Il modello *coarse-grained* descritto in dettaglio nella Sezione 5.1 è stato utilizzato per comprendere il comportamento in condizioni di equilibrio della miscela Pluronic L64 e acqua. I risultati delle simulazioni DPD per il sistema binario soprammenzionato sono stati successivamente confrontati con quelli ottenuti sperimentalmente mediante l'utilizzo di varie tecniche, tra cui SANS, SAXS, SALS e NRM, impiegate per rilevare e caratterizzare su larga scala le diverse fasi che vengono a crearsi al variare della temperatura (comportamento termotropico) e della concentrazione di copolimero (comportamento liotropico). In Figura 6.4 è riportato il diagramma di fase per la miscela binaria L64-acqua, ricavato utilizzando la tecnica di diffusione a piccolo angolo di raggi-x (SAXS) e la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al deuterio ($^2\text{H-NMR}$) [10]. In prossimità della temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$), le principali fasi osservate all'aumentare della concentrazione di Pluronic sono rispettivamente L_1 (fase micellare), H (fase esagonale), L_α (fase lamellare) e L_2 (fase micellare di tipo inverso). Al di sopra del valore di concentrazione micellare critica (CMC) i monomeri di PEO disciolti in soluzione acquosa tendono a diventare più rapidamente idrofilici rispetto a quelli di PPO, causando l'associazione spontanea delle molecole anfifiliche in aggregati micellari. Al crescere della concentrazione, le micelle formatesi potranno subire variazioni di forma fino a diventare vere e proprie strutture cristalline densamente impacchettate per concentrazioni di copolimero molto elevate [7].

Le simulazioni DPD di equilibrio sono state condotte a temperatura ambiente ($1k_B T$ in unità ridotte) per differenti valori di concentrazione di Pluronic, esplorando tutte le fasi rilevanti soprammenzionate del diagramma di fase in Fig. 6.4. I punti rossi stanno ad indicare le condizioni di temperatura e concentrazione alle quali il sistema è stato simulato. In Fig. 6.5 sono riportati gli *snapshot* delle simulazioni per quattro differenti valori di concentrazione. In corrispondenza di basse concentrazioni di copolimero ($< 20\%$ m/m) è possibile apprezzare la presenza di micelle di forma quasi sferica, in cui le molecole di PPO, rappresentate dai *bead* di colore bianco in Fig. 6.5(a), costituiscono il cuore della micella. Un ulteriore aumento di concentrazione comporta una variazione della conformazione delle micelle, le quali assumono una forma allungata probabilmente a causa dell'aggregazione di micelle più piccole (v. Fig. 6.5(b)). Per concentrazioni in massa maggiori del 40%, le micelle risultano interconnesse in uno stato cosiddetto *fase di gel* (v. 6.5(c)), mentre per concentrazioni ancora superiori si può osservare chiaramente la presenza di una fase lamellare (v Fig. 6.5(d)). Infine, per concentrazioni molto elevate (al di sopra dell'85% m/m), è l'acqua ad essere disciolta nella fase polimerica sotto forma di piccoli aggregati, dando luogo alle cosiddette *micelle inverse* (v. Fig. 6.5(e)).

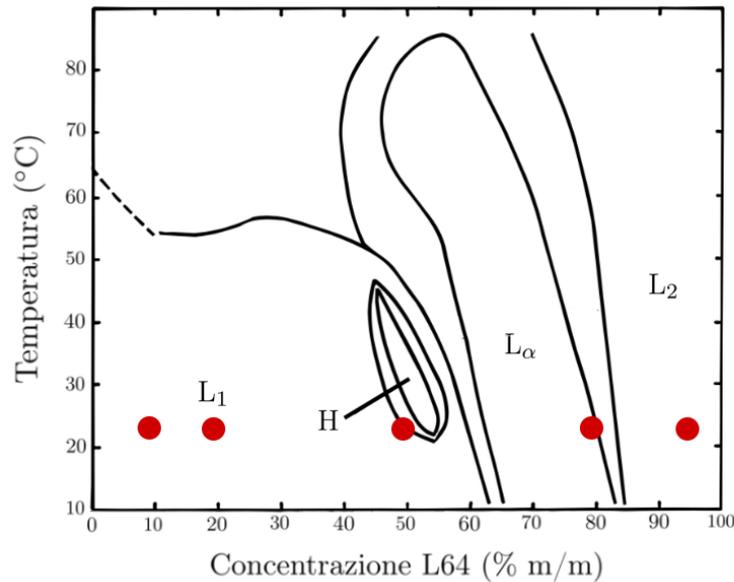


Figura 6.4: Diagramma di fase del Pluronic L64 in acqua (elaborazione di Fig. 2b in Ref. [10]). I punti rossi indicano le condizioni di temperatura e concentrazione del sistema alle quali il sistema è stato simulato. La temperatura di 25 °C equivale a $1k_B T$ unità DPD. L_1 , H, L_α e L_2 indicano rispettivamente le fasi micellare, esagonale, lamellare e micellare di tipo inverso.

Dal confronto dei risultati sperimentali con quelli ottenuti dalle simulazioni, è possibile notare, seppure solo qualitativamente, una buona corrispondenza. I parametri del modello DPD ricavati nel capitolo precedente sono pertanto da considerarsi adeguati a descrivere il comportamento del Pluronic L64 in soluzione acquosa.

6.3 Analisi quantitativa della miscela Pluronic L64-acqua

6.3.1 Analisi delle strutture: cluster mass distribution

I risultati delle simulazioni riportati in Fig. 6.5 forniscono un'indicazione solo qualitativa della bontà del modello DPD utilizzato per individuare le possibili microstrutture osservabili sperimentalmente. Un'analisi più dettagliata di tali microstrutture è stata effettuata per mezzo dell'algoritmo di *clustering* presentato nel capitolo precedente. Attraverso tale algoritmo è stato possibile individuare il numero di aggregati presenti nella miscela Pluronic L64-acqua in condizioni di equilibrio al variare della concentrazione e quantificarne la forma e la dimensione tramite la *cluster mass distribution*.

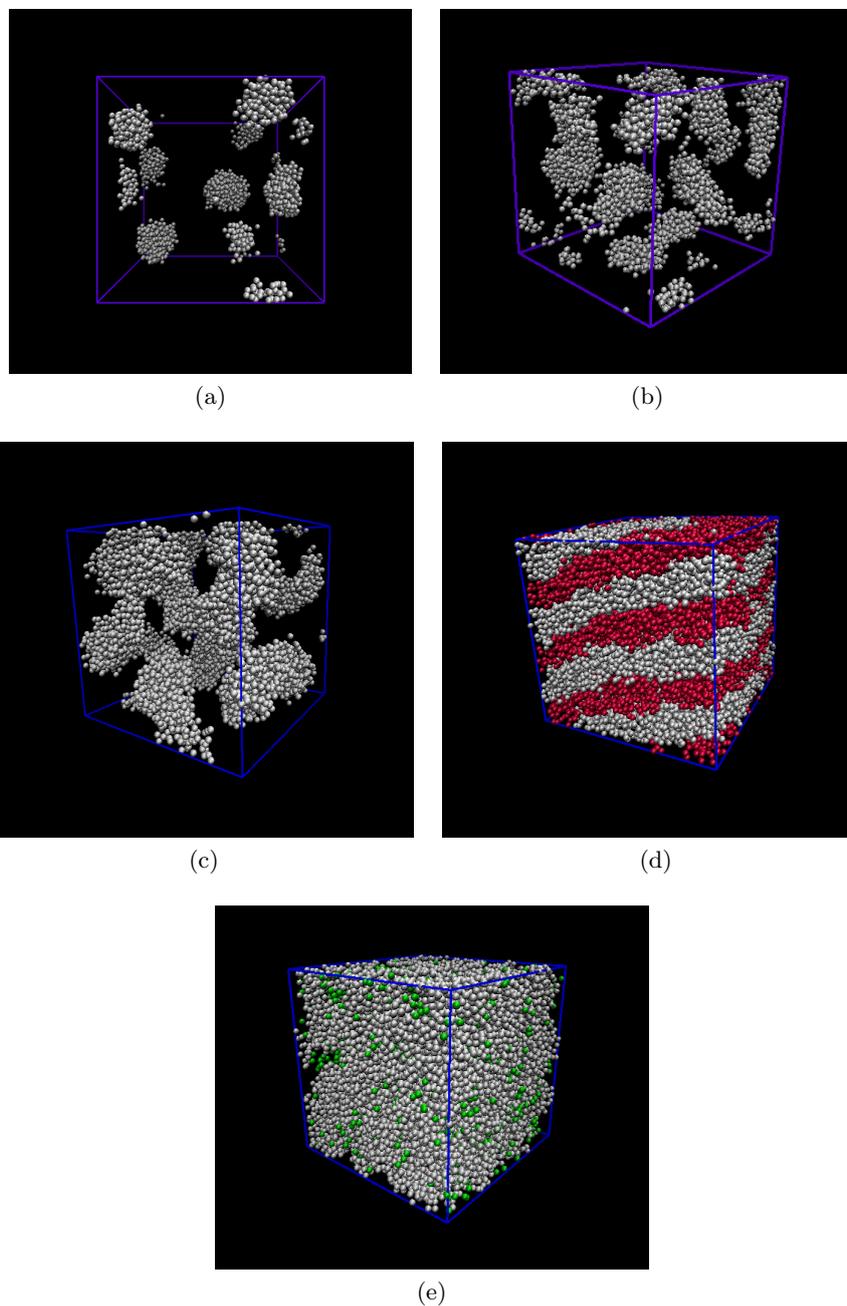


Figura 6.5: Risultati della simulazione per una miscela di Pluronic L64 e acqua a diverse concentrazioni in peso di copolimero: 10% (a), 20% (b), 50% (c), 80% (d), 95% (e). I *bead* di colore bianco indicano i gruppi di PPO, quelli di colore rosso i gruppi di PEO e i *bead* di colore verde l'acqua.

