

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Simulazione di miscele di copolimeri a blocchi e acqua con Dissipative Particle Dynamics



Relatore
Prof. Daniele Marchisio

Candidato
Andrea Canestrari

Anno Accademico 2017/2018

Indice

Introduzione	11
I	13
1 Introduzione ai copolimeri Polossameri	15
1.1 Comportamento in soluzione	16
1.2 Applicazioni tecnologiche	19
2 Termodinamica dell'aggregazione	21
2.1 Equazioni termodinamiche dell'auto-aggregazione	21
2.2 Distribuzione della dimensione degli aggregati	25
3 Dissipative Particle Dynamics	29
3.1 Il metodo matematico	30
3.2 Algoritmo di integrazione numerica	33
II	35
4 Dettagli computazionali, trattamento dei dati e condizioni operative	37
4.1 Dettagli di simulazione	37
4.2 Algoritmo di clustering	40
4.3 Calcoli per l'analisi dei cluster	42
5 Ottimizzazione delle simulazioni DPD	44
5.1 Effetto delle dimensioni della box	44
5.2 Effetto del tempo di simulazione	48
5.3 Effetto dell'intervallo di tempo per la collezione dei frame	49
6 Simulazioni di equilibrio: Diagrammi di fase	51
6.1 Diagramma di fase di Pluronic P104 - Acqua	51
6.2 Diagramma di fase di Pluronic L64 - Acqua	55

7	Simulazioni di equilibrio: Analisi delle strutture	58
7.1	Pluronic P104 - Acqua	58
7.1.1	Cluster mass distribution	58
7.1.2	Cluster mass distribution ottenute mediante l'ottimizzazione della CMC	65
7.1.3	Potenziale chimico delle micelle	71
7.1.4	Calcolo del raggio di giro delle micelle	73
7.2	Pluronic L64 - Acqua	83
7.2.1	Cluster mass distribution ottenute mediante l'ottimizzazione della CMC	83
7.2.2	Potenziale chimico delle micelle	88
7.2.3	Calcolo del raggio di giro delle micelle	90
8	Scaling dei parametri DPD	98
8.1	Conversione delle unità DPD da simulazioni di equilibrio . . .	98
8.2	Conversione delle unità DPD da simulazioni di non-equilibrio	99
	Conclusioni	101
A	Istruzioni per la scrittura degli script di LAMMPS	105
	Bibliografia	108

Elenco delle figure

1.1	Struttura generale di un polossamero.	16
1.2	Principali mesofasi di soluzioni micellari: cubica (A), esagonale (B), lamellare (C).	18
2.1	Raffigurazione delle velocità di aggregazione e disgregazione delle molecole negli aggregati.	22
2.2	Andamento della concentrazione di molecole singole e aggregate in funzione della concentrazione totale di soluto.	23
2.3	Distribuzione di X_N in funzione di N , al variare dei parametri α e p	26
2.4	Distribuzione della concentrazione di molecole X_N in funzione del numero di aggregazione N	28
3.1	Grafico della forza, a sinistra, e del potenziale DPD, a destra, in funzione della distanza tra le particelle normalizzata alla distanza di cut-off.	33
4.1	Schema delle interazioni tra le varie specie di <i>beads</i> presenti nelle simulazioni.	39
4.2	Grafico dell'energia potenziale armonica che agisce tra i <i>beads</i> delle catene.	40
5.1	Distribuzioni dei clusters per una soluzione con il 3% di P104, al variare delle dimensioni della box.	45
5.2	Distribuzioni dei clusters per due soluzioni con il 5% (a) e il 9% (b) di P104, al variare delle dimensioni della box.	46
5.3	Andamento di media (a) e varianza (b) in funzione della concentrazione di P104 e delle dimensioni della box.	47
5.4	Confronto delle distribuzioni ottenute da simulazioni condotte per diversi tempi, con una concentrazione di P104 del 3% e alla temperatura 0.5 DPD.	48
5.5	Confronto delle distribuzioni ottenute adottando diversi intervalli di campionamento dei frame, per simulazioni di P104 al 5% e alla temperatura 0.5 DPD.	49

5.6	Andamento di media (a) e varianza (b) in funzione della concentrazione di P104 e dell'intervallo di collezione dei frame. . .	50
6.1	Diagramma di fase del sistema P104 - acqua.	52
6.2	Snapshots delle simulazioni del Pluronic P104 a diverse concentrazioni: 5% (a), 20%(b), 35%(c), 45%(d), 65%(e), 85%(f), 95%(g). I <i>beads</i> di colore viola rappresentano i PPO, di colore azzurro i PEO, di colore rosa l'acqua.	54
6.3	Confronto del diagramma di fase sperimentale del sistema Pluronic P104 e acqua, con i punti del diagramma ottenuto dalle simulazioni, colorati secondo le diverse fasi.	55
6.4	Diagramma di fase di L64. L_1 indica la fase a micelle sferiche, H la fase esagonale, l_α la fase lamellare e l_2 la fase a micelle inverse. I punti rossi indicano le simulazioni DPD analizzate.	56
6.5	Snapshots delle simulazioni del Pluronic L64 a diverse concentrazioni: 5%(a), 25%(b), 50%(c), 75%(d), 95%(e). I <i>beads</i> di colore verde rappresentano i PPO, di colore rosso i PEO, di colore bianco l'acqua.	57
7.1	Media (a) e varianza (b) delle CMD al variare della concentrazione di P104.	60
7.2	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 3.2% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	60
7.3	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 5.2% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	61
7.4	Confronto delle cluster mass distribution di P104 (CMD) al 6.5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	61
7.5	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 8.6% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	62
7.6	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 9.7% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	62
7.7	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 10.4% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	63
7.8	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 12.9% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	63
7.9	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 15.5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	65
7.10	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 3.2% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	66
7.11	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 5.2% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	67
7.12	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 6.5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	67

7.13	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 8.6% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	68
7.14	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 9.7% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	68
7.15	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 10.4% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	69
7.16	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 12.9% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	69
7.17	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 15.5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	71
7.18	Andamento del potenziale chimico dei cluster di P104 alla concentrazione del 3% e alla temperatura 0.5 unità DPD. I punti rappresentano i risultati delle simulazioni, mentre la curva rossa è quella del modello teorico.	72
7.19	Andamento dei parametri α e p per il Pluronic P104 al variare della concentrazione.	73
7.20	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 3%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	74
7.21	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 5%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	74
7.22	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 6%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	75
7.23	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 8%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	75
7.24	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 9%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	76
7.25	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 10%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	76
7.26	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 12%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	77

7.27	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 15%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	77
7.28	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 18%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	78
7.29	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 20%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	78
7.30	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 25%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	79
7.31	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 30%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	79
7.32	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 35%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	80
7.33	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 40%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	80
7.34	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 45%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	81
7.35	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 50%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	81
7.36	Media (a) e varianza (b) delle distribuzioni di cluster (CMD) al variare della concentrazione di L64.	84
7.37	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 3% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.	85
7.38	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.	85
7.39	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 8% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.	86

7.40	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 10% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	86
7.41	Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 15% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso. . . .	87
7.42	Andamento del potenziale chimico dei cluster di L64 alla concentrazione del 10% e alla temperatura 1 unità DPD. I punti rappresentano i risultati delle simulazioni, mentre la curva rossa è quella del modello teorico.	89
7.43	Andamento dei parametri α e p per il Pluronic L64 al variare della concentrazione.	89
7.44	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 3%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	91
7.45	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 5%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	91
7.46	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 8%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	92
7.47	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 10%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	92
7.48	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 15%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	93
7.49	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 20%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	93
7.50	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 25%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	94
7.51	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 30%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	94

7.52	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 35%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	95
7.53	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 40%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	95
7.54	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 45%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	96
7.55	Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 50%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.	96
8.1	Confronto tra le curve di viscosità sperimentali, curve a punti pieni, e quelle ottenute dalle simulazioni, curve a punti vuoti, per diversi valori di concentrazione di Pluronic L64	100
8.2	Confronto tra le curve di viscosità sperimentali, curve a punti pieni, e quelle ottenute dalle simulazioni, curve a punti vuoti, per diversi valori di concentrazione di Pluronic L64. La conversione dell'unità DPD è fatta con parametri di non-equilibrio.	102

Elenco delle tabelle

4.1	Coefficienti delle forze conservative a_{ij}	39
7.1	Momenti delle curve di distribuzione ottenute dalle simulazioni e dal modello teorico, e parametri delle curve teoriche per il Pluronic P104.	64
7.2	Momenti delle curve di distribuzione ottenute dalle simulazioni e dal modello teorico, parametri delle curve teoriche e concentrazione delle catene singole per il Pluronic P104.	70
7.3	Pendenza della retta di tendenza della nuvola di punti (R_G/N) nei grafici del raggio di giro alle diverse concentrazioni, e pendenza della retta di tendenza dei punti al limite della nuvola per il Pluronic P104. (r_g/n)	82
7.4	Momenti delle curve di distribuzione ottenute dalle simulazioni e dal modello teorico, e parametri delle curve teoriche per il Pluronic L64.	87
7.5	Pendenza della retta di tendenza della nuvola di punti (R_G/N) nei grafici del raggio di giro alle diverse concentrazioni, e pendenza della retta di tendenza dei punti al limite della nuvola per il Pluronic L64. (r_g/n)	97

Introduzione

Il presente lavoro di tesi ha come oggetto lo studio del comportamento di fluidi strutturati, ovvero soluzioni composte da acqua e copolimeri a blocchi tensioattivi, attraverso delle simulazioni con un modello computazionale di *coarse-graining*, chiamato Dissipative Particle Dynamics (DPD). I composti che vengono studiati nel dettaglio sono i polossameri, ovvero dei copolimeri a blocchi con caratteristiche tipiche di un tensioattivo non ionico. Queste sostanze, che sono diffusamente impiegate nell'industria dei detergenti e della cura personale, in soluzione acquosa tendono ad auto-assemblarsi. Al variare di concentrazione e temperatura si possono formare strutture di diverso tipo, che influenzano fortemente le proprietà reologiche della soluzione finale. Il comportamento di molte classi di polossameri è già stato ampiamente studiato attraverso tecniche analitiche, quali *small angle neutron scattering* o *small angle X-ray scattering*. Lo sviluppo negli ultimi decenni di modelli di *coarse-graining*, come DPD ad esempio, che superano i limiti dei più dettagliati modelli atomistici, come la Dinamica Molecolare, ha permesso lo studio di tali fluidi strutturati attraverso tecniche computazionali.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di verificare la validità del modello DPD, simulando il comportamento e la morfologia delle strutture di copolimero che si formano in soluzione acquosa. Utilizzando un set di parametri per il modello, presi dalla letteratura [1] e [2], vengono simulate soluzioni contenenti due diverse classi di polossamero (P104 e L64) e i risultati vengono poi confrontati con dati sperimentali.

Nella Parte I vengono trattati gli argomenti teorici generali che stanno alla base di questo lavoro. In particolare nel Capitolo 1 sono descritti i polossameri, sottolineandone la struttura, il comportamento in soluzione acquosa e l'importanza a livello tecnologico. Nel Capitolo 2 è riportato un modello termodinamico, di derivazione empirica, in grado di descrivere i fenomeni di auto-aggregazione di sostanze come i tensioattivi. Nel Capitolo 3 vengono esposti i vantaggi nell'impiego di un metodo computazionale come DPD, descrivendone in sintesi il modello matematico che ne sta alla base e l'algoritmo per l'integrazione numerica delle sue equazioni.

Nella Parte II invece vengono esposti e commentati i risultati ottenuti dalle simulazioni. In particolare nel Capitolo 4 si elencano i dettagli delle diverse simulazioni e i calcoli effettuati per l'elaborazione dei risultati. Nel

Capitolo 5 viene valutato l'effetto della variazione di diversi parametri del modello DPD sui risultati delle simulazioni. Nel Capitolo 6 viene presentato il diagramma di fase realizzato per due diverse classi di polossameri, e viene poi confrontato con un diagramma di fase ottenuto con tecniche analitiche. Nel Capitolo 7 vengono descritti i risultati dell'analisi dei cluster effettuata attraverso un apposito algoritmo, e vengono poi confrontati con diversi modelli teorici. Nel Capitolo 8 viene studiata la conversione delle unità adimensionali del metodo DPD, attraverso il raffronto con dati sperimentali.

In questo lavoro, come verrà poi esposto dettagliatamente nel capitolo finale, è stata verificata la validità del metodo DPD e dei parametri impiegati, che sono in grado di descrivere diversi sistemi chimici. Infine è stato approfondito un primo approccio per la conversione dei parametri adimensionali in condizioni di non-equilibrio.

Parte I

Capitolo 1

Introduzione ai copolimeri Polossameri

L'industria dei prodotti per la cura della persona e dei detergenti è in continua espansione e l'utilizzo di fluidi strutturati o complessi, in questo ambito, è di interesse scientifico. Tali fluidi sono composti da diversi componenti, tra cui acqua, tensioattivi e fasi organiche. La composizione del fluido e le dinamiche di miscelazione influenzano le caratteristiche finali dei prodotti. Fra queste la viscosità rappresenta una delle più importanti. Il prodotto finale deve essere viscoso, per garantire una "user experience" soddisfacente, ma durante la sua produzione essa deve essere mantenuta sotto controllo. Lo studio dei fluidi complessi è complicato dal fatto che la loro composizione è molto varia e ricca. Per l'investigazione di alcune questioni fondamentali si preferisce quindi lavorare con sistemi di composizione più semplice, ma che mantengano la complessità del sistema originale. E' molto comune ad esempio, utilizzare un copolimero a blocchi, con proprietà tensioattive, che in acqua è in grado di formare numerose microstrutture, caratterizzate da ricchi diagrammi di fase. Uno dei tensioattivi più famosi per le sue diverse applicazioni, oggetto di questo lavoro di tesi, è noto col nome di polossamero. I polossameri (Figura 1.1) sono una classe di copolimeri non-ionici costituiti da un blocco centrale di polietilenossido e due blocchi laterali di polipropilenossido (PEO-PPO-PEO). Sviluppati dalla BASF a partire dal 1973, sono conosciuti col nome commerciale di *Pluronic*[®] o *Synperonic*[®]. Vengono sintetizzati tramite la condensazione di monomeri di etilenossido e propilenossido. La lunghezza dei due tipi di catena può essere progettata liberamente, offrendo una vasta gamma di prodotti diversi sul mercato. Per questa ragione, essi vengono convenzionalmente identificati da un codice alfanumerico costituito da una lettera seguita da due o tre cifre. La lettera rappresenta lo stato fisico in cui si trova a temperatura ambiente (P=paste, L=liquid, F=flake). L'ultima cifra, moltiplicata per 10, indica la percentuale del polietilenossido, mentre le rimanenti cifre, una o due a seconda dei

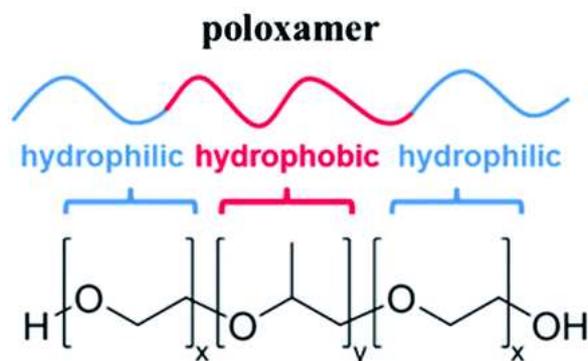


Figura 1.1: Struttura generale di un polossamero.

casi, moltiplicate per 300 indicano approssimativamente la massa molecolare del polipropilenossido. Un esempio può essere fornito dal P104, il quale indica una massa molecolare di polipropilenossido pari a 3000 g/mol, e un contenuto di polietilenossido pari al 40%.