Dalla distribuzione dimensionale delle micelle è possibile inoltre calcolare direttamente il valore minimo dell'energia libera di Gibbs del sistema corrispondente alla condizione più stabile della soluzione. Da questo valore si ottengono i parametri p e α presenti in Eq. 2.10, e di conseguenza, il valore di concentrazione micellare critica della soluzione. I risultati ottenuti sono stati confrontati con il modello teorico presentato nel Capitolo 2 basato sulle leggi della termodinamica molecolare [12].

La distribuzione delle dimensioni degli aggregati è ottenuta correlando il valore di concentrazione delle molecole di tensioattivo contenute in un aggregato di dimensione N (X_N) con il numero di aggregazione (N) corrispondente a quell'aggregato. La dimensione degli aggregati, ovvero il numero di molecole di Pluronic facenti parte di una micella, e la corrispettiva concentrazione sono state definite rispettivamente nel modo seguente:

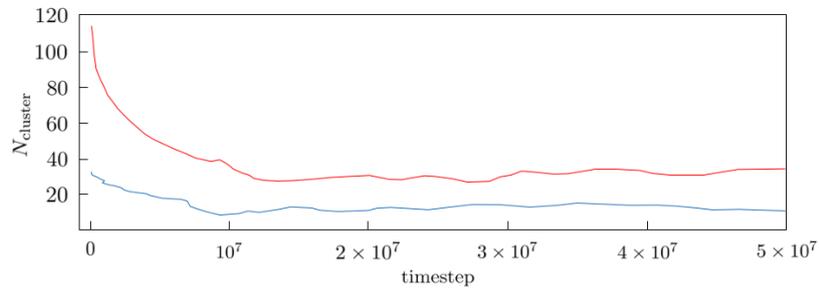
$$N = \frac{N_a}{N_c}, \quad (6.4)$$

$$X_N = \frac{N_p \cdot N}{N_{tot}} \cdot \frac{\sum_i^n F_i}{n}, \quad (6.5)$$

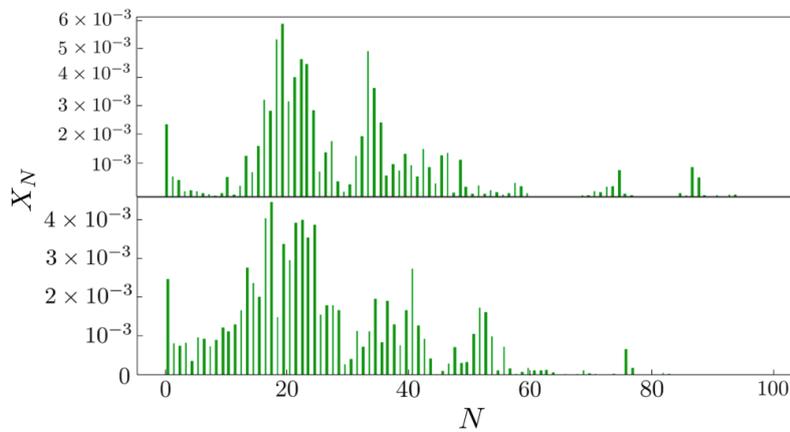
dove N_a è il numero di *bead* di Pluronic facenti parte di un aggregato di dimensione N , N_c è il numero di *bead* appartenenti ad una catena di copolimero, N_{tot} è il numero totale di molecole contenute nel sistema e F_i è la frequenza, mediata sul numero totale di *frame* analizzati (n), con la quale l'aggregato di dimensione N si manifesta nell'istante di tempo i -esimo.

In Figura 6.6 sono riportati rispettivamente l'andamento del numero di *cluster* identificati dall' algoritmo in funzione del tempo di simulazione e la *cluster mass distribution* ottenute per tre valori differenti di concentrazione di Pluronic L64 in soluzione acquosa. Per valori elevati di concentrazione, l'algoritmo di *clustering*, che è stato progettato per identificare regioni ad alta densità di punti (in questo caso di *bead*), non è in grado di distinguere singole microstrutture a causa delle interconnessioni presenti tra gli aggregati (Fig. 6.7). Tale considerazione giustifica la presenza di un unico picco nelle CMD di Fig. 6.6(c) in corrispondenza di valori di N molto elevati.

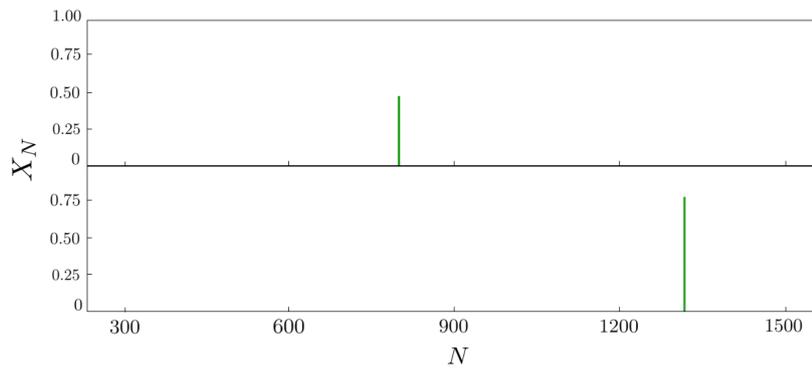
I parametri numerici della simulazione, come ad esempio il tempo totale e la dimensione del box, devono essere scelti adeguatamente, in quanto potrebbero influenzare negativamente l'esito finale dei risultati nel caso venissero trascurati. La valutazione ottimale di tali parametri deve tenere in considerazione due aspetti fondamentali: l'accuratezza con cui l'algoritmo memorizza le informazioni necessarie ad ottenere una statistica adeguata e, nel contempo, i costi computazionali. Come si può notare dalla Fig. 6.6(b), la lunghezza del box di simulazione L (espressa in unità DPD) influenza la dimensione degli aggregati nel sistema. Al crescere di L , il numero di molecole di Pluronic introdotte nel sistema aumenta e, poiché il processo di auto-aggregazione è favorito termodinamicamente, aumenta anche la concentrazione degli aggregati di dimensione maggiore. In Fig. 6.6(a) è riportato



(a) Numero di *cluster* identificati dall'algoritmo di *clustering* in funzione del tempo di simulazione per due valori differenti della dimensione del box di simulazione: $L = 20r_c$ (linea azzurra), $L = 30r_c$ (linea rossa).



(b) *Cluster mass distribution* (CMD) per differenti valori della dimensione del box ($20r_c$ e $30r_c$ dall'alto verso il basso) corrispondenti ad una concentrazione percentuale in massa di Pluronic L64 in acqua pari a 10%.



(c) *Cluster mass distribution* (CMD) corrispondenti alle concentrazioni in massa di Pluronic L64 in acqua rispettivamente pari a 50% e 80% (dall'alto verso il basso). La lunghezza del box di simulazione è pari a $20r_c$.

Figura 6.6: Risultati dell'analisi delle microstrutture presenti nel sistema di simulazione ottenuti attraverso l'algoritmo di *clustering* al variare della dimensione del box di simulazione.

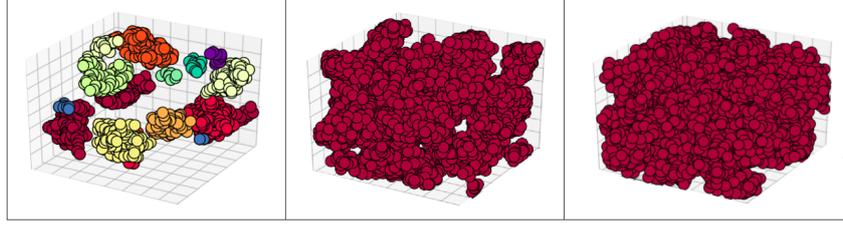


Figura 6.7: Snapshot degli aggregati identificati dall'algoritmo di *clustering* per tre diverse concentrazioni percentuali in massa di copolimero: 10%, 50% e 80% da sinistra verso destra.

l'andamento decrescente del numero di *cluster* individuati dall'algoritmo in funzione del tempo di simulazione per dimensioni del box differenti. Innanzitutto è possibile notare l'aumento del numero di *cluster* al tempo iniziale all'interno box di lato $30r_c$, in ragione del fatto che il numero di molecole all'interno di copolimero si è triplicato rispetto al caso del box con dimensione pari a $20r_c$. In secondo luogo è possibile apprezzare l'andamento decrescente del numero di *cluster* in funzione del tempo, in quanto le molecole di copolimero tenderanno ad aggregarsi in *cluster* di dimensione sempre maggiore essendo il processo di auto-aggregazione termodinamicamente favorito.