1.1 Comportamento in soluzione

Una caratteristica dei Pluronics è che, a causa della loro struttura molecolare, così come accade per i tensioattivi, possono aggregarsi in soluzione acquosa e formare differenti tipi di micelle dipendentemente da temperatura, concentrazione e rapporto in peso tra i gruppi di PPO e PEO.

A basse concentrazioni e temperature i polossamero si trovano omogeneamente disciolti in soluzione come monomeri. Entrambi i tipi di catene hanno un carattere idrofilico e formano ponti a idrogeno con le molecole del solvente. Aumentando la temperatura i gruppi PPO vengono disidratati, inducendo così un aumento del carattere idrofobico del copolimero. L'idrofobicità di PPO cresce più velocemente di quella di PEO, favorendo l'aggregazione in strutture più complesse, chiamate micelle. Questo fenomeno avviene quando si supera un preciso valore di temperatura, chiamata *temperatura critica micellare* (CMT) e un valore di concentrazione chiamato *concentrazione critica micellare* (CMC), che dipende dal peso molecolare della parte idrofoba e idrofila e dalla natura del solvente. Nelle micelle, che a basse concentrazioni sono di forma sferica, le unità di PPO, più idrofobe, occupano il nucleo, mentre quelle di PEO, più idrofile, si dispongono nella corona esterna in modo da impedire il contatto tra PPO e l'acqua. La forma e la struttura delle micelle dipende anche dal rapporto tra la quantità di gruppi idrofilici e la quantità di quelli idrofobici. Pluronics con un rapporto $x:y$ maggiore di 0.5 circa (dove x e y rappresentano rispettivamente il numero di gruppi PPO e PEO) tendono a formare in soluzione, per valori di concentrazioni

superiori alla CMC, delle micelle sferiche. Il raggio di tali micelle è inferiore alla lunghezza della molecola di copolimero completamente estesa. Al contrario, Pluronic con una maggiore quantità di catene idrofobe si aggregano in strutture micellari sferoidali e asimmetriche [3]. Al crescere della temperatura i gruppi PPO tendono ad allungarsi, promuovendo la transizione da micelle sferiche a micelle a cilindriche (*rod-like micelles*).

La formazione delle micelle è un processo governato da un guadagno di entropia e l'energia di micellizzazione è funzione principalmente del contenuto di PPO. Copolimeri meno idrofobici, con una maggiore quantità di PEO o un minore peso molecolare, formano micelle ad una temperatura relativamente superiore. Mentre quelli che hanno una frazione di blocchi PPO più elevata, presentano CMC e CMT inferiori e formano quindi micelle a temperature e concentrazioni inferiori. Si può dedurre dunque che le catene di PPO sono un fattore fondamentale nel processo di formazione delle micelle [4].

Incrementando ulteriormente la concentrazione e/o la temperatura, il numero e la dimensione delle micelle aumentano riducendo la distanza tra di esse. Quando infine tutte le molecole di Pluronic si sono aggregate, il loro numero rimane circa costante. Superato un certo valore critico di temperatura e concentrazione, la densità delle micelle nella soluzione è sufficientemente elevata da permettere ai gruppi PEO di interagire tra di loro legandosi con forze intermolecolari deboli. Si genera così una struttura cristallina in cui le micelle occupano i nodi di un reticolo costituito da una cella elementare cubica *fcc* (face centered cube) o *bcc* (body centered cube) (Figura 1.2A). In questo caso la soluzione non è più liquida ma un gel, cioè una fase semisolida caratterizzata da una più elevata viscosità. Questo tipo di transizione è una gelazione termica reversibile che superando un valore critico di temperatura è chiamato *punto di gelazione*. Scaldando ancora la soluzione, l'idrofobicità dei gruppi PEO diminuisce e questi vengono di conseguenza inglobati nella parte più interna della micella. Aumentando la dimensione dei nuclei, a discapito dello spessore delle corone sferiche, le particelle si distanziano e diminuiscono le interazioni tra di esse. Avviene, in questo modo, la transizione da hard-gel a soft-gel, così chiamato poiché caratterizzato da un modulo elastico minore [5]. Questo comportamento rende i Pluronic interessanti per certi tipi di applicazioni biomediche, poiché, ad esempio, alcune sospensioni colloidali sono liquide per basse temperature, mentre diventano gel se scaldate a temperatura ambiente.

Aumentando invece la concentrazione, si può notare la formazione di differenti fasi intermedie tra quella del liquido isotropo e quella cristallina, chiamate mesofasi. Le micelle, disperse inizialmente all'interno della soluzione, assumono forme sferoidali e allungate. L'aggregazione può comportare la formazione di strutture cilindriche. Le catene idrofobiche si dispongono nella parte centrale del cilindro, mentre quelle idrofile occupano la corona circolare esterna. I cilindri interagiscono tra di essi allineandosi a forma-

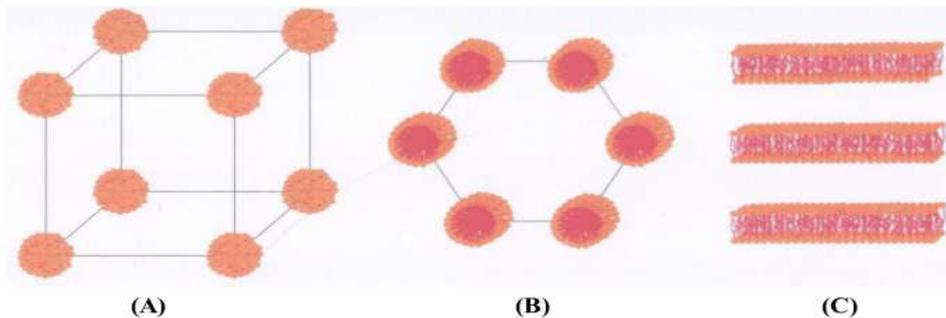


Figura 1.2: Principali mesofasi di soluzioni micellari: cubica (A), esagonale (B), lamellare (C).

re un'altra struttura ordinata, caratteristica della cosiddetta fase esagonale (Figura 1.2B).

Incrementando la concentrazione, la dimensione dei cilindri cresce, fino ad aggregarsi quando le distanze tra gli stessi si riducono. La struttura che si viene a formare è la cosiddetta struttura lamellare. Le lamelle sono dei piani paralleli formati da tre strati sovrapposti (Figura 1.2C). In quello centrale si trovano i blocchi di PPO, mentre nei due strati esterni si dispongono le catene di PEO, a contatto col solvente che si interpone tra le diverse strutture.

Per certe specie, quando la frazione in volume di Pluronic è vicino all'unità, si possono osservare fasi di micelle inverse. In questo caso è il solvente che si trova disperso all'interno della fase polimerica, segregato in globuli o cilindri e a contatto con le catene idrofile.

La sequenza delle mesofasi che si susseguono al variare della concentrazione cambia a seconda della struttura molecolare del Pluronic. Ad esempio, copolimeri con una maggiore quantità di catene di PEO (rapporto $x:y > 0.5$) tendono a formare come prima fase cristallina quella cubica. All'aumentare del numero di catene idrofobiche, invece, il sistema tende ad aggregarsi preferibilmente nella fase esagonale ($x:y = 0.25$) oppure direttamente in quella lamellare ($x:y = 0.15$) [3].

Ogni Pluronic si comporta, dunque, in maniera differente in soluzione in base alla sua struttura molecolare. Per poterne sfruttare al meglio le proprietà, diventa di fondamentale importanza poter prevedere quale tipo di micella formano i copolimeri al variare di concentrazione e temperatura. Esistono, a questo scopo, i diagrammi di fase, che presentano in ordinata la temperatura e in ascissa la concentrazione di Pluronic. All'interno sono delineate le regioni in cui si trovano le diverse mesofasi (ad es. liquido isotropico con micelle sferiche, fase con micelle esagonali, lamellari ...).

Per poter determinare sperimentalmente le diverse strutture che si formano in soluzione, la tecnica più comunemente impiegata è quella del *small-angle light scattering* o *SALS*. Essa è basata sulla diffusione (*scattering*) di un fascio di luce laser proiettato su di un campione e che, incontrando le diverse

strutture presenti al suo interno con dimensioni maggiori rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione, viene deflesso e infine captato da un detector posto alle spalle del campione. Quando invece di radiazione visibile si usano raggi-X si parla di *small-angle X-ray scattering (SAXS)* e di *small-angle neutron scattering (SANS)* quando si usano neutroni. I dati vengono raccolti in un grafico che riporta l'intensità della radiazione diffusa in funzione del vettore di scattering. All'inizio della curva, per bassi angoli di diffusione, l'intensità della radiazione deflessa dipende solo dalla massa molecolare e dal raggio di giro, quindi dalla dimensione della particella. Mediante questa tecnica pertanto è possibile ricevere informazioni riguardo alla forma e alle dimensioni di strutture micellari all'interno di una soluzione. Prendendo in esame campioni a diverse temperature e concentrazioni di Pluronic, diluiti prima dell'analisi al fine di evitare l'interazione tra le micelle, si può così costruire il diagramma di fase di un qualunque Pluronic [3].

Esistono anche altre tecniche che permettono di riconoscere le diverse fasi. Ad esempio misure della reologia della soluzione mediante un reometro rotazionale consentono di distinguere la transizione da un liquido isotropico ad una fase gel [5].

1.2 Applicazioni tecnologiche

- **Solubilizzazione di molecole organiche.** Grazie alla capacità di formare in soluzione acquosa delle strutture micellari, il principale impiego a livello industriale del Pluronic è quello di aumentare la solubilità in acqua di sostanze idrofobe. Ciò avviene perché la presenza in soluzione di micelle sferiche crea un ambiente idrofobo all'interno del loro nucleo, dove si possono sciogliere diversi tipi di sostanze organiche. Alcuni esempi che si possono fornire sono la solubilizzazione in soluzione acquosa di farmaci analgesici o antinfiammatori come l'indometacina [6], oppure di sostanze alifatiche o aromatiche come il naftalene.
- **Protezione di cellule animali e microorganismi.** All'interno dell'industria biotecnologica, microorganismi e cellule animali rivestono un ruolo fondamentale nella produzione di proteine ed enzimi. Tuttavia la loro crescita e sopravvivenza all'interno dei bioreattori durante il processo di fermentazione può essere messa a rischio dall'agitazione del sistema. L'aggiunta di una certa percentuale di Pluronic all'interno del *medium* di fermentazione porta alla formazione di membrane attorno alle cellule riducendo notevolmente il danneggiamento senza però influenzarne la crescita.
- **Drug delivery.** La capacità di alcune soluzioni contenenti particolari tipi di Pluronic, come F127, di transitare da una fase acquosa ad un

gel quando vengono scaldati a temperature vicine a quella ambiente, può essere sfruttata per il trasporto e rilascio di farmaci all'interno del corpo umano. La concentrazione di Pluronic e l'aggiunta di altri soluti influenzano le proprietà reologiche del gel, rendendo possibile un controllo nella velocità di rilascio del farmaco. Molti studi sono stati fatti con lo scopo di produrre gel per la somministrazione di farmaci a livello topico, il che presenta notevoli vantaggi rispetto ai sistemi tradizionali [7].

- **Drug targeting.** Le molecole di copolimero vengono coniugate con anticorpi che agiscono contro uno specifico antigene. Le molecole così ottenute vengono poi inglobate, tramite semplice miscelazione, alle micelle di Pluronic che contengono disciolte all'interno il farmaco necessario [8].
- **Cosmesi.** I polossameri trovano largo impiego in prodotti per la pulizia di viso e corpo come acqua/gel micellare, in cui le micelle di copolimero che si formano all'interno favoriscono la solubilizzazione di sostanze organiche come grasso, sporcizia e impurità.

Capitolo 2

Termodinamica dell'aggregazione

Le molecole amfifiliche, come alcuni copolimeri, come visto nel capitolo precedente, hanno la tendenza ad auto-assemblarsi spontaneamente in soluzione acquosa, formando strutture di diverso tipo come micelle, vescicole, membrane biologiche, microemulsioni ecc. Le forze che inducono le molecole ad aggregarsi sono dovute a legami deboli di tipo Van der Waals, legami idrogeno o interazioni elettrostatiche. A motivo di ciò le strutture che si formano non sono solide e rigide ma soffici e flessibili, e costituiscono quello che viene chiamato *fluido strutturato* o *materia soffice*. Per poter determinare il tipo di strutture in cui si organizzano queste sostanze è importante formulare delle equazioni per l'auto-assemblamento e conoscere la natura delle forze intermolecolari in gioco.

2.1 Equazioni termodinamiche dell'auto-aggregazione

In una soluzione acquosa contenente degli aggregati di diverse dimensioni, per poter imporre l'equilibrio termodinamico è necessario che il potenziale chimico di molecole della stessa specie sia costante in tutte le strutture [9]. In formule questo può essere scritto imponendo la costanza di:

$$\mu_N = \mu_N^0 + \frac{kT}{N} \log \left(\frac{X_N}{N} \right), \quad N = 1, 2, 3... \quad (2.1)$$

dove μ_N è il potenziale chimico medio di una molecola in un aggregato di dimensione N , μ_N^0 è il potenziale chimico standard per molecola negli aggregati di dimensione N , k la costante di Boltzmann, T la temperatura del sistema e X_N la concentrazione delle molecole che si trovano aggregate in strutture di dimensione N . La condizione di equilibrio termodinamico può essere derivata anche usando la *legge delle azioni di massa*. Definita la velocità di aggregazione come $k_1 X_1^N$, e una velocità di disgregazione come $k_N (X_N/N)$,

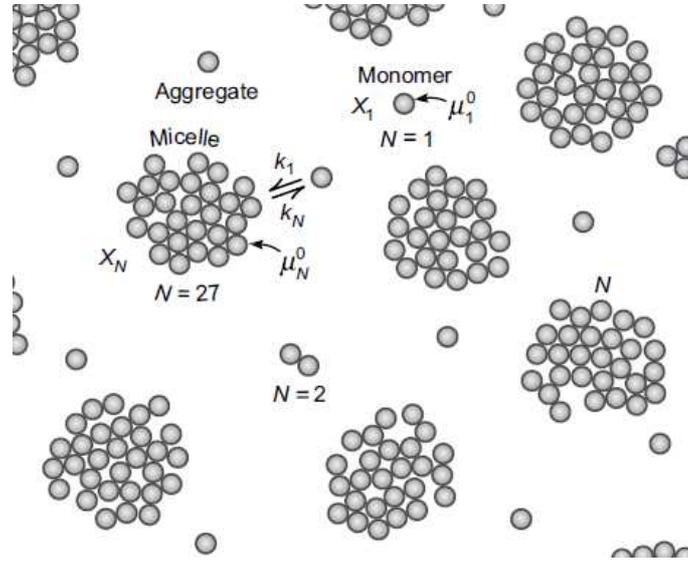


Figura 2.1: Raffigurazione delle velocità di aggregazione e disaggregazione delle molecole negli aggregati.

rappresentate in Figura 2.1, uguagliandole e combinandole con l'Eq. (2.1), si può ricavare una costante di equilibrio K , come rapporto tra le due velocità:

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

come noto questa costante può essere scritta come:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right) = \left[N \left(\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{k_B T} \right) \right]. \quad (2.3)$$

Uguagliando le due equazioni si ha che:

$$\ln(X_N/N) - \ln(X_1^N) = -\frac{\Delta G_0}{k_B T} \quad (2.4)$$

Dalla termodinamica è noto che:

$$\Delta G_0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 = N \mu_N^0 - N \mu_1^0. \quad (2.5)$$

Combinando le ultime due equazioni si ottiene:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{X_N}{N}\right) - N \ln X_1 &= -N \frac{\mu_N^0}{k_B T} + N \frac{\mu_1^0}{k_B T} \\ \mu_N^0 + \frac{1}{N} k_B T \ln \frac{X_N}{N} &= \mu_1^0 + k_B T \ln X_1. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Sostituendo quest'ultima nella Eq. (2.3), si ha:

$$X_N = N \left\{ (X_M/M) \exp \left[M \left(\frac{\mu_M^0 - \mu_N^0}{kT} \right) \right] \right\}^{N/M} \quad (2.7)$$

dove M è il numero di aggregazione di uno stato di riferimento e X_M è la concentrazione degli aggregati di dimensione M . Ponendo $M = 1$, ovvero assumendo i monomeri come riferimento, si ottiene:

$$X_N = N \left\{ X_1 \exp \left[\left(\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right) \right] \right\}^N . \quad (2.8)$$

Per definire completamente il sistema è necessario infine aggiungere la relazione della concentrazione totale di soluto:

$$C = X_1 + X_2 + X_3 + \dots = \sum_{N=1}^{\infty} X_N . \quad (2.9)$$

Queste equazioni sono valide per un sistema diluito e dove le interazioni tra gli aggregati sono trascurabili.

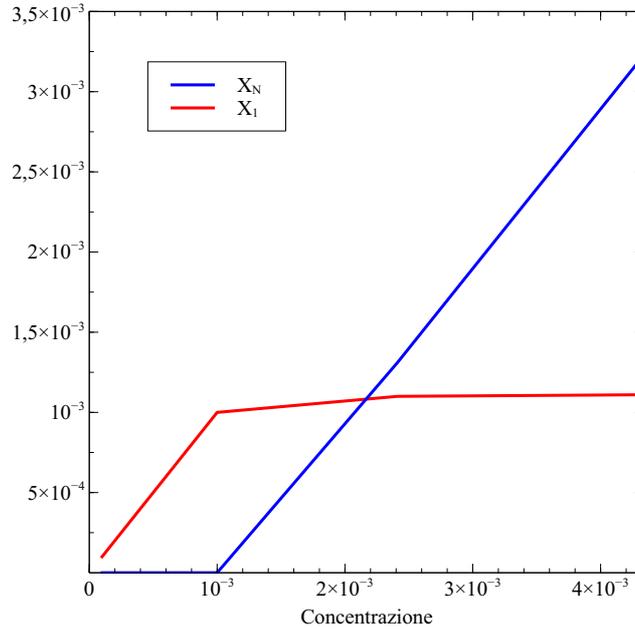


Figura 2.2: Andamento della concentrazione di molecole singole e aggregate in funzione della concentrazione totale di soluto.

Come si può anche osservare in Figura 2.2, al di sotto del valore di concentrazione critica, tutte le molecole di soluto sono disciolte in soluzione in forma disgregata, e pertanto $X_1 \approx C$. Quando la concentrazione totale

raggiunge il valore di concentrazione critica, invece, la X_1 rimane costante e uguale a tale valore. La concentrazione di molecole di soluto aggregate in cluster di dimensione N cresce all'aumentare della concentrazione totale, solo al di sopra della concentrazione critica.

Dall'equazione 2.8 si può osservare che la formazione di aggregati è condizionata dalla differenza dell'energia di interazione delle molecole che si trovano nello stato aggregato e delle molecole disperse. In particolare la condizione per la quale si formino degli aggregati di grande dimensione stabili, è che $\mu_N^0 < \mu_1^0$. Dunque il potenziale chimico standard delle molecole aggregate in particelle di dimensione N è sempre minore rispetto al potenziale standard delle molecole singole, e diminuisce all'aumentare di N . Conoscere l'esatto andamento del potenziale chimico al variare di N è fondamentale per poter determinare la dimensione media degli aggregati e la relativa distribuzione. Tale relazione può essere determinata in prima approssimazione a partire dalla forma geometrica degli aggregati. Si consideri ad esempio una soluzione contenente aggregati di forma lineare, costituiti cioè da un insieme di molecole legate in serie. Sapendo che l'energia libera per ogni aggregato di dimensione N equivale a $N\mu_N^0$ e che l'energia di interazione tra le molecole all'interno dell'aggregato è $-\alpha kT$, si ha che l'energia totale degli aggregati è

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

da cui si ricava la seguente relazione del potenziale chimico in funzione di N :

$$\mu_N^0 = -\left(1 - \frac{1}{N}\right)\alpha kT = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N} . \quad (2.10)$$

Si può quindi osservare che, all'aumentare di N , μ_N^0 decresce asintoticamente fino a μ_∞^0 che rappresenta l'energia di interazione di un molecola immersa in un aggregato di dimensione infinita. Ripetendo l'analisi a partire da aggregati di diverse geometrie, si può sempre ottenere che il potenziale chimico decresce con un andamento asintotico. In generale per strutture come cilindri, dischi e sfere vale la seguente relazione per l'energia di interazione tra le molecole:

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^p} , \quad (2.11)$$

dove α è una costante positiva che dipende dalla forza delle interazioni intermolecolari e p è un parametro che dipende dalla forma degli aggregati. In particolare p vale 1 per strutture cilindriche, 1/2 per i dischi e 1/3 per le sfere. Ora, combinando l'Eq. (2.11) con la 2.8 si ottiene la seguente distribuzione:

$$\begin{aligned} X_N &= N \left\{ X_1 \exp \left(\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right) \right\}^N \approx N (X_1 e^\alpha)^N \\ &= N \left\{ X_1 \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{1}{N^p} \right) \right] \right\}^N \approx N (X_1 e^\alpha)^N . \end{aligned} \quad (2.12)$$

Si trova quindi conferma di quanto già osservato, ovvero che per concentrazioni molto basse di monomeri ($X_1 \ll 1$), la concentrazione degli aggregati di dimensione maggiore all'unità è trascurabile, ovvero tutte le molecole si trovano nello stato isolato ($X_1 \approx C$). Inoltre, poiché la concentrazione di X_N non può eccedere l'unità, si può dedurre che il valore di X_1 non cresce oltre un valore limite pari a $\exp\left(-\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT}\right)$ o a $\exp -\alpha$. Poiché una volta raggiunto tale valore critico, la concentrazione di monomeri si mantiene costante all'aumentare della concentrazione totale di soluto, l'aggiunta di nuove molecole comporta l'aumento del numero di aggregati. La concentrazione di soluto, alla quale si verifica questo fenomeno è definita *concentrazione critica micellare* o CMC. In generale si può quindi scrivere che

$$(X_1)_{critico} = CMC \approx \exp\left(-\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT}\right), \quad (2.13)$$

oppure se il potenziale chimico μ_N^0 varia secondo l'Eq. (2.11), si ottiene

$$(X_1)_{critico} = CMC \approx e^{-\alpha}. \quad (2.14)$$

2.2 Distribuzione della dimensione degli aggregati

Gli aggregati in equilibrio in una soluzione acquosa, come micelle, vescicole ecc., possono avere una distribuzione della dimensione o numero di aggregazione intorno ad un valore medio. In funzione del tipo di struttura delle molecole che li costituiscono e dal tipo forze intermolecolari all'interno degli aggregati, le distribuzioni possono essere mono o polidisperse, simmetriche oppure asimmetriche intorno alla dimensione media.

L'Eq. (2.12) rappresenta la distribuzione delle dimensioni di aggregati con forme geometriche semplici. Considerando ad esempio una soluzione con aggregati lineari, per i quali cioè $p = 1$ (Eq. 2.11), si ha che:

$$X_N = N(X_1 e^\alpha)^N e^{-\alpha}. \quad (2.15)$$

Poiché, per concentrazioni di soluto maggiori di CMC, $X_1 e^\alpha \leq 1$, dall'equazione si può osservare che X_N cresce proporzionalmente con N , ovvero il numero di molecole negli aggregati aumenta col crescere della loro dimensione. Tuttavia quando il numero di aggregazione diventa elevato, il termine $(X_1 e^\alpha)^N$ contribuisce ad annullare X_N per N che tende a infinito. Come si può osservare in Figura 2.3, al variare del parametro p aumenta il picco di concentrazione massima. Mentre all'aumentare del parametro α cresce la dispersione della distribuzione, ovvero aumenta l'ampiezza della campana su di un intervallo maggiore di N .

Dall'equazione 2.7 si può inoltre ottenere che la distribuzione del numero di aggregati in funzione del numero di aggregazione N è:

$$X_N/N = K e^{N/M}, \quad (2.16)$$

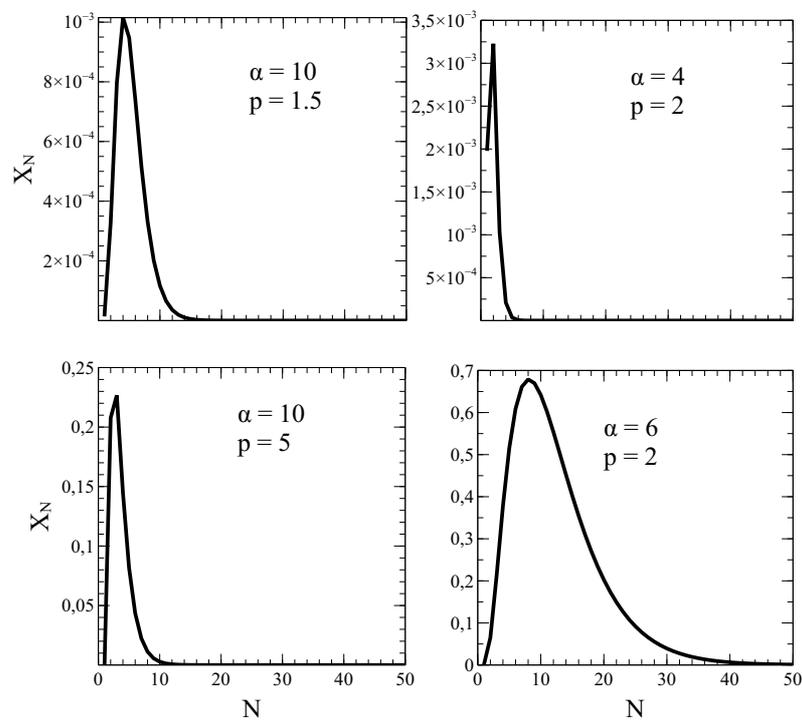


Figura 2.3: Distribuzione di X_N in funzione di N , al variare dei parametri α e p

dove K è una costante. La concentrazione del numero di aggregati inizialmente cresce, per aggregati di piccola dimensione, mentre per $N > M$ decresce fino ad annullarsi gradualmente. Questa distribuzione corrisponde ad una particolare dipendenza di μ_N^0 da N , di tipo lineare.

Esiste poi una dipendenza quadratica con un minimo in corrispondenza di un numero di aggregazione pari a M . In questi casi il potenziale chimico μ_N^0 non decresce più gradualmente con il numero di aggregazione N fino a raggiungere un valore asintotico, ma presenta un andamento parabolico con un minimo in corrispondenza di $N = M$. Di conseguenza la variazione del potenziale chimico μ_N^0 rispetto a μ_M^0 può essere espressa come:

$$\mu_N^0 - \mu_M^0 = \Lambda(N - M)^2. \quad (2.17)$$

Sostituendo nella Eq. 2.7, si ottiene una distribuzione di X_N , circa Gaussiana nell'intorno di $N = M$,

$$X_N = N \left\{ \left(\frac{X_M}{M} \right) \exp \left(-M \frac{\Lambda(N - M)^2}{kT} \right) \right\}^{N/M} \quad (2.18)$$

con una deviazione standard nel numero di aggregazione pari a

$$\sigma = \sqrt{kT/2M\Lambda}. \quad (2.19)$$

Questa distribuzione è valida per micelle sferiche e per certi tipi di vescicole con membrane a doppio strato. Come si può osservare dalla Figura 2.4, al crescere della quantità di soluto, la concentrazione delle molecole singole rimane costantemente uguale alla CMC, mentre il resto delle molecole che si trovano in stato aggregato si dispongono secondo una distribuzione quasi Gaussiana nell'intorno del numero di aggregazione medio M . I parametri dell'Eq. (2.18) M e X_M individuano il punto di massimo della curva di distribuzione. Mentre il parametro Λ è un indice della sua varianza intorno al valore di picco. In particolare al diminuire di Λ aumenta l'ampiezza della campana.