6.3.2 Calcolo dei potenziali chimici

La formazione delle micelle nella miscela Pluronic L64-acqua dipende dall'energia di interazione tra i monomeri di copolimero dispersi nella soluzione e le molecole presenti in forma aggregata. A partire dalla condizione di equilibrio termodinamico, calcolata imponendo la costanza l'energia libera di Gibbs delle molecole presenti nello stato aggregato 2.1, è possibile ricavare il potenziale chimico associato alle differenti microstrutture. La differenza tra i potenziali chimici, rispettivamente delle molecole presenti nello stato disperso (monomeri) e in quello aggregato, è stata ricavata a partire dall'Eq. 2.1 nel modo seguente:

$$\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{k_B T} = \log \left(\frac{1}{X_1} \left(\frac{X_N}{N} \right)^{\frac{1}{N}} \right), \quad (6.6)$$

dove il valore di X_N/N , ottenuto dalle curve di distribuzione in Fig. 6.6, rappresenta la concentrazione degli aggregati contenenti N molecole di copolimero. Nel caso delle micelle sferiche, presenti a basse concentrazioni di Pluronic, l'equazione precedente si riconduce all' Eq. 2.10, dove α e p sono stati ricavati minimizzando la distanza tra i valori ottenuti dalla simulazione e quelli derivanti dal modello teorico. L'andamento del potenziale chimico in funzione del numero di aggregazione N , riportato in Fig. 6.8, mostra la progressiva diminuzione del potenziale chimico delle molecole aggregate

(μ_N^0) all'aumentare della dimensione degli aggregati. Il risultato ottenuto è in stretta analogia con il modello teorico, il quale prevede che l'energia libera delle molecole aggregate in *cluster* di dimensione N decresca asintoticamente verso il valore corrispondente all'energia libera di interazione di una molecola appartenente aggregato di dimensione infinita. Le molecole di Pluronic tenderanno pertanto a organizzarsi in aggregati di dimensione sempre maggiore in quanto termodinamicamente più favoriti. Dalle distribuzioni delle dimensioni delle micelle è inoltre possibile calcolare il valore della concentrazione micellare critica (CMC), corrispondente al valore minimo di concentrazione in corrispondenza del quale le molecole di tensioattivo iniziano ad aggregarsi. I valori di α , p e CMC ottenuti dalle simulazioni sono riportati in Tabella 6.1

Tabella 6.1: Valori di α e p ricavati dal *fitting* dei risultati della CMD con l'equazione analitica del modello teorico (Eq. 2.10) per diverse concentrazioni di Pluronic in acqua espresse in percentuale in massa. La concentrazione micellare critica (CMC) è espressa in frazione in massa.

Conc. L64	α	p	CMC
10 %	6.511	0.845	1.48×10^{-3}
15 %	6.685	0.850	1.25×10^{-3}
20 %	6.290	0.838	1.84×10^{-3}
30 %	6.806	0.854	1.11×10^{-3}

Nonostante l'andamento del potenziale rispecchi appieno le previsioni del modello, i valori del parametro di forma alle basse concentrazioni di copolimero non corrispondono a quello predetto dal modello stesso per micelle di forma sferica (pari a $1/3$). La costante α rimane pressapoco costante pari a circa 6.5. Tale valore corrisponde ad una CMC (espressa in frazione in peso) pari a circa 1.5×10^{-3} , che è decisamente inferiore rispetto al valore ricavato sperimentalmente (pari a 0.015 in frazione in massa [11]). La causa può essere in larga misura attribuita sia alle limitazioni legate ai parametri numerici della simulazione sopramenzionati sia alle semplificazioni con cui il modello teorico è stato sviluppato.

6.3.3 Calcolo della viscosità a scorrimento nullo

L'ultima parte dell'analisi è relativa al calcolo della viscosità della miscela Pluronic L64-acqua. I risultati delle simulazioni sono stati confrontati con quelli ottenuti sperimentalmente dal laboratorio di ricerca dell'Università Federico II di Napoli [73]. Le prove reologiche sperimentali effettuate sulla miscela in esame sono state condotte a temperatura costante pari a 25 °C per mezzo di un viscosimetro rotazionale in corrispondenza di un valore di velocità di deformazione di taglio (*shear rate*) pari a 1 rad s⁻¹. I risultati

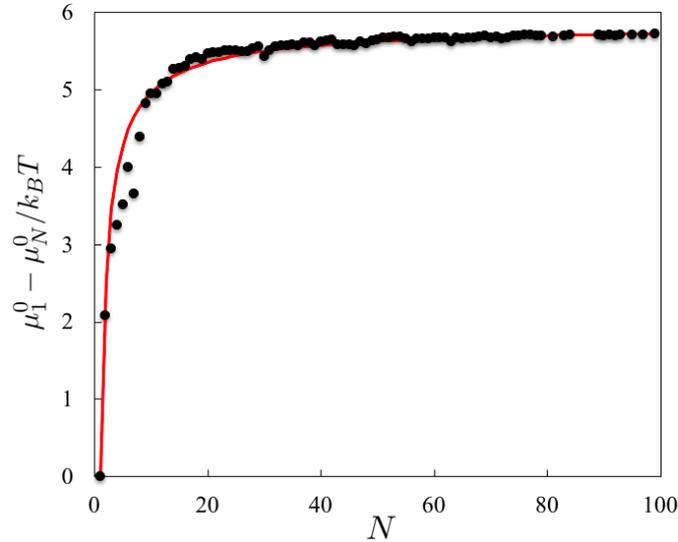


Figura 6.8: Andamento del potenziale chimico standard degli aggregati molecolari in funzione del numero di aggregazione N per un valore di concentrazione di Pluronic L64 in acqua pari a 10 % m/m. La curva rossa è stata ricavata dall'equazione 2.10 del modello teorico [12] mentre i punti neri corrispondono ai risultati del *fitting* dei valori ottenuti dalla CMD in Fig. 6.6 con l'equazione analitica del modello teorico.

della simulazioni per la viscosità a scorrimento nullo (*zero-shear viscosity*), ottenuti mediante la formula di Green-Kubo, corrispondono ad un valore di velocità di deformazione tendente a zero ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$). A fronte dei valori differenti di *shear rate*, il confronto è da considerarsi solo qualitativo.

Nella Sez. 6.1 si è trattato dell'importanza di scegliere opportunamente i parametri della simulazione al fine di modellare correttamente il comportamento idrodinamico dei fluidi, in particolare dei fluidi complessi in cui le interazioni tra le molecole diventano rilevanti. Sulla base di questa considerazione e con riferimento a quanto dimostrato nella Sez. 6.1, è stato condotto un set di simulazioni di equilibrio variando il parametro della forza dissipativa, γ . Il passo di integrazione temporale è stato nel contempo diminuito di un fattore minore o uguale a $1/\gamma$, al fine di mantenere adeguatamente termostato il sistema. In Fig. 6.9 sono riportati gli andamenti della viscosità ottenuti per una concentrazione specifica di copolimero al variare del tempo di simulazione per differenti valori di γ . È possibile osservare che per valori del coefficiente dissipativo molto elevati il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico si verifica per tempi molto più lunghi, in ragione del fatto che il tempo di integrazione temporale è stato diminuito di un fattore proporzionale al suo inverso. L'effettivo raggiungimento dell'equilibrio è stato verificato a posteriori calcolando i momenti della distribuzione delle velocità

$\mathcal{F}_v(\mathbf{v})$ definita in Eq. (3.8), espressi nel modo seguente:

$$m_0 = \int d\mathbf{v}_x \mathcal{F}_v(\mathbf{v}) = 1, \quad (6.7)$$

$$m_1 = \int d\mathbf{v}_x \mathcal{F}_v(\mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} = \mu, \quad (6.8)$$

$$m_2 = \int d\mathbf{v}_x \mathcal{F}_v(\mathbf{v}) \cdot \mathbf{v}^2 = \sigma^2, \quad (6.9)$$

dove μ e σ^2 indicano rispettivamente il valore medio e la varianza.

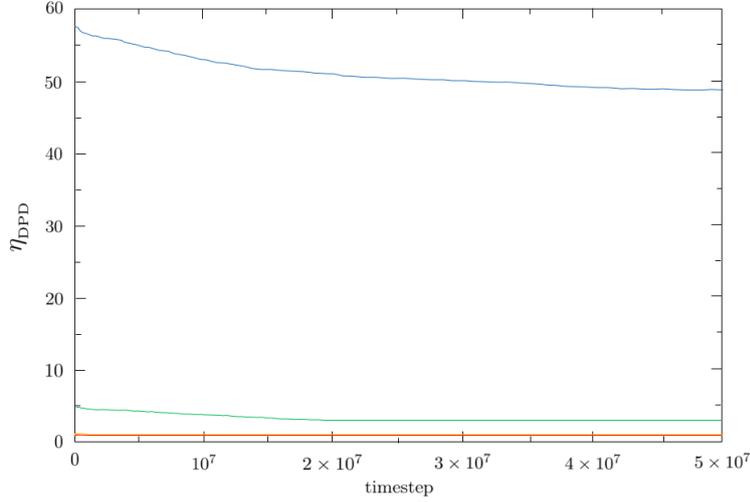


Figura 6.9: Andamento della viscosità η espressa in unità DPD in funzione del tempo di simulazione (in unità DPD) per diversi valori del coefficiente della forza dissipativa: $\gamma = 4.5$ (linea rossa), $\gamma = 45$ (linea gialla), $\gamma = 4.5 \times 10^3$ (linea verde) e $\gamma = 4.5 \times 10^4$ (linea azzurra). Il plateau nei profili delle curve indica il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Tutti i casi si riferiscono ad un box di simulazione di dimensione $L = 20r_c$ contenente 24000 *bead* totali, di cui 2400 di Pluronic (L64). In corrispondenza di tale concentrazione (10 % m/m) sono presenti 160 molecole di copolimero.