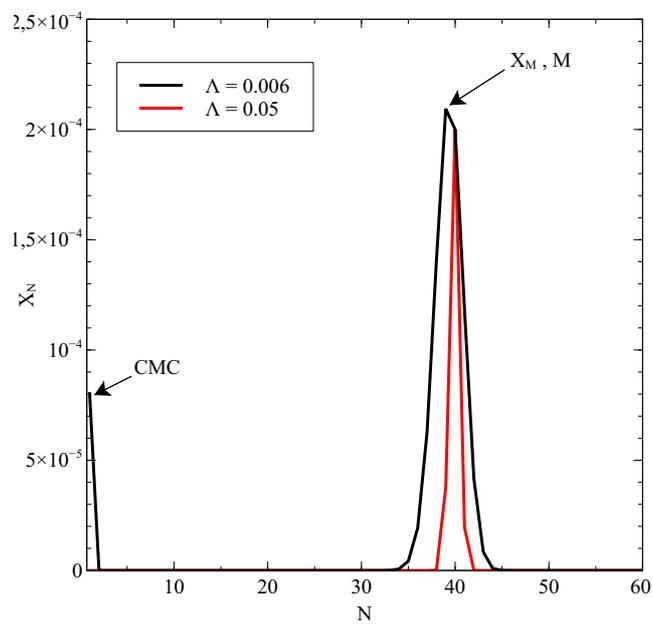


Figura 2.4: Distribuzione della concentrazione di molecole X_N in funzione del numero di aggregazione N

Capitolo 3

Dissipative Particle Dynamics

Il comportamento di fluidi strutturati e materia soffice, come ad esempio soluzioni polimeriche e sospensioni colloidali, è caratterizzato dalla presenza di scale temporali e spaziali diverse. Simulare con lo stesso approccio scale differenti risulta impossibile dal punto di vista del costo computazionale, del tempo di simulazione e dell'approssimazione del comportamento fisico del sistema. E' necessario operare una separazione delle diverse scale temporali e spaziali ed utilizzare i metodi matematici e gli algoritmi specifici per ciascuna di queste. Alle scale più piccole, (atomica), si studia il comportamento di atomi e molecole mediante opportuni modelli molecolari. Le equazioni Hamiltoniane che stanno alla base di questi metodi vengono risolte dagli algoritmi della dinamica molecolare (MD). Questo rende possibile una descrizione dettagliata e realistica del livello microscopico di certi sistemi. Tuttavia la dinamica molecolare ha dei limiti nella capacità computazionale. Esistono infatti certi fenomeni che si realizzano su scale temporali più lunghe di quelle accessibili da MD.

Per le simulazioni su scala industriale, dove le approssimazioni effettuate sono sufficienti a garantire buoni risultati in tempi ragionevoli, si può pensare di trattare la materia come un corpo continuo, descrivendone il comportamento tramite le equazioni dell'idrodinamica di Navier-Stokes. Ogni punto all'interno del sistema contiene un grande numero di atomi, e le grandezze fisiche cambiano di poco passando da un punto a quelli vicini. Pertanto è possibile descrivere matematicamente il comportamento del sistema alle scale più grandi. La fluidodinamica computazionale (CFD) è un metodo che contiene algoritmi in grado di risolvere numericamente e descrivere l'idrodinamica di numerosi tipi di sistemi. Tuttavia per problemi che hanno una scala intermedia, la natura della materia, che a livello macroscopico è trascurabile, comincia a manifestarsi. I principali fenomeni fluidodinamici non possono essere descritti neanche da MD, poiché bisognerebbe includere un numero troppo elevato di particelle ed interazioni idrodinamiche. Le lunghezze alle quali si manifestano i comportamenti idrodinamici infatti sono

molto più grandi delle tipiche distanze intermolecolari, e i tempi caratteristici sono più lunghi dei tipici tempi di collisione tra gli atomi. Descrivere la materia in maniera dettagliata a livello molecolare può risultare, in certi casi, non necessario. Ad esempio i solventi come l'acqua possono essere molto costosi dal punto di vista computazionale, considerando oltretutto che in certi casi il loro ruolo si riduce al trasporto dei fenomeni idrodinamici [10].

Alla fine del ventesimo secolo, Hoogebrugge e Koelman [11] svilupparono un modello di *coarse-graining*, in cui le particelle non sono atomi, ma gruppi di molecole che formano una sfera soffice più grande chiamata *bead*, che, trascurando le identità molecolari, risultava più conveniente di MD dal punto di vista computazionale. Rivisto e corretto successivamente da Espanol e Warren [12], il nuovo metodo, chiamato Dissipative Particle Dynamics (DPD), divenne adatto a simulare il comportamento idrodinamico di fluidi complessi ed è noto come modello mesoscopico. Le particelle di fluido sono soffici poiché, durante le collisioni, il potenziale d'interazione permette loro di compenetrarsi, provocando, a differenza del potenziale a sfere rigide, una dissipazione dell'energia. Alla forza di interazione delle particelle viene sommata infatti una forza di drag (viscosa) e una forza stocastica, come nel modello della dinamica Browniana. Tuttavia a differenza di quest'ultimo, non solo la massa e il numero delle particelle, ma anche la quantità di moto totale si conserva nel sistema. Pertanto tra le equazioni della idrodinamica compaiono l'equazione di trasporto della massa e della densità di quantità di moto.

DPD deve la sua popolarità alla semplicità e versatilità del suo algoritmo. Cambiando la forza conservativa tra le particelle si può simulare il comportamento di diversi tipi di fluidi come ad esempio polimeri, colloidi, sangue, soluzioni binarie immiscibili, olii industriali, membrane biologiche e sistemi amifilici.

3.1 Il metodo matematico

Il metodo descrive delle particelle contenenti molecole o atomi, soggette ad un potenziale a sfere soffici. In particolare su ogni particella agisce una forza che è somma di tre diversi contributi: una forza conservativa F^C solo repulsiva, una forza dissipativa F^D che dipende dalla differenza di velocità tra le particelle e regola la temperatura del sistema e una forza stocastica F^R generata dal loro moto casuale e risultato dell'operazione di *coarse-graining*. Considerando un sistema di N particelle con massa uguale e unitaria, aventi posizione \mathbf{r}_i e velocità \mathbf{v}_i , la forza che agisce su ogni particella si può scrivere come:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R). \quad (3.1)$$

La forza che agisce sulla particella i -esima è dunque la somma delle interazioni con tutte le altre particelle. Ogni tipo di forza tuttavia ha valore non nullo solo all'interno di una sfera di azione che ha raggio pari a r_c (raggio di cut-off), rappresentativo della scala del sistema ed utilizzato come unità di misura della lunghezza. La forza conservativa deriva dal potenziale a sfere soffici ed agisce sulla congiungente i centri delle particelle.

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.2)$$

dove a_{ij} rappresenta la repulsione tra le particelle ($a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$, in cui a_i e a_j sono i coefficienti delle forze conservative delle particelle i e j), $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ e $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$. Mentre la forza dissipativa e quella stocastica sono date rispettivamente da:

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\xi_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.4)$$

dove $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$, e ξ_{ij} è una variabile aleatoria che segue una statistica di tipo Gaussiano, per cui il valore medio è nullo e la varianza unitaria e viene scelta indipendentemente per ogni coppia di particelle interagenti e per ogni istante di integrazione, mentre w^D e w^R sono due funzioni peso indicative delle forze, correlate tra di loro, che dipendono dalla distanza tra le particelle i e j , e che si annullano per $r_{ij} > r_c$. Infine, γ e σ possono essere interpretate come il coefficiente di attrito per la forza dissipativa e l'ampiezza del rumore per la forza stocastica. Le forze dipendono soltanto dalla combinazione delle differenze tra le velocità e posizioni relative delle particelle, in modo da garantire la validità della relatività Galileiana.

Tra le due funzioni peso sopracitate vi è una relazione necessaria a garantire la conservazione della quantità di moto del sistema. Questa è stata ricavata da Espanol e Warren [12] partendo dalla soluzione dell'equazione di Fokker-Planck, che sta alla basa della dinamica del moto Browniano. Considerando la funzione di distribuzione $\rho(r_i, p_i, t)$, che rappresenta la probabilità di trovare il sistema, ad un certo tempo t , con le particelle nella posizione r_i , aventi una quantità di moto pari a p_i , la sua evoluzione nel tempo è descritta dalla seguente equazione:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = L_C \rho + L_D \rho \quad (3.5)$$

dove i due operatori sono definiti come:

$$L_C = - \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i,j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^C \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \quad (3.6)$$

$$L_D = \sum_{i,j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left[\gamma w_D(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) + \frac{\sigma^2}{2} w_R^2 \mathbf{r}_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \right] \quad (3.7)$$

Il termine L_C è l'operatore di Liouville di un sistema Hamiltoniano dove le particelle interagiscono con una forza conservativa F_C . Il secondo operatore L_D invece contiene i termini delle forze dissipative e stocastiche.

La soluzione dell'equazione allo stato stazionario ($\partial_t \rho = 0$), ottenuta ponendo i due termini a secondo membro uguali a zero, coincide con la distribuzione di equilibrio di Gibbs-Boltzmann:

$$\rho(r_i, p_i, t) = \frac{1}{Z} \exp \left[- \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r) \right) / k_B T \right], \quad (3.8)$$

dove Z è la funzione di partizione, V è il potenziale del sistema che deriva dalla forza conservativa F_C , k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura di equilibrio del sistema. Per far sì che la distribuzione di equilibrio del sistema in esame risulti canonica, bisogna soddisfare l'equazione: $L_D \rho = 0$. Pertanto le funzioni peso e i coefficienti delle forze dissipative e stocastiche non sono indipendenti tra loro, ma sono correlati dalle seguenti relazioni:

$$w_D(r) = (w_R(r))^2 \quad (3.9)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (3.10)$$

Quest'ultima relazione ha la stessa struttura del teorema di fluttuazione-dissipazione che compare nella dinamica Browniana. Ottenere dalle simulazioni una distribuzione di equilibrio corrispondente alla distribuzione di Boltzmann di un *ensemble* canonico è fondamentale per potersi ricondurre, nel sistema in esame, alle relazioni standard della termodinamica.

Il principale vantaggio del metodo DPD consiste proprio nel suo potenziale a sfere soffici [13]. Esso può essere considerato come la media su lunghi intervalli temporali delle interazioni tra cluster contenenti particelle che interagiscono con un potenziale a sfere rigide, tipo Lennard-Jones. Il potenziale DPD non tende ad infinito, se la distanza delle particelle si annulla, come nel potenziale a sfere rigide (Figura 3.1). I *beads* infatti sono in grado di sovrapporsi e passare l'uno attraverso l'altro.

Tuttavia al contrario del potenziale usato in MD, basato su modelli molecolari teorici, il modello DPD è formulato in termini di variabili normalizzate e i parametri del modello vengono scelti in modo da approssimare al meglio il sistema in esame. Poiché non derivano da un modello fisico, le unità di misura in DPD devono essere correlate con le grandezze macroscopiche e molecolari a seconda del sistema che si sta simulando. Groot e Warren ad esempio [1], dopo aver ricavato l'equazione di stato in DPD mediante una serie di simulazioni in cui vengono variate la densità e il coefficiente della forza

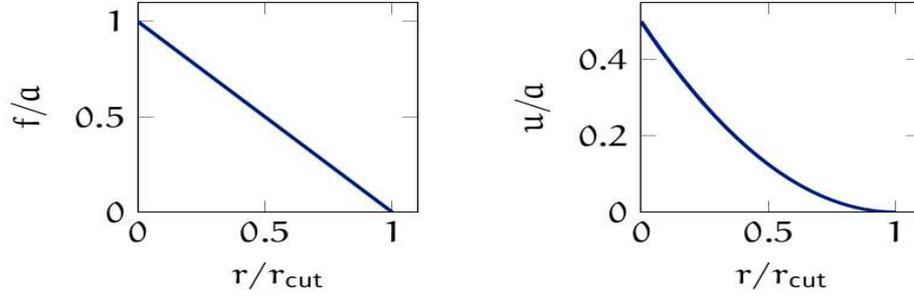


Figura 3.1: Grafico della forza, a sinistra, e del potenziale DPD, a destra, in funzione della distanza tra le particelle normalizzata alla distanza di cut-off.

conservativa, hanno calcolato una relazione tra quest'ultimo e il fattore di comprimibilità del sistema.

$$a_{ij} = \frac{k^{-1}N_m - 1}{2\alpha\rho} \quad (3.11)$$

dove a_{ij} è il coefficiente della forza conservativa F_C , k è il fattore di comprimibilità, N_m è il grado di *coarse-graining* cioè il numero di particelle incluse all'interno di un *bead*, α una costante e ρ la densità del sistema. In questo modo è stata stabilita una relazione tra una grandezza mesoscopica ed una macroscopica. Anche le unità temporali possono essere correlate con quelle fisiche a partire ad esempio dal calcolo del coefficiente di diffusione dei *beads* nel sistema.

3.2 Algoritmo di integrazione numerica

L'evoluzione nel tempo delle particelle è governata dalla seconda legge di Newton:

$$dr_i = v_i dt, \quad (3.12)$$

$$dv_i = (F_i^C dt + F_i^D dt + F_i^R \sqrt{dt}). \quad (3.13)$$

Il termine \sqrt{dt} viene moltiplicato alla forza F_i^R affinché il coefficiente di diffusione delle particelle sia indipendente dal time step scelto all'interno della simulazione.

Le traiettorie delle particelle possono essere calcolate usando differenti schemi di integrazione numerica. Il primo e più semplice metodo che è stato utilizzato è quello di Eulero, attraverso il quale le posizioni e le velocità delle particelle vengono calcolate a partire dai rispettivi valori nello step

precedente, secondo il seguente algoritmo:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i \Delta t, \\
\mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{F}_i \Delta t, \\
\mathbf{F}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{F}_i(\mathbf{r}(t + \Delta t), \mathbf{V}(t + \Delta t)).
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Tuttavia questo metodo è poco utilizzato nelle simulazioni, poiché produce delle traiettorie che non sono reversibili nel tempo. Per questo motivo è stato proposto una versione modificata dell'algoritmo, noto come algoritmo di Verlet [1]:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{F}_i(t), \\
\tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{F}_i(t), \\
\mathbf{F}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{F}_i(\mathbf{r}(t + \Delta t), \mathbf{v}_i(t + \Delta t)), \\
\mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t))
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Poiché la forza dipende sia dalla posizione sia dalla velocità delle particelle, viene fatta una previsione del valore della velocità, chiamata \tilde{v}_i , che viene poi corretta a posteriori. Poiché il valore della forza viene aggiornato in ogni step, questo algoritmo non introduce un aumento del costo computazionale rispetto al metodo di Verlet classico. Il termine λ è stato inserito per tenere conto delle interazioni casuali delle particelle. Scegliendo il valore ottimale di λ si può garantire un perfetto controllo della temperatura del sistema, pari a quella calcolata dal teorema di fluttuazione-dissipazione .

Parte II

Capitolo 4

Dettagli computazionali, trattamento dei dati e condizioni operative

Come visto nel Capitolo 1, la dimensione e la forma, che assumono le micelle, influenzano fortemente le proprietà di una soluzione di acqua e Pluronic. Per studiare le caratteristiche delle micelle che si formano, sono stati presi in esame due specie diverse: P104 ($\text{PEO}_{18}\text{PPO}_{58}\text{PEO}_{18}$) e L64 ($\text{PEO}_{13}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{13}$). I due composti sono stati simulati in soluzione acquosa a diverse concentrazioni e temperature, tramite il metodo computazionale DPD. A partire dai risultati delle simulazioni, attraverso un algoritmo di clustering, è stata eseguita un'analisi della distribuzione delle micelle che si formano alle diverse concentrazioni. Attraverso un'analisi qualitativa delle immagini prodotte alla fine delle simulazioni, sono stati realizzati dei diagrammi di fase in funzione di concentrazione e temperatura. In questo capitolo vengono descritti i parametri delle simulazioni, l'algoritmo di clustering e i calcoli eseguiti per ottenere le distribuzioni delle micelle.

4.1 Dettagli di simulazione

La miscela acqua - Pluronic è stata simulata utilizzando il codice di dinamica molecolare open source chiamato LAMMPS. Il grado di *coarse-graining* per la molecola di polimero [2], ovvero il rapporto tra la catena costituita da atomi e la catena di *beads*, è dato da

$$X/x = 4.3 \qquad Y/y = 3.3 \qquad (4.1)$$

dove X e Y sono i gruppi di EO e PO, mentre x e y si riferiscono ai corrispondenti *beads*. Pertanto le molecole di P104 e L64 vengono costruite rispettivamente come $A_4B_{18}A_4$ e $A_3B_9A_3$, dove A e B sono i *beads* che raggruppano rispettivamente monomeri di EO e PO. Nelle simulazioni vengono

poi considerati un terzo tipo di *beads*, C, rappresentanti le molecole di acqua. La massa delle particelle viene posta uguale ad uno in unità adimensionate DPD per tutte le specie, così come la distanza di cut-off, r_c , ovvero la distanza oltre la quale le interazioni interparticellari si annullano. Al posto della temperatura, si preferisce specificare l'energia del sistema $k_B T$ in unità DPD, che nelle diverse simulazioni viene fatta variare tra 0.05 e 1. Attraverso queste due variabili sono state definite la scala del tempo e della lunghezza del sistema. In LAMMPS, per implementare il metodo DPD, è necessario specificare, oltre alle suddette variabili, la densità numerica del sistema ρ , ovvero il numero di *beads* per unità di volume, il coefficiente della forza dissipativa γ , che dipende dal coefficiente della forza stocastica σ (Eq. 3.10), i coefficienti a_{ij} (Eq. 3.2) relativi all'interazione repulsiva tra le differenti specie di *beads* e un *seed*, ovvero un numero qualunque, in base al quale il codice dispone le particelle in maniera casuale nello spazio. Tali parametri sono stati ricavati dalla letteratura [1]. La forza repulsiva è una forza soffice, che, poiché non va ad infinito quando la distanza tra le particelle tende a annullarsi, permette loro di compenetrarsi, come già mostrato in Figura 3.1. Il parametro γ viene posto uguale a 4.5 ($\sigma = 3$), in modo da favorire la stabilizzazione della temperatura. Per valori inferiori di γ , infatti, la velocità alla quale il sistema reagisce a delle variazioni di temperatura diminuisce, e la simulazione diviene più instabile. Il parametro di repulsione tra particelle della stessa specie a_{ii} viene determinato in maniera tale che la compressibilità adimensionale del sistema, data dalla seguente equazione

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T, \quad (4.2)$$

sia uguale alla compressibilità dell'acqua alla temperatura di 300 K ($\kappa_{acqua}^{-1} \approx 16$). Per determinare questa corrispondenza, Groot e Warren [1] hanno condotto una serie di simulazioni, variando la densità ρ e il parametro a . In seguito hanno trovato che, per densità sufficientemente elevate ($\rho > 3$), la pressione del sistema è data dalla somma di due contributi: uno ideale e uno non ideale, generato dal potenziale a sfere soffici e che ha una dipendenza lineare dal coefficiente repulsivo e una quadratica dalla densità:

$$p = \rho k_B T + 0.1 a \rho^2. \quad (4.3)$$

Per cui sostituendo nell'Eq. (4.2), si ottiene che:

$$\kappa^{-1} = 1 + 0.2 a \rho / k_B T. \quad (4.4)$$

Uguagliando infine l'Eq. (4.4) con il valore numerico della compressibilità dell'acqua, si ottiene la seguente relazione per il coefficiente della forza repulsiva:

$$a_{ii} = 75 k_B T / \rho. \quad (4.5)$$

Tabella 4.1: Coefficienti delle forze conservative a_{ij} .

		j = 1	j = 2	j = 3
		A (EO)	B (PO)	C (Acqua)
i = 1	A (EO)	25.0	48.9	25.9
i = 2	B (PO)	48.9	25.0	38.4
i = 3	C (Acqua)	25.9	38.4	25.0

Poiché il numero di interazioni tra le particelle per unità di tempo e di volume aumentano con la densità, provocando quindi un aumento anche dei tempi computazionali, si preferisce adottare il minimo valore possibile $\rho = 3$. Pertanto si ottiene che $a_{ii} = 25k_B T$. Per determinare invece i coefficienti repulsivi di *beads* appartenenti a specie differenti, si somma un termine Δa , ricavato a partire dal parametro di solubilità χ , della teoria di Flory-Huggins per i polimeri, di una specie i a contatto con una specie j :

$$a_{ij} = 75k_B T/\rho + \Delta a. \quad (4.6)$$

I valori che sono stati adottati per i coefficienti di interazione tra le specie

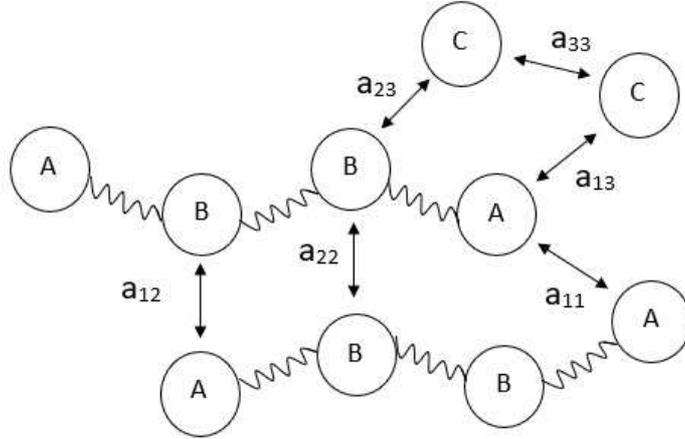


Figura 4.1: Schema delle interazioni tra le varie specie di *beads* presenti nelle simulazioni.

presenti nel sistema di acqua e Pluronic [2] sono mostrati in Tab.4.1.

All'interno delle catene le particelle interagiscono con un potenziale armonico del tipo $E = K(r - r_0)^2$, come illustrato in Figura 4.2, dove la costante K viene posta uguale a 25 e la distanza di equilibrio r_0 pari a 1 in unità DPD.

In Figura 4.1 è mostrato uno schermo illustrativo di come interagiscono le varie specie di *beads* presenti in soluzione.

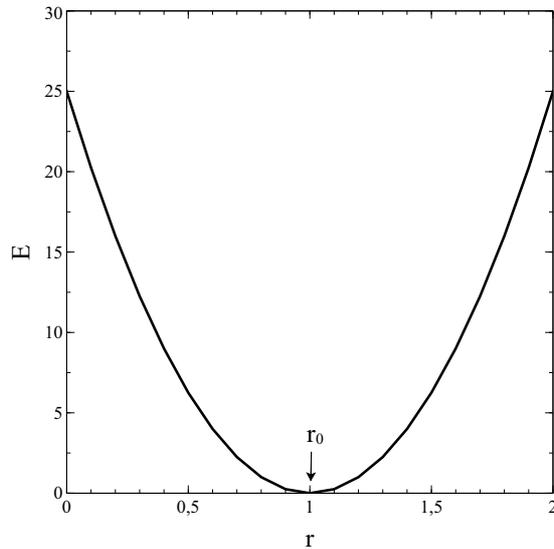


Figura 4.2: Grafico dell'energia potenziale armonica che agisce tra i *beads* delle catene.

Il sistema così definito viene simulato all'interno di una box cubica di lato 30 per il Pluronic L64 e di lato 40 per il P104. Questi valori sono stati scelti in modo da ridurre l'effetto della dimensione della box sulle strutture che si formano. La concentrazione di Pluronic è definita come il rapporto tra il numero di *beads* di polimero e il numero di *beads* totale. Una volta definita la concentrazione, la box viene riempita con un numero di particelle tale da garantire una densità del sistema: $\rho = 3$. Ad esempio una box $30 \times 30 \times 30$, con una concentrazione di L64 (rappresentato da una catena di 15 *beads*) pari a 10%, contiene 81000 particelle totali e 540 catene di Pluronic. Il passo di integrazione temporale scelto per le simulazioni è $\Delta t = 0.01$ in unità DPD, tale da garantire un rapido raggiungimento della temperatura di equilibrio. Si considera che una simulazione abbia raggiunto l'equilibrio, quando la temperatura del sistema oscilla di ± 0.001 dalla temperatura stabilita in unità DPD. Il tempo delle simulazioni è di 300000 steps, all'interno delle quali ogni 100 steps si registrano le posizioni raggiunte dalle particelle nella box. LAMMPS integra le equazioni del sistema in un ensemble NVE. Tutte le simulazioni sono state implementate su clusters HPC Infiniband 4.36 TFLOPS su 16 core AMD Bulldozer e 2 TB di RAM del Politecnico di Torino. Il tempo medio di ogni simulazione è all'incirca di 6 ore.

4.2 Algoritmo di clustering

Per calcolare le dimensioni, le morfologie e le frequenze di apparizione delle microstrutture che si formano nelle simulazioni, è stato impiegato un algorit-

mo scritto col linguaggio di programmazione Python e basato sul metodo di clustering chiamato DBSCAN [14]. Quest'ultimo identifica le microstrutture come regioni ad alta densità di punti, separati da regioni a bassa densità. DBSCAN necessita di due parametri: ϵ , che rappresenta la distanza massima entro la quale i centri di massa dei due *beads* possono essere considerati come appartenenti allo stesso cluster e un numero minimo di *beads* necessari a formare un cluster. Un punto, che si trova al centro di una regione di raggio ϵ , al cui interno è contenuto un numero di centri di massa maggiore o uguale al minimo richiesto, è chiamato *core*. A sua volta un centro di massa è definito come direttamente raggiungibile da un punto *core*, se si trova entro un massima distanza ϵ da questo. Si dice poi che un punto A è *density reachable* da un punto *core* B, se si trovano agli estremi di una serie di punti *core* P_i , tale che P_{i+1} sia direttamente raggiungibile da P_i . Due punti A e B si definiscono come *density connected* se sono *density reachable* da un comune punto C. Un cluster quindi è rappresentato da un gruppo di punti *density connected*. Preso un punto A, si calcola la distanza dagli altri punti e si conta il numero di quelli che si trovano ad una distanza massima ϵ . Se l'algoritmo identifica A come un punto *core*, gli assegna un cluster, se è ancora libero, e trova tutti i suoi punti *density connected*, assegnandoli allo stesso cluster. Tale operazione viene poi iterata per tutti i punti rimasti. Tra i diversi vantaggi, DBSCAN necessita di soli due parametri in input, non richiede la conoscenza del numero di clusters e può trovare aggregati di qualunque forma. Viene quindi utilizzato in questo contesto per identificare cluster o microstrutture micellari (sferiche o cilindriche), esagonali, network, lamellari e di micelle inverse. Nell'algoritmo utilizzato per i clusters di Pluronic al parametro ϵ viene assegnato il valore di 2.2 unità DPD per simulazioni con una concentrazione di polimero fino al 20%, e 1.0 unità DPD per le concentrazioni superiori. Non si impone, invece, alcun numero minimo di particelle necessarie a formare un cluster. Durante le simulazioni, ogni 100 steps, vengono salvate le posizioni delle particelle in un file di topologia. Per ogni step salvato, l'algoritmo identifica i clusters che si sono formati nella box e ne calcola il numero, la dimensione e il raggio di giro; dopodiché, negli ultimi 500 steps salvati viene calcolato il numero di volte che appaiono i clusters con la stessa dimensione. Alla fine l'algoritmo produce delle cluster mass distribution in cui viene rappresentata la frequenza di apparizione dei clusters in funzione della loro dimensione.

Il raggio di giro degli aggregati viene calcolato tramite la seguente relazione:

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (r_i - r_m)^2} \quad (4.7)$$

dove N_p è il numero di particelle che compongono il cluster, r_i la posizione di ogni particella e r_m la posizione del centro di massa. Per ogni step salvato dalla simulazione, viene calcolato il raggio di giro di ogni aggrega-

to di dimensione N che appare. Alla fine l'algoritmo produce dei grafici doppio-logaritmici in viene rappresentato il raggio di giro dei clusters in funzione della loro dimensione ed una retta interpolante i vari punti, dalla cui pendenza si possono ottenere informazioni riguardo la forma degli aggregati.

4.3 Calcoli per l'analisi dei cluster

Come già spiegato quando si osservano delle strutture micellari (sferiche o cilindriche), esse possono essere caratterizzate dalla cluster mass distribution che lega la dimensione degli aggregati (N) e la concentrazione di molecole di Pluronic (X_N) contenute in aggregati di dimensione N . Essa viene ricavata a partire dai risultati dell'algoritmo di clustering. Le due variabili vengono calcolate attraverso le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} N &= \frac{N_p}{N_{pluronic}} \\ X_N &= \frac{N_p N_{pluronic} F}{N_{ptot} N_{step}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

dove N_p è il numero di *beads* appartenenti a un cluster, $N_{pluronic}$ il numero di *beads* di una catena del copolimero, N_{ptot} il numero di *beads* totali contenuti in una box, N_{step} il numero di steps della simulazione che vengono esaminati dall'algoritmo di clustering e F il numero di volte che il cluster di dimensione N appare tra i vari steps. (Si ricorda che il numero di aggregazione N rappresenta il numero di molecole di Pluronic contenute in una micella.