La Fig. 6.10 riporta il confronto dei valori di *zero-shear viscosity* η_0 ottenuti dalle simulazioni DPD con quelli ricavati sperimentalmente [73]. Gli andamenti sono stati ottenuti in funzione della concentrazione di Pluronic L64 in acqua variando il parametro della forza dissipativa γ . Da tale confronto è possibile notare chiaramente l'influenza del coefficiente dissipativo sul valore di viscosità finale. Al crescere del valore di γ , aumenta la viscosità del fluido, misurata in corrispondenza del valore di velocità di deformazione nulla. Questo risultato conferma quanto esposto nella Sez. 6.1 in merito

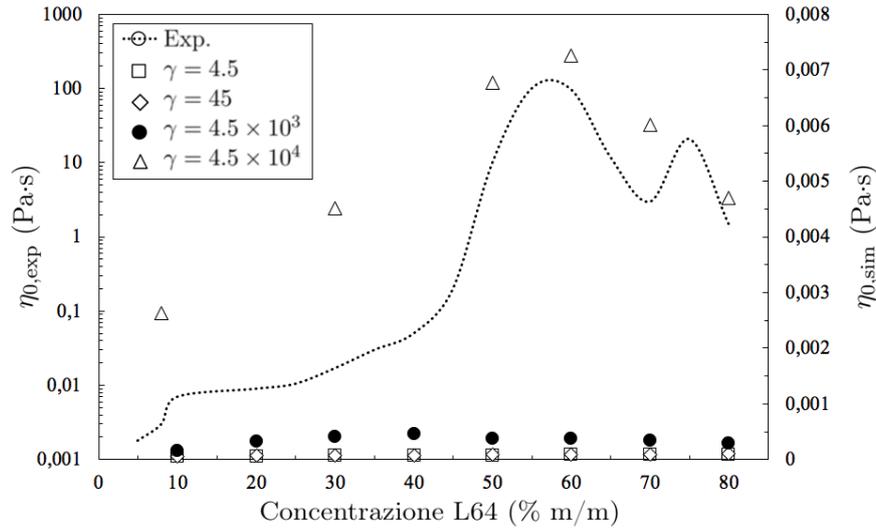


Figura 6.10: Andamento della viscosità a scorrimento nullo η_0 espressa in (Pa·s) in funzione della concentrazione di Pluronic L64 in acqua. I risultati della simulazione sono stati confrontati con i valori ottenuti sperimentalmente [73] per diversi valori del coefficiente della forza dissipativa.

alla corretta riproducibilità delle proprietà idrodinamiche di tali fluidi complessi in corrispondenza dei parametri per i quali la teoria cinetica fallisce, ovvero per elevati valori dei due parametri adimensionali Ω (proporzionale a γ) e s . Ne risulta, pertanto, che la viscosità del fluido DPD sia fortemente influenzata dall'entità della forza dissipativa attraverso la quale le particelle interagiscono rallentando il proprio moto. In presenza di sistemi multicomponente, particelle appartenenti a specie diverse potrebbero esercitare la propria influenza su ciascuna delle altre particelle presenti nel sistema in maniera differente. Sulla base di tale considerazione è utile valutare la dipendenza della viscosità dal parametro γ_{ij} per ciascuna coppia di particelle presenti nel sistema in esame⁸. Nelle Figure 6.11 e 6.12 sono riportati gli andamenti della viscosità in funzione della concentrazione di Pluronic L64 al variare del parametro γ_{ij} per ogni coppia di *bead* i e j . Dal confronto dei risultati ottenuti dalle simulazioni variando solo i coefficienti dissipativi tra i *bead* di Pluronic e quelli di acqua (v. Fig. 6.11) con quelli ricavati al variare delle interazioni viscosse tra i soli *bead* appartenenti alla catena di copolimero (v. Fig. 6.12), è possibile notare andamenti differenti. Nel primo caso il profilo rispecchia, seppure solo qualitativamente, quello ottenuto sperimentalmente, osservando un leggero aumento di viscosità per valori di $\gamma_{\text{PPO-PPO}} > \gamma_{\text{PEO-PEO}}$ in seguito al numero maggiore di *bead* di PPO presen-

⁸Il parametro γ_{ij} fa riferimento al coefficiente della forza dissipativa esercitata dalla particella j -esima sulla i -esima

ti nel sistema che interagiscono con i *bead* di acqua. Viceversa, nel secondo caso gli andamenti della viscosità in funzione della concentrazione di Pluronic non risultano essere in accordo con i dati sperimentali di letteratura [73]. In corrispondenza di concentrazioni molto elevate, le forti interazioni viscosse tra le coppie di *bead* delle catene di copolimero riducono di molto la loro mobilità, non permettendo alle molecole di Pluronic in soluzione acquosa di organizzarsi spontaneamente sotto forma di strati lamellari. Di conseguenza, la viscosità non diminuisce come osservato sperimentalmente bensì continua ad aumentare. Questi risultati dimostrano nuovamente la forte dipendenza del parametro γ sulla viscosità, che può essere utilizzato per modellare il comportamento viscoso dei fluidi DPD.

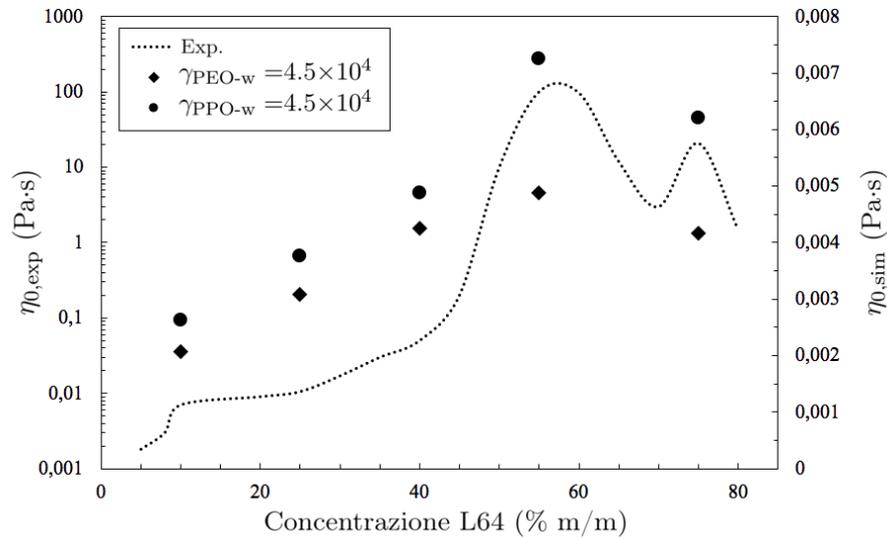


Figura 6.11: Confronto dell'andamento della viscosità a scorrimento nullo η_0 espressa in (Pa·s) in funzione della concentrazione di Pluronic L64 in acqua ricavato dalle simulazioni con quello ottenuto sperimentalmente [73]. I profili sono stati calcolati variando un parametro per volta, mantenendo costanti gli altri parametri ad un valore pari a 45. A pedice sono indicate le specie a cui fanno riferimento i rispettivi parametri dissipativi.

Nonostante gli andamenti in Figura 6.10 e in Figura 6.11 della viscosità per valori di γ molto elevati ($\gamma > 10^4$) risultino concordi con quello ottenuto sperimentalmente [73], i valori assoluti, scalati opportunamente in unità reali⁹, non danno alcuna indicazione in merito al valore esatto della viscosità reale del sistema. Tuttavia, il modello DPD, seppure inadeguato a prevedere a priori il valore esatto delle grandezze fisiche dei sistemi simula-

⁹Con riferimento ai fattori di *scaling* definiti rispettivamente per la massa, la lunghezza e il tempo, il fattore di conversione utilizzato per la viscosità è stato definito nel modo seguente: $\Gamma = m/r_c\tau = 3.76 \cdot 10^{-5}$.