Le distribuzioni dei cluster, ottenute dalle simulazioni, vengono confrontate col modello termodinamico dell'aggregazione di *Israelachvili* [9], descritto nel Capitolo 2, seguendo tre differenti approcci.

1. Ipotizzando che il potenziale chimico delle molecole di Pluronic nelle micelle sia proporzionale al quadrato della dimensione della micella, come nell'Eq. (2.17), la forma della distribuzione dei clusters deve essere equivalente a quella dell' Eq. (2.18). Per verificare tale ipotesi, si calcola la curva, costruita a partire dall'Eq. (2.18), che meglio approssima la distribuzione ottenuta dalle simulazioni. Si cerca il valore dei parametri M , Λ e X_M che permette di eguagliare i momenti delle due distribuzioni. Per questo scopo è stata utilizzata la routine di minimizzazione di MATLAB[®] chiamata *fminsearch*, che si basa sul metodo di ottimizzazione di Nelder-Mead. La funzione obiettivo da ottimizzare è:

$$f = \left(\frac{m_{0s} - m_{0t}}{m_{0s}} \right)^2 + \left(\frac{m_{1s} - m_{1t}}{m_{1s}} \right)^2 + \left(\frac{m_{2s} - m_{2t}}{m_{2s}} \right)^2 \quad (4.9)$$

dove $m_{0,1,2s}$ sono i momenti di ordine 0, 1 e 2 della distribuzione ottenuta a partire dalle simulazioni, mentre $m_{0,1,2t}$ sono i momenti della distribuzione teorica Eq. (2.18), ottenuti sostituendo i parametri di ottimizzazione. Si ricorda che il momento di ordine k di una distribuzione $f(N)$, è definito come:

$$m_k = \sum_{N=0}^{\infty} f(N)N^k \quad (4.10)$$

2. Partendo dalle stesse ipotesi fatte nel primo approccio, si vuole confrontare la distribuzione ottenuta dalle simulazioni, con una distribuzione dello stesso modello dell' Eq. (2.18), in cui però la concentrazione dei polimeri non aggregati (X_1) sia uguale alla CMC del Pluronic alla temperatura equivalente. In questo modo si cerca una corrispondenza con le proprietà del sistema reale. Si fanno variare i valori dei parametri M , Λ e X_M in modo da uguagliare i momenti delle due distribuzioni, utilizzando sempre la funzione di ottimizzazione di MATLAB® *fminsearch*. In questo caso la funzione obiettivo da minimizzare è:

$$f = \left(\frac{m_{0s} - m_{0t}}{m_{0s}} \right)^2 + \left(\frac{m_{1s} - m_{1t}}{m_{1s}} \right)^2 + \left(\frac{m_{2s} - m_{2t}}{m_{2s}} \right)^2 + \left(\frac{x_1 - CMC}{x_1} \right)^2 \quad (4.11)$$

3. Si assume per ipotesi che il potenziale chimico delle molecole di Pluronic nelle micelle decresca all'aumentare della dimensione N , come descritto dall'Eq. (2.11). Si calcola la differenza tra il potenziale chimico delle molecole singole μ_1 e quello delle molecole aggregate μ_N , al variare della dimensione dei cluster N . Per le soluzioni di Pluronic simulate, tale relazione, ricavata a partire dall'Eq. (2.12), è:

$$\frac{\mu_1 - \mu_N}{kT} = \log \left(\frac{1}{X_1} \left(\frac{X_N}{N} \right)^{\frac{1}{N}} \right), \quad (4.12)$$

dove il termine X_N/N è la concentrazione degli aggregati di dimensione N e viene ricavato a partire dalle distribuzioni ottenute con l'algoritmo di clustering. Per valutare la validità dell'ipotesi, viene eseguito un *fitting* dei punti dell'Eq. (4.12) con l'Eq. (2.11). Attraverso il metodo dei minimi quadrati, vengono fatti variare i parametri α e p dell'equazione teorica, per trovare la migliore approssimazione.

Capitolo 5

Ottimizzazione delle simulazioni DPD

Il valore di alcuni parametri numerici e modellistici, come ad esempio la dimensione della box o il tempo di simulazione, è stato scelto arbitrariamente, in modo da realizzare simulazioni stabili e con un tempo di calcolo accettabile, ma sufficientemente lungo da permettere di raccogliere abbastanza dati per la successiva fase di analisi dei clusters. In questa sezione viene illustrato come tali parametri influenzano i risultati, osservando come variano le distribuzioni dei clusters per il Pluronic P104, modificando i valori di simulazione stabiliti precedentemente.

5.1 Effetto delle dimensioni della box

Per valutare gli effetti delle dimensioni della box sulle strutture di Pluronic, sono state condotte delle simulazioni all'interno di box con lato 30 e 40, per diverse concentrazioni di P104, tra il 3% e il 15% in peso. Dopodiché la soluzione, contenente una concentrazione di polimero del 3%, è stata simulata in box di lato 20, 30, 40 e 50. Gli effetti di tale variazione sono stati valutati attraverso l'analisi della distribuzione dei clusters. Come si può osservare in Figura 5.1, all'aumentare delle dimensioni della box, aumenta la tendenza delle molecole di Pluronic ad aggregarsi in strutture con una dimensione maggiore. Infatti, rispetto alla box $20 \times 20 \times 20$, dove tutte le molecole si sono aggregate in clusters con una dimensione massima di 15 *beads*, nelle box più grandi, ad esempio nella $50 \times 50 \times 50$, si dimezza la concentrazione di polimeri appartenenti a clusters di piccole dimensioni e aumenta la concentrazione di quelli che si sono aggregati in clusters di dimensioni doppie.

Questo effetto può essere osservato anche per tutte le altre concentrazioni di polimero. In particolare, come si può notare dal raffronto delle Figure 5.2a e 5.2b, all'aumentare della concentrazione, aumenta la frazione di molecole

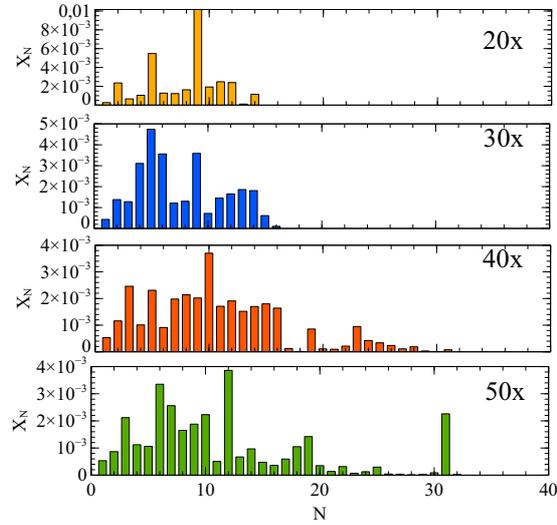
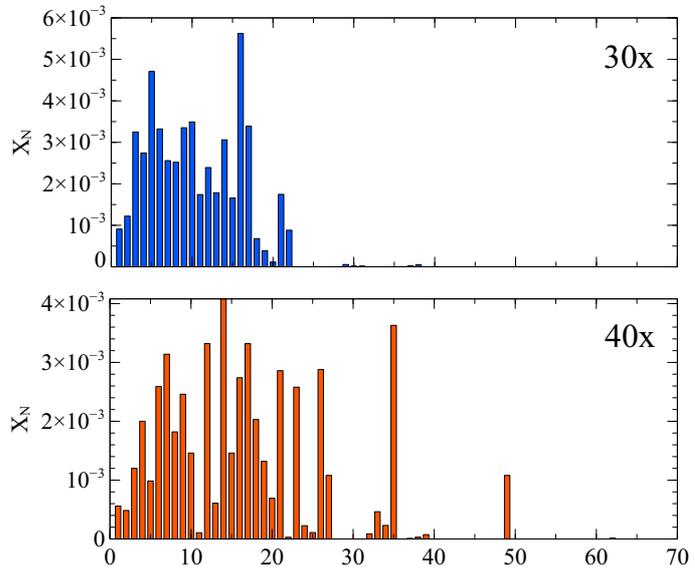


Figura 5.1: Distribuzioni dei clusters per una soluzione con il 3% di P104, al variare delle dimensioni della box.

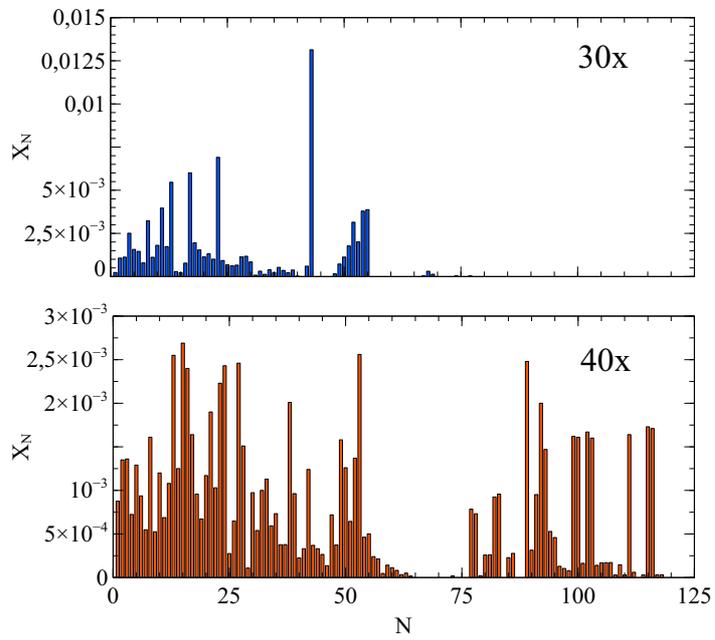
che si aggregano, nelle box di lato 40, in clusters di dimensioni maggiori rispetto a quelli che si formano nelle box di lato 30.

Come prova di quanto appena osservato, vengono confrontati i valori di media e varianza delle distribuzioni, ricavati dai momenti di ordine 0, 1 e 2 ($M = m_1/m_0$, $\sigma^2 = m_2 - m_1^2/m_0$), al variare della concentrazione di Pluronic. Dalle Figure 5.3a e 5.3b, si può notare che l'andamento dei due parametri è analogo nelle box di entrambe le dimensioni. Tuttavia i valori di media e varianza sono più elevati per le distribuzioni dei cluster nelle box di lato 40, e tale differenza è maggiore quanto più elevata è la concentrazione.

Per avere tempi di calcolo ragionevoli si è quindi raggiunto un compromesso per una box di simulazione $30 \times 30 \times 30$ per il Pluronic L64 e $40 \times 40 \times 40$ per il Pluronic P104.

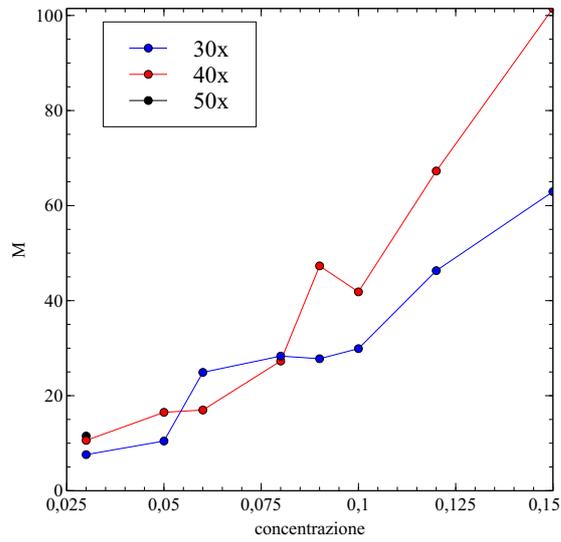


(a)

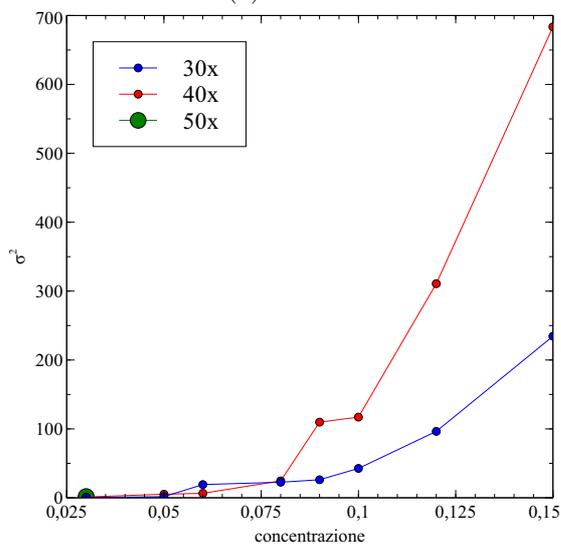


(b)

Figura 5.2: Distribuzioni dei clusters per due soluzioni con il 5% (a) e il 9% (b) di P104, al variare delle dimensioni della box.



(a)



(b)

Figura 5.3: Andamento di media (a) e varianza (b) in funzione della concentrazione di P104 e delle dimensioni della box.

5.2 Effetto del tempo di simulazione

Per una soluzione contenente il 3% di Pluronic P104, è stata condotta una simulazione per un tempo di 10^6 passi di integrazione temporale. La distribuzione dei clusters corrispondente è stata confrontata con la distribuzione di una simulazione della stessa soluzione, con un tempo di 300000 steps. Come si può osservare in Figura 5.4, una grande frazione di molecole di polimero, alla fine della simulazione più lunga, si è aggregata in un cluster di dimensione molto maggiore rispetto ai clusters formatisi nella simulazione più breve. Ciò si potrebbe forse spiegare dicendo che le molecole, soggette ad un potenziale a sfere soffici, in un tempo infinitamente lungo, tendono a formare un unico aggregato di grandi dimensioni.