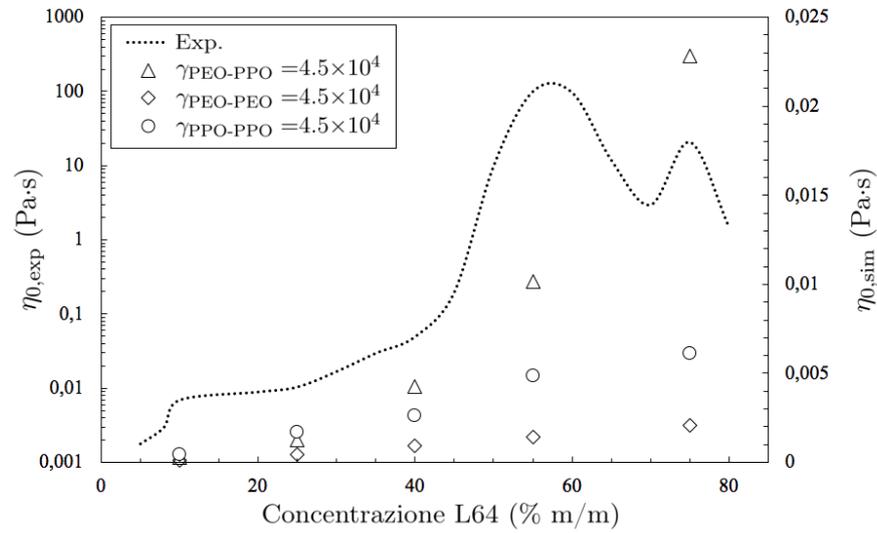


Figura 6.12: Confronto dell'andamento della viscosità a scorrimento nullo η_0 espressa in (Pa·s) in funzione della concentrazione di Pluronic L64 in acqua ricavato dalle simulazioni con quello ottenuto sperimentalmente [73]. I profili sono stati calcolati variando un parametro per volta, mantenendo costanti gli altri parametri ad un valore pari a 45. A pedice sono indicate le specie a cui fanno riferimento i rispettivi parametri dissipativi.

ti, è risultato adeguato a modellare e riprodurre in maniera soddisfacente il comportamento complessivo del fluido simulato.

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stato analizzato il comportamento del Pluronic L64 a diversi valori di concentrazione in soluzione acquosa per mezzo di una tecnica *particle-based* volta alla simulazione di fluidi complessi su scala mesoscopica.

In particolare, è stato:

- sviluppato e implementato un modello *coarse-grained*, basato su DPD, per un fluido complesso costituito da un copolimero anfifilico a blocchi non ionico in soluzione acquosa;
- sviluppato e codificato un algoritmo di *clustering* volto ad identificare e caratterizzare le differenti morfologie e dimensioni delle microstrutture che vengono a crearsi all'interno del fluido in esame;
- realizzato un diagramma di fase per il Pluronic L64 in soluzione acquosa, validando il carattere predittivo del modello sulla base dei dati sperimentali di letteratura ottenuti mediante tecniche analitiche;
- analizzato a livello quantitativo l'evoluzione verso l'equilibrio termodinamico degli aggregati polimerici all'interno del fluido strutturato, confrontando i risultati ottenuti dalle simulazioni con quelli predetti da un modello termodinamico statistico formulato su basi empiriche;
- studiato il comportamento reologico del fluido strutturato in esame al variare della concentrazione di copolimero in soluzione acquosa.

Dal confronto dei risultati ottenuti dalle simulazioni con i dati sperimentali di letteratura è emerso che il modello DPD, seppure solo qualitativamente, è in grado di modellare e riprodurre in maniera soddisfacente il comportamento complessivo di fluidi complessi. Tuttavia, lo studio del comportamento reologico di tali fluidi ha evidenziato alcune lacune del metodo, dovute all'elevato grado di complessità con cui i parametri del modello DPD devono essere definiti. La causa principale di tali limitazioni deriva dalla mancanza di una scala ben definita sulla base della quale il modello opera. Di conseguenza, a fronte dell'assenza allo stato attuale di una procedura ben definita volta a determinare in modo univoco l'intervallo dei parametri

adatti a simulare il comportamento idrodinamico dei fluidi complessi, il metodo DPD non risulta propriamente adeguato a predire dal punto di vista quantitativo i valori esatti delle proprietà macroscopiche dinamiche di tali fluidi.

Appendice A

LAMMPS script

Codice A.1: **in.water**

```
1 # Evaluation of water viscosity via Green-Kubo formula using DPD model
2
3 units      lj
4 variable ndim equal 3
5
6 # Box size
7 variable xsize equal 30
8 variable ysize equal 30
9 variable zsize equal 30
10
11 # DPD parameters
12 variable rho equal 3
13 variable kb equal 1
14 variable T equal 1/{kb}
15 variable rc equal 1.0
16 variable a equal 75*{T}*{kb}/{rho}
17 variable dt equal 0.04
18 variable gamma equal 4.5
19 variable nBeads equal ({xsize}*{ysize}*{zsize})*{rho}
20
21 # Post-processing correlation function parameters
22 variable Nrep equal 20 # sample repeat
23 variable Nev equal 1 # correlation length
24 variable Nfreq equal 1000 # dump interval
25
26 # Simulation parameters
27 timestep      {dt}
28 dimension     {ndim}
29
30 # Create simulation box
31 lattice       none 1
32 region        mybox prism 0 {xsize} 0 {ysize} 0 {zsize} 0 0 0
33 create_box    1 mybox
34
35 # System settings
36 atom_style    dpd
37 boundary      p p p
38 comm_modify   vel yes cutoff 1
39 create_atoms  1 random {nBeads} 126775 NULL
40 #velocity     all create 1.0 4928 dist gaussian
41
```

```

42 # Define mass and interaction coefficient
43 mass          1.0 1
44 pair_style    dpd ${T} ${rc} 123455
45 pair_coeff    1 1 ${a} ${gamma}
46
47 # Change neighbor list parameters to avoid dangerous builds
48 neighbor      1.0 bin
49 neigh_modify  delay 0 every 1 check yes
50
51 # Equilibration stage
52 fix           1 all nve
53 thermo        ${d}
54 run           100000
55
56
57 # Post-processing:
58 # Green-Kubo viscosity calculation settings
59 reset_timestep 0
60 variable pxy  equal pxy
61 variable pxz  equal pxz
62 variable pyz  equal pyz
63 variable V    equal vol
64 variable K    equal 1/(${kb}*${T})*$V*$s*${dt}
65
66 fix           SS all ave/correlate $Nev $Nrep $Nfreq &
67              v_pxy v_pxz v_pyz type auto file time_cor.txt ave running
68
69 variable v11  equal trap(f_SS[3])*${K}
70 variable v22  equal trap(f_SS[4])*${K}
71 variable v33  equal trap(f_SS[5])*${K}
72
73 thermo_style  custom step temp press v_v11 v_v22 v_v33
74
75 # Dump Atom Positions for Visualization
76 dump          dumpnew all atom 100 video.lammpstrj
77
78 run           1000000
79
80 variable v    equal (v_v11+v_v22+v_v33)/3.0
81 print        "viscosity:_${v}_ (DPD_units)"
82
83 # Restart File
84 write_restart restart.lam
85
86 # DONE

```

Codice A.2: in.pluronic

```

1 # DPD: Solvent/Pluronic L64-like system
2 # Segmental Repulsive Potential (SRP)
3 # Evaluation of water viscosity via Green-Kubo formula using DPD model
4
5 units        lj
6 variable ndim equal 3
7
8 # Box size
9 variable xsize equal 30
10 variable ysize equal 30
11 variable zsize equal 30
12
13 # DPD parameters
14 variable rho  equal 3

```

```

15 variable kb      equal 1
16 variable T      equal 1/{kb}
17 variable rc     equal 1.0
18 variable rc_srp equal 0.8
19 variable dt     equal 0.001
20 variable gamma  equal 4.5
21 variable C_srp  equal 100.0
22 variable nBeads equal ({xsize}*{ysize}*{zsize})*{rho}
23 variable Pchain equal 15
24 variable Pconc  equal 0.1
25 variable WBeads equal (1-{Pconc})*{nBeads}
26 variable PBeads equal {Pconc}*{nBeads}/{Pchain}
27
28 # Post-processing correlation function parameters
29 variable Nrep   equal 20      # sample repeat
30 variable Nev   equal 1       # correlation length
31 variable Nfreq equal 1000    # dump interval
32
33 # Simulation parameters
34 timestep       ${dt}
35 dimension      ${ndim}
36
37 # Create simulation box
38 lattice        none 1
39 region         mybox prism 0 {xsize} 0 {ysize} 0 {zsize} 0 0 0
40 create_box     4 mybox bond/types 3 extra/bond/per/atom 1
41
42 # Loading topology file
43 molecule polymer molecule.txt
44
45 # Create particles
46 create_atoms   1 random ${WBeads} 123445 NULL
47 create_atoms   1 random ${PBeads} 14567 NULL mol polymer 100766
48 group water    type 1
49 group polymer  type 3
50 set group water type 1
51
52 # System settings
53 atom_style     hybrid bond dpd
54 boundary       p p p
55 comm_modify    vel yes cutoff 5
56
57 # Define masses and interaction coefficients
58 mass           * 1.0
59 newton         on on
60 bond_style     harmonic
61 bond_coeff     1 645.0 0.59 # PEO(2) - PEO(2)
62 bond_coeff     2 524.0 0.69 # PEO(2) - PPO(3)
63 bond_coeff     3 403.0 0.79 # PPO(3) - PPO(3)
64 pair_style     hybrid dpd ${T} ${rc} 928948 srp ${rc_srp} * mid exclude yes
65 pair_coeff     1 1 dpd 265.0 ${gamma} # W(1) - W(1)
66 pair_coeff     1 2 dpd 266.3 ${gamma} # W(1) - PEO(2)
67 pair_coeff     2 2 dpd 265.0 ${gamma} # PEO(2) - PEO(2)
68 pair_coeff     1 3 dpd 272.4 ${gamma} # W(1) - PPO(3)
69 pair_coeff     2 3 dpd 278.0 ${gamma} # PEO(2) - PPO(3)
70 pair_coeff     3 3 dpd 265.0 ${gamma} # PPO(3) - PPO(3)
71
72 pair_coeff     1 4 none
73 pair_coeff     2 4 none
74 pair_coeff     3 4 none
75
76 pair_coeff     4 4 srp ${C_srp} ${rc_srp}

```

```

77
78 # Change neighbor list parameters to avoid dangerous builds
79 neighbor      1.0 bin
80 neigh_modify  delay 0 every 1 check yes
81
82 # Equilibration stage
83 fix          1 all nve
84 thermo      ${d}
85 run         100000
86
87 # Post-processing:
88 # Green-Kubo viscosity calculation settings
89 reset_timestep 0
90 variable pxy  equal pxy
91 variable pxz  equal pxz
92 variable pyz  equal pyz
93 variable V    equal vol
94 variable K    equal 1/(${kb}*T)*$V*$s*${dt}
95
96 fix          SS all ave/correlate $Nev $Nrep $Nfreq &
97             v_pxy type auto file time_cor.txt ave running
98
99 variable v11  equal trap(f_SS[3])*${K}
100
101 thermo_style custom step temp press v_v11
102
103 # Dump Atom Positions for Visualization
104 dump         dumpnew all atom 1000 video.lammpstrj
105 dump         1 polymer xyz 1000 cluster.xyz
106
107 run         10000000
108
109 variable     v equal v_v11
110 print       "viscosity:_${v}_ (DPD_units)"
111
112 # Restart File
113 write_restart restart.lam
114
115 # DONE

```

Codice A.3: molecule.txt

```

1 # Non-ionic Tri-block Co-polymer: Pluronic L64 A(3)-B(9)-A(3)
2 15 atoms
3 14 bonds
4 0 angles
5 0 dihedrals
6 0 impropers
7
8 Coords
9 1 0.00 0 0
10 2 0.05 0 0
11 3 0.10 0 0
12 4 0.15 0 0
13 5 0.20 0 0
14 6 0.25 0 0
15 7 0.30 0 0
16 8 0.35 0 0
17 9 0.40 0 0
18 10 0.45 0 0
19 11 0.50 0 0
20 12 0.55 0 0

```

21	13	0.60	0	0
22	14	0.65	0	0
23	15	0.70	0	0
24				
25	Types			
26	1	1		
27	2	1		
28	3	1		
29	4	2		
30	5	2		
31	6	2		
32	7	2		
33	8	2		
34	9	2		
35	10	2		
36	11	2		
37	12	2		
38	13	1		
39	14	1		
40	15	1		
41				
42	Bonds			
43	1	1	1	2
44	2	1	2	3
45	3	2	3	4
46	4	3	4	5
47	5	3	5	6
48	6	3	6	7
49	7	3	7	8
50	8	3	8	9
51	9	3	9	10
52	10	3	10	11
53	11	3	11	12
54	12	2	12	13
55	13	1	13	14
56	14	1	14	15

Appendice B

Algoritmo di clustering

Codice B.1: **fnc.py**

```
1  #Class: TimeStep
2  #Comment: PPO atoms positions
3  #Param:
4  # @number: the "label of the atoms"
5  # @xCoord: x position of one atom
6  # @yCoord: y position of one atom
7  # @zCoord: z position of one atom
8  # @beadHisto: number of beads per cluster
9  # @chainHisto: number of chains per cluster
10 class TimeStep(object):
11     number = []
12     xCoord = []
13     yCoord = []
14     zCoord = []
15     beadHisto = []
16     chainHisto = []
17     F = []
18
19 #Function:
20 #Comment: ## Object Initialization
21     def __init__(self, number, xCoord, yCoord, zCoord, beadHisto, chainHisto, F):
22         self.number = number
23         self.xCoord = xCoord
24         self.yCoord = yCoord
25         self.zCoord = zCoord
26         self.beadHisto = beadHisto
27         self.chainHisto = chainHisto
28         self.F = F
29
30 #Function:
31 #Param:
32 # @self: reference object
33 # @atoms: label of the atom
34 # @xCoord: x coordinate
35 # @yCoord: y coordinate
36 # @zCoord: z coordinate
37     def add_atom(self, atoms, mxCoord, myCoord, mzCoord):
38         self.number.append(atoms)
39         self.xCoord.append(float(mxCoord))
40         self.yCoord.append(float(myCoord))
41         self.zCoord.append(float(mzCoord))
```

```

42 #Function:
43 #Param:
44 # @histo: list containing all the cluster sizes
45 # @size: number of clusters
46 #Return:
47 # @matrix: the matrix counting the occurrences
48 def AverageManager(histo , size , matrix):
49     columns = 2
50     for cluster_size in histo:
51         for mini_row in range(0,5000):
52             if (matrix[mini_row][0] != cluster_size) and
53                 (matrix[mini_row][0] == 0) and
54                 (matrix3mini_row][1] != 1):
55                 matrix[mini_row][0] = cluster_size
56                 matrix[mini_row][1] += 1
57                 break
58             elif (matrix[mini_row][0] == cluster_size):
59                 matrix[mini_row][1] += 1;
60                 break
61     return (matrix)
62
63 def sortingHistograms(normalized_histogram_x , normalized_histogram_y):
64     ordered_normalized_histogram_y = []
65     ordered_normalized_histogram_x = sorted(normalized_histogram_x)
66     for x in range(0, len(ordered_normalized_histogram_x), 1):
67         for y in range(0, len(normalized_histogram_x), 1):
68             if (normalized_histogram_x[y] == ordered_normalized_histogram_x[x]):
69                 ordered_normalized_histogram_y.append(normalized_histogram_y[y])
70     return ordered_normalized_histogram_y
71
72 def rebuildingHistograms(ordered_normalized_histogram_x ,
73     ordered_normalized_histogram_y):
74     reBUILT_Histo = []
75     for x_element in range(0, len(ordered_normalized_histogram_x), 1):
76         bin_size = int(round(ordered_normalized_histogram_y
77             [x_element] * 10))
78         for y_element in range(0, bin_size, 1):
79             reBUILT_Histo.append(ordered_normalized_histogram_x[x_element])
80     return reBUILT_Histo
81
82 def pbc_distance_matrix(coordinates , box):
83     import numpy as np
84     xdistance = 0.0
85     ydistance = 0.0
86     zdistance = 0.0
87     distance = 0.0
88     matrix_dimension = coordinates.shape[0]
89     sq_dist = 0.0
90     j=0
91     distance_matrix = [[0 for x in range(matrix_dimension)] for y
92     in range (matrix_dimension)]
93     for i in range (0, matrix_dimension, 1):
94         j=0
95         if i != j:
96             while j < i:
97                 xdistance = coordinates[i][0] - coordinates[j][0]
98                 if (abs(xdistance) > 0.5*box):
99                     xdistance -=box
100                 ydistance = coordinates[i][1] - coordinates[j][1]
101                 if (abs(ydistance) > 0.5*box):
102                     ydistance -=box
103                 zdistance = coordinates[i][2] - coordinates[j][2]

```

```

104     if (abs(zdistance) > 0.5*box):
105         zdistance -=box
106         sq_dist = xdistance**2 + ydistance**2 + zdistance**2
107         distance = np.sqrt(sq_dist)
108         distance_matrix[i][j] = distance
109         distance_matrix[j][i] = distance
110         j+=1
111     return distance_matrix

```

Codice B.2: test.py

```

1  #!/usr/bin/env python3
2  #!/usr/bin/python3
3  # Pluronic L64/Water mixture
4  # Evaluation of number/shape/dimension of PPO (L64) clusters
5  # for different timesteps.
6
7  from fnc import *
8
9  ## Variables Initialization
10 ppo = 9 # beads in a PPO chain chain
11 box = 30 # box size
12 Pconc = 0.1 # numerical Pluronic concentration
13 Wconc = 1-Pconc # numerical water concentration
14 n = 10 # water CG mapping number
15 frameskip = 2
16 flag_pbc = 1 # flag for periodic boundary conditions
17 flag_hist = 1 # flag for calculations
18 rho = 3 # system number density
19 frame_coll = 100 # step for the collection of results
20 interval = 250000 # how often bead positions appear
21 Pchain = 15 # beads in a Pluronic chain
22 timecounter = []
23 CheckCluster = []
24 check_status = 0
25
26 TotBeads = box*box*box*rho # beads in the system
27 PBeads = TotBeads*Pconc*ppo/Pchain # PPO beads in the system
28 WBeads = TotBeads*Wconc # water beads in the system
29 PMols = TotBeads*Pconc/Pchain # Pluronic molecules in the system
30 WMols = TotBeads*Wconc*n # water molecules in the system
31 TotMols = WMols + PBeads # total molecules in the system
32
33 ini = 2000000 # initial time step to display the results
34 fin = 4000000 # final time step to display the results
35 first = ini/frame_coll # first set of positions
36 last = fin/frame_coll + 1 # last set of positions
37
38 import sklearn
39 import numpy as np
40 from sklearn import cluster
41 from sklearn.cluster import DBSCAN
42 from sklearn import metrics
43 from sklearn.datasets.samples_generator import make_blobs
44 from sklearn.preprocessing import StandardScaler
45 import warnings
46 warnings.filterwarnings("ignore")
47 import matplotlib.pyplot as plt
48 from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
49 import errno
50 import subprocess
51 import os