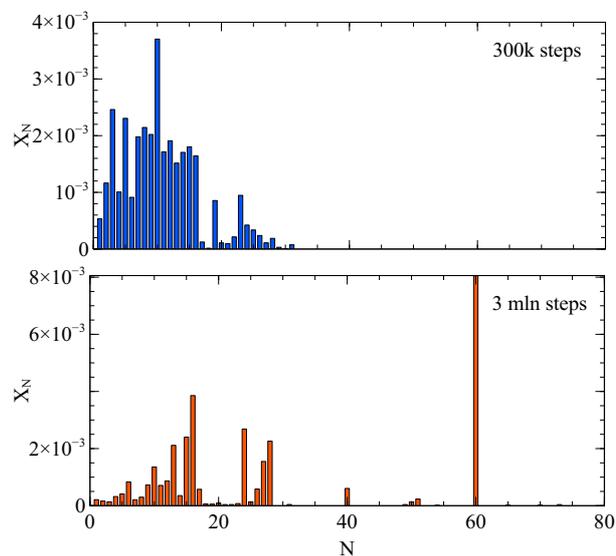


Figura 5.4: Confronto delle distribuzioni ottenute da simulazioni condotte per diversi tempi, con una concentrazione di P104 del 3% e alla temperatura 0.5 DPD.

5.3 Effetto dell'intervallo di tempo per la collezione dei frame

Le posizioni dei *beads* del Pluronic vengono registrate ogni 100 steps durante la simulazione. Sono state effettuate delle simulazioni per delle concentrazioni di P104 comprese tra il 3 e il 15%, modificando tale intervallo di campionamento a 1000 steps. Come si può osservare ad esempio dalla Figura 5.5, la distribuzione dei cluster, calcolata a partire da frame salvati ogni 100 passi, risulta più rumorosa rispetto all'altra, sebbene la dimensione degli aggregati che si formano rimangano le stesse. Infatti, confrontando come variano la media e la varianza delle distribuzioni ottenute alle diverse concentrazioni (Figure 5.6a - 5.6b), si può notare che l'andamento e i valori dei due parametri sono analoghi in entrambi i casi. La scelta di collezionare i frame con un intervallo di 100 passi risulta adeguata per ottenere una distribuzione dei cluster, con tempi di calcolo accettabili, che descriva il sistema in maniera più accurata e dettagliata.

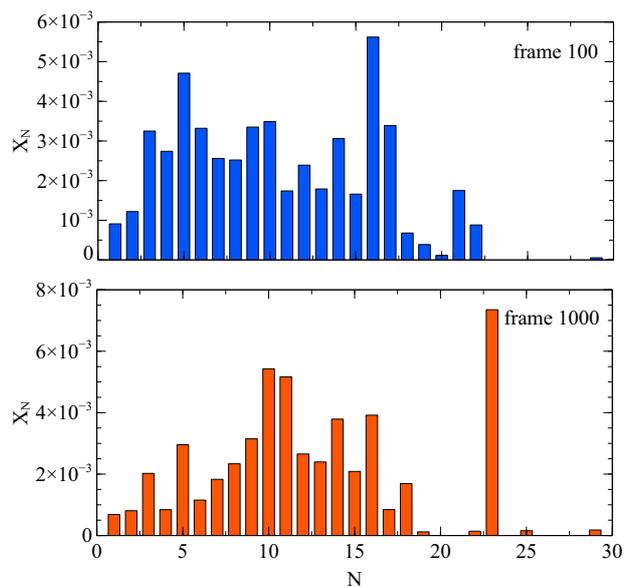
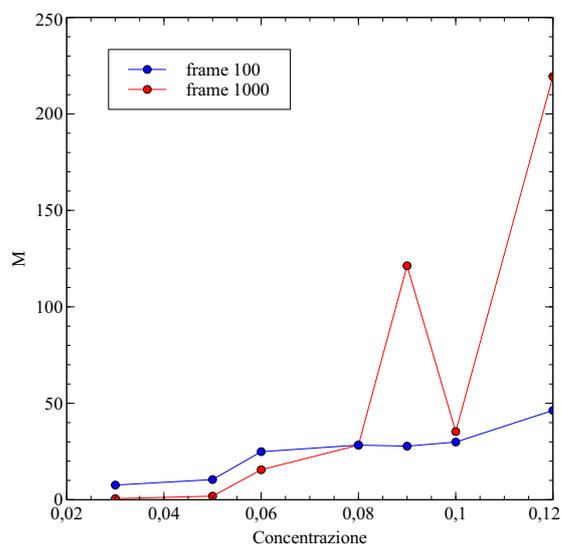
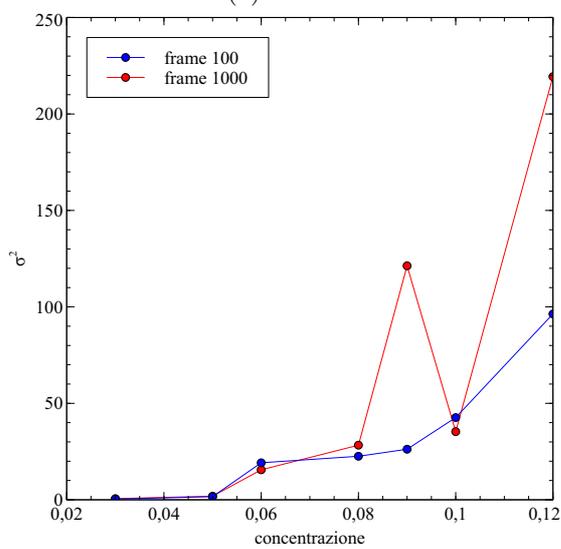


Figura 5.5: Confronto delle distribuzioni ottenute adottando diversi intervalli di campionamento dei frame, per simulazioni di P104 al 5% e alla temperatura 0.5 DPD.



(a)



(b)

Figura 5.6: Andamento di media (a) e varianza (b) in funzione della concentrazione di P104 e dell'intervallo di collezione dei frame.

Capitolo 6

Simulazioni di equilibrio: Diagrammi di fase

Il diagramma di fase per la miscela di Pluronic e acqua, al variare di concentrazione e temperatura in unità DPD, è stato realizzato mediante un'analisi qualitativa delle snapshots finali delle simulazioni, con il software di visualizzazione grafica molecolare VMD. In questo capitolo vengono presentati i risultati relativi al diagramma di fase della miscela di Pluronic P104 e acqua, ottenuto interamente dall'analisi delle simulazioni. In seguito viene fatto un confronto con diagrammi di fase ricavati da tecniche analitiche, sia per P104 sia per L64.

6.1 Diagramma di fase di Pluronic P104 - Acqua

Per ottenere il diagramma di fase del sistema P104-acqua, sono state simulate delle miscele di copolimero e acqua, variandone la concentrazione tra il 3% e il 95% in peso e la temperatura tra 0.05 e 1 in unità DPD. Il risultato è illustrato in Figura 6.1, dove i punti verdi indicano le varie simulazioni eseguite, mentre le curve nere delimitano le regioni delle fasi identificate.

Da un'analisi qualitativa delle immagini è stato possibile individuare le fasi isotropica, cilindrica, esagonale e lamellare alternate da regioni bifasiche di transizione da una fase a quella successiva (Figura 6.2). A basse concentrazioni le molecole di copolimero si aggregano in micelle di forma quasi sferica, distribuite omogeneamente all'interno della soluzione. Si tratta della cosiddetta fase isotropica. In Figura 6.2a è presentato un esempio di micelle della soluzione di Pluronic a temperatura DPD unitaria e alla concentrazione di 5%. Per semplicità visiva sono stati raffigurati soltanto i *beads* relativi ai gruppi idrofobici di PPO. Alle concentrazioni più basse (minori del 10%) non tutti i copolimeri sono aggregati in micelle, ma alcuni rimangono disciolti in soluzione come catene singole. La parte idrofobica occupa il nucleo delle sfere, mentre i gruppi idrofilici si dispongono nella corona esterna, a

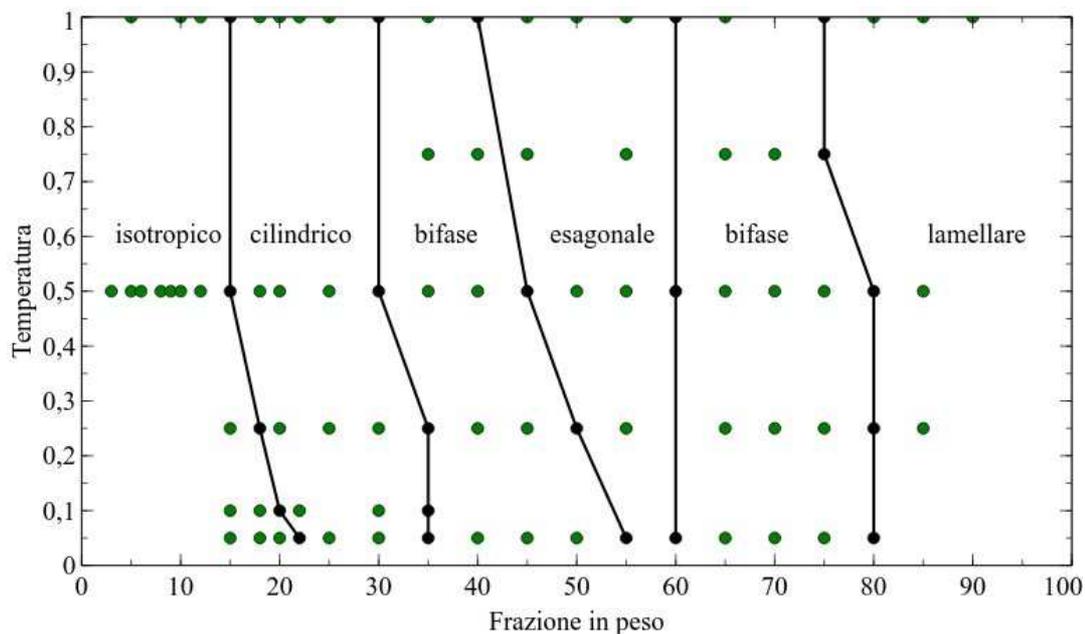
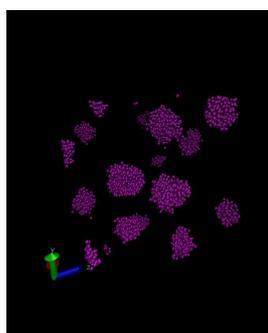


Figura 6.1: Diagramma di fase del sistema P104 - acqua.

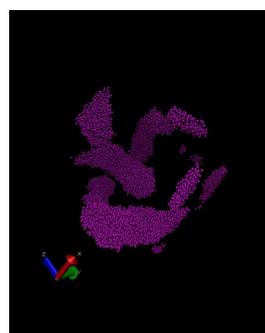
contatto con le molecole d'acqua. Al diminuire della temperatura si nota un allargamento della regione isotropica. Infatti a $T = 0.05$ le micelle rimangono di forma sferica fino ad una frazione in volume pari al 22%, mentre a $T = 1$, superata la concentrazione $\phi = 0.20$, cominciano già ad assumere forme differenti. Come si può notare dalla Figura 6.2b, che rappresenta una soluzione a temperatura standard e alla concentrazione di Pluronic in acqua del 20%, superata la fase isotropica, le micelle si uniscono a formare ammassi di forma allungata. In questa regione, denominata cilindrica, il numero di micelle diminuisce con la concentrazione e la loro dimensione aumenta. Dopodiché, inglobando un numero sempre maggiore di *beads*, esse assumono dei connotati riconducibili alla struttura cilindrica esagonale. Come si può notare in Figura 6.2c, nella prima regione bifasica in soluzione si possono trovare micelle cilindriche ordinate, alternate a micelle di forma sferica. Quando in soluzione ormai tutte le micelle sferiche si sono aggregate in quelle cilindriche si giunge alla fase esagonale, come mostrato in Figura 6.2d. In questo caso gli aggregati sono lunghi cilindri a sezione circolare, al cui interno si trovano i gruppi idrofobici PPO, mentre nella corona esterna a contatto con il solvente giacciono i gruppi idrofilici PEO. Si può notare inoltre che le micelle sono allineate e organizzate in una struttura cristallina regolare, di tipo esagonale. La transizione dal liquido isotropico diviene completa a concentrazioni sempre maggiori, al diminuire della temperatura. A $T = 0.05$ in unità DPD le micelle divengono esagonali con una concentrazione del 55%, mentre a temperatura unitaria questo avviene già con una frazio-

ne in massa del 40%. Aumentando la concentrazione, la distanza tra i vari cilindri diminuisce fino a provocare l'aggregazione degli stessi. Si passa così alla seconda regione bifasica, rappresentata in Figura 6.2e. In questo caso si ha un'alternanza tra micelle cilindriche e aggregati planari di dimensioni più elevate. La transizione comincia all'incirca alla stesso valore di frazione in volume $\phi = 0.60$. Pertanto, come si evince anche dal diagramma di fase, la regione esagonale tende ad assottigliarsi col diminuire della temperatura. A livelli di concentrazione pari a $\phi = 0.80$ le micelle in soluzione presentano tutte la cosiddetta struttura lamellare. Come si può osservare in Figura 6.2f ($\phi = 0.85$ e $T = 1$), gli aggregati formano un doppio strato in cui i *beads* che corrispondono ai gruppi PPO si trovano all'interno, mentre i PEO occupano gli strati esterni a contatto con l'acqua. Raggiungendo infine livelli di frazione di Pluronic prossimi all'unità, le micelle lamellari occupano l'intera box, mentre i *beads* del solvente si trovano dispersi omogeneamente all'interno del solo strato idrofobico. La Figura 6.2g mostra a riguardo un esempio di soluzione a temperatura unitaria e alla concentrazione del 95%.