```

```

52 import math as mth
53 from math import sqrt
54 import traceback
55 import sys
56 import pylab as pl
57 from scipy.spatial.distance import pdist, squareform
58 import scipy
59 from collections import Counter
60 sys.tracebacklimit = None
61 filename = "cluster.xyz"
62 times = [TimeStep([],[],[],[],[],[],[],[])] for _ in range(50000)]
63 print ("I_am_collecting_coordinates_...")
64 coordinates = []
65
66 ## File opening (cluster.xyz) and storage of input files in vectors
67 xyz = open(filename, "r")
68 coordinate_counter = 0
69 for line in xyz:
70     try:
71         atom, x, y, z = line.split()
72         index = int (coordinate_counter / int(PBeads))
73         times[index].add_atom(atom, x, y, z)
74         coordinate_counter += 1
75     except ValueError:
76         pass
77 xyz.close()
78 box_norm = 0
79 clusterSize = []
80
81 ## Compute clustering algorithm (DBSCAN)
82 Ftot=np.zeros(100)
83 print ("I_am_creating_clusters_and_plotting_...")
84 for j in range (int(ini),int(fin),frameskip):
85     coordinates = np.column_stack((times[j].xCoord,times[j].yCoord,
86                                     times[j].zCoord))
87     coordinates_norm = coordinates/box
88     distance_matrix = [[0 for x in range(len(coordinates[0]))] for
89                         y in range (len(coordinates[0]))]
90     if flag_pbc == 1:
91         box_norm = box / box
92         distance_matrix = pbc_distance_matrix(coordinates, box)
93         db = DBSCAN(eps = 1.2, min_samples=5,
94                     metric='precomputed').fit(distance_matrix)
95         core_samples_mask = np.zeros_like(db.labels_, dtype=bool)
96         core_samples_mask[db.core_sample_indices_] = True
97         labels = db.labels_
98     else:
99         box_norm = box / box
100        db = DBSCAN(eps=2.2, metric='euclidean',
101                    algorithm='auto', p=None).fit(coordinates)
102        core_samples_mask = np.zeros_like(db.labels_, dtype=bool)
103        core_samples_mask[db.core_sample_indices_] = True
104        labels = db.labels_
105
106    current_clusters = len(set(labels))
107    n_clusters_ = len(set(labels)) - (1 if -1 in labels else 0)
108    n_noise_ = list(labels).count(-1)
109    print ('Timestep'+str((1+j)*frame_coll))
110    print ('Estimated_number_of_clusters:%d' % n_clusters_)
111    print ('Estimated_number_of_noise_points:%d' % n_noise_)
112
113

```

```

114 ## Results
115 import matplotlib.pyplot as plt
116 fig = plt.figure(figsize=(15,5))
117 if flag_hist == 1:
118     ax = fig.add_subplot(121, projection='3d')
119     bx = fig.add_subplot(122)
120 else:
121     ax = fig.add_subplot(111, projection='3d')
122 unique_labels = set(labels)
123 colors = plt.cm.Spectral(np.linspace(0, 1, len(unique_labels)))
124 for k, col in zip(unique_labels, colors):
125     if k == -1:
126         col = 'k'
127     class_member_mask = (labels == k)
128     xy = coordinates[class_member_mask]
129     times[j].beadHisto.append(len(xy[:,0]))
130     numberChain=len((xy[:,0])) / ppo
131     if times[j].beadHisto !=0:
132         approx=round(numberChain)
133         if numberChain > (approx + 0.4) and
134         numberChain < (approx + 0.5):
135             times[j].chainHisto.append(approx+1)
136             print('WARNING: ')
137             print('Required_adjustment_of_number_of_beads_per_chain ')
138             print('Correct_values_of_number_of_chain(s)_per_cluster ')
139             print(times[j].chainHisto)
140         else:
141             times[j].chainHisto.append(approx)
142     ax.plot(xy[:, 0], xy[:, 1], xy[:,2], 'o', markerfacecolor=col,
143           markeredgecolor='k', markersize=14)
144     check_status = check_status + (len(xy[:,0]))
145
146 if flag_hist == 1:
147     print('Number_of_beads_per_cluster ')
148     print(times[j].beadHisto)
149     if n_noise_ >= 1:
150         del times[j].chainHisto[n_clusters_]
151         print('Number_of_chain(s)_per_cluster_with_noise_>=1 ')
152         print(times[j].chainHisto)
153     else:
154         print('Number_of_chain(s)_per_cluster_with_noise_=0 ')
155         print(times[j].chainHisto)
156
157     asd=bx.hist(times[j].chainHisto, bins=100,
158               range=(0,100),rwidth=1,histtype='bar')
159     asdlist=list(asd)
160     e=asdlist[0]
161     print('Frequency_of_appearance_of_N-dimensional_clusters ')
162     print(e)
163     a0=np.arange(100.0)
164     a1=Pchain*e*1*a0/TotBeads
165     a2=sum(a1)
166     print('Number_of_PPO_beads_in_the_system ')
167     a3=sum(times[j].beadHisto)
168     print(a3)
169     print('Number_of_polymer_chain(s)_in_the_system ')
170     a4=sum(times[j].chainHisto)
171     print(a4)
172     print('Molar_concentration_of_polymer_in_the_system ')
173     print(a2)
174     a5=np.arange(2)
175     a5.resize((100,))

```

```

176     if a3 == PMols + 1:
177         e=e-a5
178         print('One_monomer_is_eliminated:')
179         print(e)
180     else:
181         e=e
182         times[j].F.append(e)
183         Ftot=Ftot+times[j].F
184
185     CheckCluster.append(n_clusters_)
186     timecounter.append(j*frame_coll)
187     ax.set_ylim((0,box))
188     ax.set_xlim((0,box))
189     plt.title('Estimated_number_of_clusters:_%d' % n_clusters_)
190     plt.savefig('timestep_'+str((1+j)*frame_coll)+'.png')
191     plt.close()
192     if (j >= (index-frameskip)):
193         fig_2 = plt.figure()
194         cx = fig_2.add_subplot(111)
195         cx.plot(timecounter, CheckCluster, 'o', markersize=6, ls='—')
196         plt.title('#Cluster_Vs_Time')
197         plt.xlabel('Timestep')
198         plt.ylabel('#Cluster')
199         plt.savefig('cluster_'+str(j*frame_coll)+'.png')
200         plt.close()
201
202     ## cluster mass distribution calculations
203     FFtot=Ftot[0]
204     NStep=1+((fin-ini)/frameskip/frame_coll)
205     var=Pchain/TotMols/NStep
206     N=np.arange(100.0)
207     XN=var*N
208     XXN=XN*FFtot
209     print('N')
210     print(N)
211     print('XN')
212     print(XXN)
213     dim=np.linspace(0., 100., 100)
214     plt.bar(dim, XXN, align='center', width=0.35, color='green')
215     plt.xlabel('dimension_(N)');
216     plt.ylabel('concentration_(XN)');
217     plt.title('cluster_mass_distribution')
218     plt.savefig('cmd')
219     plt.show()
220     plt.close()
221     print('End')

```

Bibliografia

- [1] P. Durchschlag and H. Zipper. Calculation of the partial volume of organic compounds and polymers. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 94:20–39, (1994).
- [2] R.G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, (1999).
- [3] P. Alexandridis and T.A. Hatton. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and surfaces A*, 96:1–46, (1995).
- [4] P. Alexandridis and B. Lindman. *Amphiphilic Block Copolymers - Self-Assembly and Applications*. Elsevier, (2000).
- [5] M. Almgren, W. Brown, and S. Hvidt. Self-aggregation and phase behavior of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymers in aqueous solution. *Colloid Polymer Science*, 273:2–5, (1995).
- [6] P. Alexandridis. Amphiphilic copolymers and their applications. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 1:490–501, (1996).
- [7] X. Zhou, H. Wang X. Wu, C. Liu, and Z. Zhu. Phase diagram of the Pluronic L64-H₂O micellar system from mechanical spectroscopy. *Phys. Rev. E*, 83:041801/6, (2011).
- [8] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht. Phase diagrams and aggregation behaviour of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions. *Macromolecules*, 27:4145–4159, (1994).
- [9] I.W. Hamley. *Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials, Revised Edition*. John Wiley and Sons, (2007).
- [10] P. Alexandridis, D. Zhou, and A. Khan. Lyotropic liquid crystallinity in amphiphilic block copolymers: Temperature effects on phase beha-

- avior and structure for poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) copolymers of different composition. *Langmuir*, 12:2690–2700, (1996).
- [11] P. Alexandridis, J.F. Holzwarth, and T.A. Hatton. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules*, 27(9):2414–2415, (1993).
- [12] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces. Third Edition.* Academic Press, (2011).
- [13] Aa. Vv. *Enciclopedia degli idrocarburi - Volume V/Strumenti.* Istituto della Enciclopedia Italiana fondata da Giovanni Treccani, (2008).
- [14] W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul, and D. Roux. *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers.* Springer, New York, (1994).
- [15] H.B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics.* John Wiley and Sons, Inc., (1985).
- [16] N. Zanghì. *Appunti di Meccanica Statistica.* Dipartimento di Fisica, Università di Genova.
- [17] G. Benettin. *Una passeggiata tra i Sistemi Dinamici.* Scuola Galileiana, Università degli Studi di Padova, (2011).
- [18] V.I. Arnold. *Metodi matematici della meccanica classica.* Editori Riuniti, (1979).
- [19] R. Penrose. *The Emperor's New Mind: Concerning Computers, Minds and The Laws of Physics.* Oxford University Press, (1989).
- [20] G. Boffetta and A. Vulpiani. *Probabilità in Fisica: un'introduzione.* Springer, (2012).
- [21] I. Levine. *Physical Chemistry 6th.* McGraw-Hill, (2008).
- [22] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume. *Statistical Physics II - Nonequilibrium Statistical Mechanics.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1985).
- [23] R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29:255–284, (1966).
- [24] C. Hijón, P. Español, E. Vanden-Eijnden, and R. Delgado-Buscalioni. Mori-zwanzig formalism as a practical computational tool. *Faraday Discuss.*, 144:301–322, (2010).

-
- [25] H. Mori. Transport, collective motion, and brownian motion. *Prog. Theor. Phys.*, 33:423–455, (1965).
- [26] R. Zwanzig. Memory effects in irreversible thermodynamics. *Phys. Rev.*, 124:983–992, (1961).
- [27] P. Español and F. Vázquez. Coarse graining from coarse-grained descriptions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 360:383–394, (2002).
- [28] P. Español. Statistical mechanics of coarse-graining. *Lect. Notes Phys.*, 360:69–115, (2004).
- [29] J. A. de la Torre P. Español and D. Duque-Zumajo. Solution to the plateau problem in the green-kubo formula. *Phys. Rev. E*, 99:022126, (2019).
- [30] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37:405–426, (1931).
- [31] R. Zwanzig. *Nonequilibrium statistical mechanics*. Oxford University Press, Oxford, (2001).
- [32] R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima. Statistical-mechanical theory of irreversible process. ii. response to thermal disturbance. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12:1203–1211, (1957).
- [33] M.S. Green. Markoff random processes and the statistical mechanics of time dependent phenomena. *J. Chem. Phys.*, 20:1281–1295, (1952).
- [34] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12:570–586, (1957).
- [35] S. Yip. *Handbook of Materials Modeling*. Springer, (2005).
- [36] S. Yip. Synergistic science. *Nature Materials*, 2:2–5, (2003).
- [37] R.D. Groot and P.B. Warren. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of chemical physics*, 107:4423–4435, (1997).
- [38] P. Español and P. Warren. Perspective: Dissipative Particle Dynamics. *Journal of chemical physics*, 146, (2017).
- [39] H.C. Öttinger. *Beyond Equilibrium Thermodynamics*. John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, (2005).
- [40] P.J. Hoogerbrugge and J.M.V.A. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, 19:155–160, (1992).

- [41] P. Español and P. Warren. Stochastic mechanics of dissipative particle dynamics. *Reviews in computational chemistry*, 30:191–196, (1995).
- [42] J.A. Backer, C.P. Lowe, H.C.J. Hoefsloot, and P.D. Iedema. Combined length scales in dissipative particle dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 123:1–10, (2005).
- [43] R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, and O. Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 2: Kinetic Theory, 2nd Edition*. Wiley, New York, (1987).
- [44] R.D. Groot. Applications of dissipative particle dynamics. *Lect. Notes Phys.*, 640:5–38, (2004).
- [45] P. Español. Hydrodynamics from dissipative particle dynamics. *Physical Review*, 52:1743, (1995).
- [46] I. Vattulainen, M. Karttunen, G. Besold, and J.M. Polson. Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations: From softly interacting systems towards hybrid models. *Journal of Chemical Physics*, 116:3967–3979, (2002).
- [47] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon, Oxford, (1987).
- [48] I. Pagonabarraga, M.H.J. Hagen, and D. Frenkel. Self-consistent dissipative particle dynamics algorithm. *Europhys. Lett.*, 42:377–382, (1998).
- [49] R.D. Groot and K.L. Rabone. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants. *Biophysical journal*, 81:725–736, (2001).
- [50] J.R. Partington, R.F. Hudson, and K.W. Bagnall. Self-diffusion of aliphatic alcohols. *Nature*, 169:583–584, (1952).
- [51] R. Groot. Mesoscopic simulation of polymer–surfactant aggregation. *Langmuir*, 16:7493–7502, (2000).
- [52] H.C. Andersen, J.D. Weeks, and D. Chandler. Relationship between the hard-sphere fluid and fluids with realistic repulsive forces. *Physical Review A*, 4:1597–1607, (1971).
- [53] C. Wijmans, B. Smit, and R. Groot. Phase behavior of monomeric mixtures and polymer solutions with soft interaction potentials. *J. Chem. Phys.*, 114:7644–7654, (2001).
- [54] P.J. Flory. *Principles of Chemistry Cap.12*. Cornell University Press, Ithaca, NY, (1953).

- [55] A. Prhashanna, S.A. Khan, and S.B. Chen. Co-micellization behaviour in poloxamers: dissipative particle dynamics study. *The journal of physical chemistry B*, 119:572–582, (2015).
- [56] B.A.C. van Vlimmeren, N.M. Maurits, A.V. Zvelindovsky, G.J.A. Sevink, and J.G.E.M. Fraaije. Simulation of 3D mesoscale structure formation in concentrated aqueous solution of the triblock polymer surfactants (Ethylene oxide)₁₃-(Propylene oxide)₃₀-(Ethylene oxide)₁₃ and (Propylene oxide)₁₉-(Ethylene oxide)₃₃-(Propylene oxide)₁₉. Application of dynamic mean-field density functional theory. *Macromolecules*, 32:646–656, (1999).
- [57] R.L. Anderson, D.J. Bray, A.S. Ferrante, M.G. Noro, I. Stott, and P. B. Warren. Dissipative particle dynamics: Systematic parameterization using water-octanol partition coefficients. *J. Chem. Phys.*, 147:094503/12, (2017).
- [58] S.L. Guo, T.J. Hou, and X.J. Xu. Simulation of the Phase Behavior of the (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃ (Pluronic L64)/Water/p-Xylene System Using MesoDyn. *J. Chem. Phys.*, 106:11397–11403, (2002).
- [59] S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko. Upper and lower critical solution temperatures in poly (ethyleneglycol) solutions. *Polymer*, 17:685–689, (1976).
- [60] T.W. Sirk, Y.R. Sliozberg, J.K. Brennan, M. Lisal, and J.W. Andzelm. An enhanced entangled polymer model for dissipative particle dynamics. *J. Chem. Phys.*, 136:134903/11, (2012).
- [61] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena, 2nd Edition*. Wiley, (2002).
- [62] H.A Barnes, J.F. Hutton, and K. Walters. *An introduction to rheology*. Elsevier, (1989).
- [63] A. Baldassarri, A. Puglisi, D. Villamaina, and A. Vulpiani. Relazioni fluttuazione-dissipazione: una finestra sul mondo microscopico. *Lett. Math.*, (2009).
- [64] C. Wesp, F. Reining A. El, Z. Xu, I. Bouras, and C. Greiner. Calculation of shear viscosity using green-kubo relations within a parton cascade. *Phys. Rev. C*, 81:026707/11, (2011).
- [65] Calculate viscosity. https://lammps.sandia.gov/doc/Howto_viscosity.html.
- [66] A. Chaudhri and J.R. Lukes. Velocity and stress autocorrelation decay in isothermal dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 84:054911/17, (2010).

-
- [67] M. Ester M., H. Kriegel, J. Sander, and X. Xu. A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise. *Proceedings of the Second International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, pages 226–231, (1996).
- [68] P. Español and M. Serrano. Dynamical regimes in the dissipative particle dynamics model. *Phys. Rev. E*, 59:6340–6347, (1999).
- [69] M. Ellero and P. Español. Everything you always wanted to know about sdpd* (*but were afraid to ask)*. *Appl. Math. Mech. Engl. Ed.*, 39:103–124, (2018).
- [70] A. Moshfegh and A. Jabbarzadeh. Dissipative particle dynamics: Effects of parameterization and thermostating schemes on rheology. *Soft Materials*, 13:106–117, (2015).
- [71] C.A. Marsh, G. Backx, and M. H. Ernst. Static and dynamic properties of dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 56:1676–1691, (1997).
- [72] I.V. Pivkin and G. E. Karniadakis. Coarse-graining limits in open and wall-bounded dissipative particle dynamics systems. *J. Chem. Phys.*, 124:184101/7, (2006).
- [73] R. Pasquino, H. Droghetti, P. Carbone, S. Mirzaagha, N. Grizzuti, and D. Marchisio. An experimental rheological phase diagram of a tri-block co-polymer in water validated against dissipative particle dynamics simulations. *Soft Matter*, 15:1396–1404, (2019).