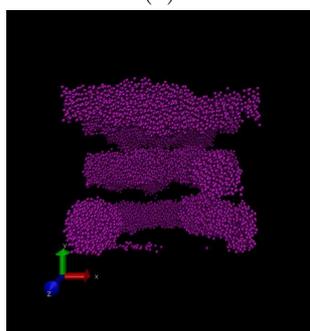
Confrontando il diagramma di fase, ottenuto mediante le simulazioni con DPD, con quello sperimentale, illustrato in Figura 6.3 e ricavato mediante la tecnica *small angle neutron scattering* [3], si possono fare alcune considerazioni. Per analogia con il diagramma sperimentale, si può affermare che la temperatura standard pari ad uno in unità DPD corrisponda ad una temperatura fisica di circa 60°C. Assumendo ciò si possono infatti riscontrare quasi i medesimi valori in corrispondenza delle *boundaries* delle diverse fasi tra i due tipi di diagrammi. Tuttavia permangono alcune differenze. Nel caso del diagramma sperimentale, le fasi che si susseguono all'aumentare della concentrazione sono: liquido isotropico, bifasica o cubica, esagonale, bifasica ed infine lamellare. Le medesime strutture si possono indentificare anche nel diagramma ottenuto mediante la simulazione. A differenza di quello simulato però, per temperature comprese tra i 20°C e i 60°C tra la fase esagonale e quella isotropica si trova una fase cubica, in cui le micelle, sempre di forma sferica, avvicinandosi, interagiscono e si dispongono in maniera ordinata ai vertici di una cella cubica. Tuttavia questa fase è troppo difficile da poter essere individuata all'interno della simulazione, poiché le micelle trovandosi a una distanza così ravvicinata finiscono per inglobarsi a vicenda, formando un'aggregato allungato di forma irregolare oppure un cilindro. La regione isotropica infatti risulta molto più ristretta alle basse temperature, poiché a partire da una frazione in volume di 0.20 già cominciano a formarsi le prime micelle cilindriche, mentre nel diagramma sperimentale queste rimangono sferiche all'interno della soluzione fino ad una concentrazione del 40%. La regione che nel diagramma sperimentale è costituita dal liquido isotropico, è in questo caso sostituita da una regione isotropica e da una cilindrica, mentre al posto della regione cubica si trova soltanto una regione di transizione di fase tra quella cilindrica e quella esagonale. Forti analogie invece si possono notare nelle tre successive fasi, con l'unica differenza che quella lamellare



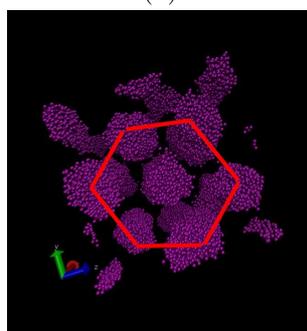
(a)



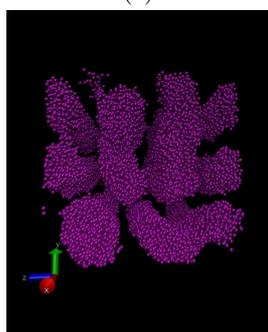
(b)



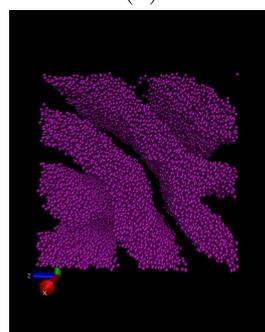
(c)



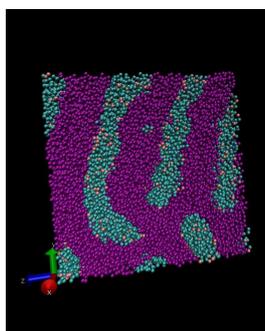
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 6.2: Snapshots delle simulazioni del Pluronic P104 a diverse concentrazioni: 5% (a), 20%(b), 35%(c), 45%(d), 65%(e), 85%(f), 95%(g). I *beads* di colore viola rappresentano i PPO, di colore azzurro i PEO, di colore rosa l'acqua.

risulta traslata a concentrazioni più elevate del 70%. Le strutture in questione infatti si originano a partire dal 75% - 85% in peso al variare della temperatura.

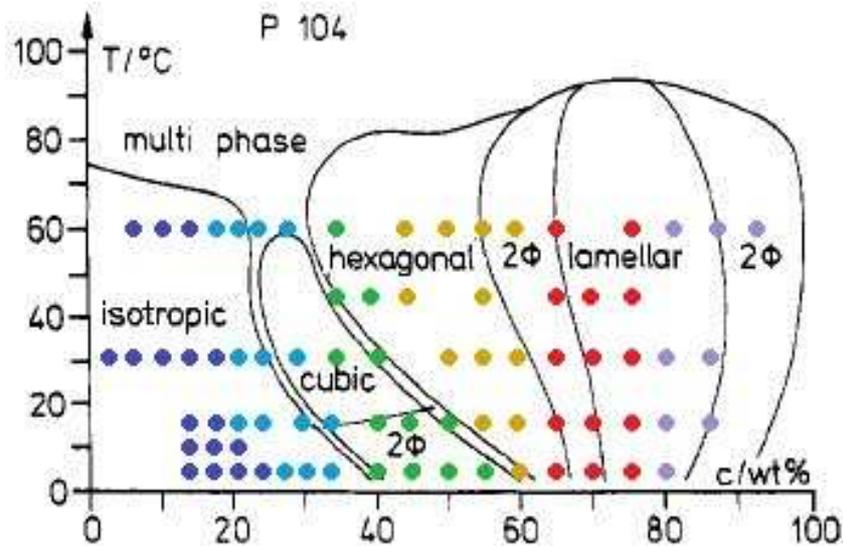


Figura 6.3: Confronto del diagramma di fase sperimentale del sistema Pluronic P104 e acqua, con i punti del diagramma ottenuto dalle simulazioni, colorati secondo le diverse fasi.

6.2 Diagramma di fase di Pluronic L64 - Acqua

Per quanto riguarda l'analisi delle fasi che si formano per una miscela di acqua e Pluronic L64, vengono riportati ed analizzati i risultati ottenuti da simulazioni di un articolo in fase di sottomissione [15]. Il sistema in esame è stato simulato con gli stessi parametri impiegati nelle simulazioni di questo lavoro di tesi (vedi Cap.4), variando la concentrazione di copolimero tra il 5% e il 95% in peso, e alla temperatura 1 in unità DPD, equivalente ad una temperatura di 25°C . Come si può osservare dalla Figura 6.5, al crescere della concentrazione si formano diverse miscostrutture. A basse concentrazioni, al di sotto di $\phi = 25\%$, le catene di polimero si aggregano in micelle di forma quasi sferica, distribuite omogeneamente all'interno della box (Figura 6.5a), mentre per concentrazioni superiori si formano strutture più allungate, tipo *worm-like*, generate dall'aggregazione di micelle sferiche (Figura 6.5b). Per concentrazioni di Pluronic al di sopra del 40%, si può osservare una struttura quasi cristallina, costituita da micelle di forma allungata e interconnesse (Figura 6.5c). Per concentrazioni comprese tra 70% e 80% in peso, è stata ottenuta una fase lamellare, costituita da micelle planari, nella cui parte idrofobica sono disciolti i *beads* di acqua. Per concentrazioni superiori all'

85%, l'acqua è dispersa in una fase continua polimerica, sottoforma di piccoli aggregati corrispondenti alle cosiddette micelle inverse. In base a queste osservazioni, si può quindi affermare che c'è una buona corrispondenza tra le fasi individuate attraverso le simulazioni e il diagramma di fase ottenuto tramite sperimentazioni analitiche di tipo SANS, rappresentato in Figura 6.4.

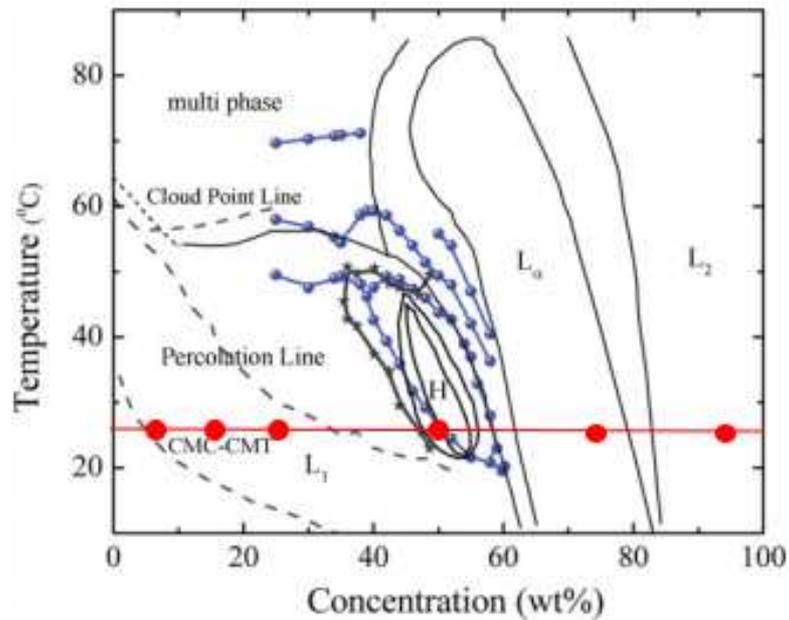


Figura 6.4: Diagramma di fase di L64. L_1 indica la fase a micelle sferiche, H la fase esagonale, L_α la fase lamellare e L_2 la fase a micelle inverse. I punti rossi indicano le simulazioni DPD analizzate.

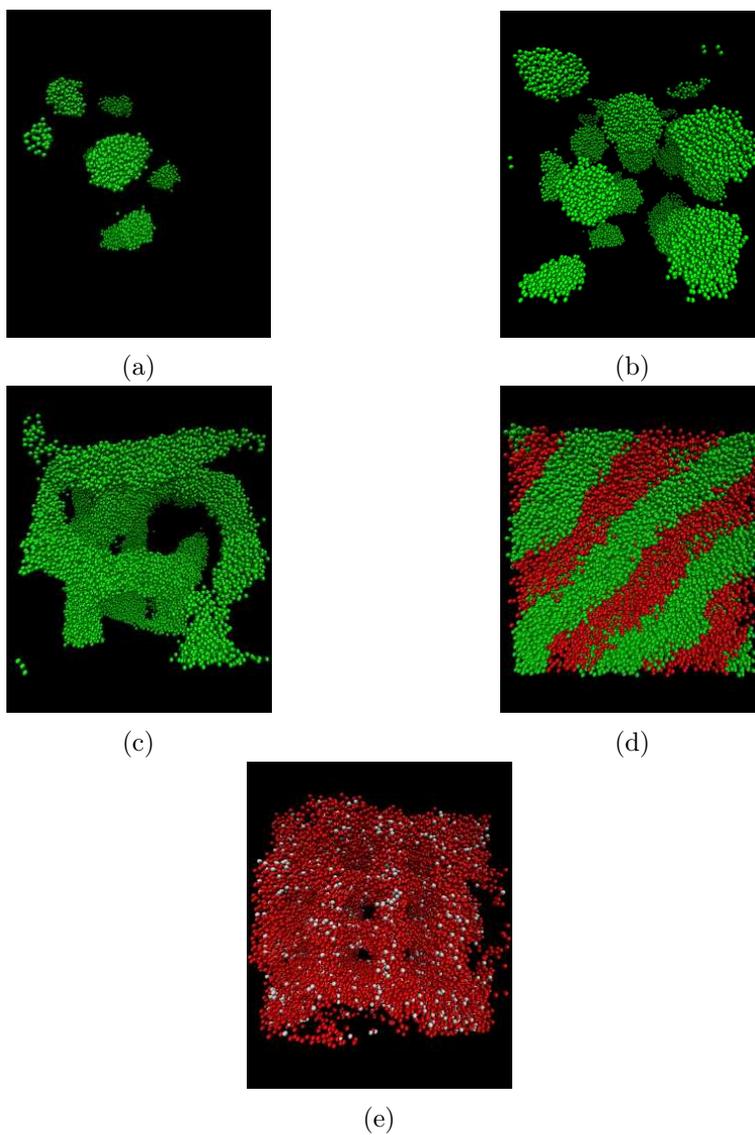


Figura 6.5: Snapshots delle simulazioni del Pluronic L64 a diverse concentrazioni: 5%(a), 25%(b), 50%(c), 75%(d), 95%(e). I *beads* di colore verde rappresentano i PPO, di colore rosso i PEO, di colore bianco l'acqua.

Capitolo 7

Simulazioni di equilibrio: Analisi delle strutture

In questo capitolo viene presentata l'analisi delle microstrutture osservate, misurando la *cluster mass distribution* (CMD) per le miscele simulate con acqua e Pluronic P104 e L64, ottenute a partire dall'analisi dei cluster fatta con l'algoritmo di clustering presentato in precedenza. Tali risultati vengono poi confrontati con un modello teorico, derivato dalla termodinamica dell'aggregazione illustrata nel Capitolo 2.

7.1 Pluronic P104 - Acqua

7.1.1 Cluster mass distribution

Miscele di acqua e Pluronic P104 sono state simulate all'interno di box di dimensione $40 \times 40 \times 40$ unità DPD, alla temperatura 0.5 unità DPD e variando la concentrazione in massa di copolimero tra 0.03 e 0.15, valori compresi nella fase che, nel diagramma di fase di Figura 6.1, viene identificata come isotropica. I risultati ottenuti da ogni simulazione vengono elaborati dall'algoritmo di clustering, in modo da realizzare la distribuzione degli aggregati, che viene rappresentata come concentrazione X_N delle catene di polimero aggregate in cluster in funzione della dimensione stessa dei cluster N , definita come numero di catene in ogni aggregato o *aggregation number*, e come concentrazione del numero di aggregati X_N/N in funzione sempre della dimensione degli aggregati N . Come si può osservare, le distribuzioni ottenute dalle simulazioni, rappresentate nelle Figure 7.2 - 7.9, sono disperse e non hanno un andamento normale intorno ad un unico valore di moda. Il valore della varianza (Figura 7.1b) infatti, calcolato per le varie distribuzioni come $\sigma^2 = m_2 - m_1^2/m_0$, aumenta con la concentrazione. Allo stesso modo anche gli aggregati assumono in media dimensioni sempre maggiori all'aumentare della frazione in volume di copolimero, come si può osservare dalla

Figura 7.1a, dove M è il numero di aggregazione medio dei cluster, calcolato a partire dai momenti della distribuzione come $M = m_1/m_0$. Si ricorda che la definizione di momento della CMD é: $m_k = \sum_{N=0}^{\infty} X_N(N)N^k$.

Le distribuzioni così ottenute vengono poi confrontate col modello teorico termodinamico relativo all'autoaggregazione di molecole in cluster [9]. Seguendo il primo approccio proposto (vedi Cap. 4 sez. 3), la curva teorica viene ottenuta variando i parametri Λ , M e X_M in modo tale che la distribuzione ottenuta dalle simulazioni e quella del modello teorico abbiano i momenti di ordine 0, 1 e 2 uguali. Questa operazione viene eseguita tramite la minimizzazione dell'Eq. (4.9), con la routine di MATLAB® *fminsearch*. I risultati dell'ottimizzazione, riportati in Tabella 7.1, mostrano che i momenti delle distribuzioni ricavate dalle simulazioni sono uguali ai momenti delle distribuzioni teoriche; la funzione obiettivo in ogni caso è stata minimizzata a valori prossimi allo zero ($f \approx 10^{-20}$). La dimensione media degli aggregati M aumenta con la concentrazione e raggiunge valori confrontabili con la media calcolata dalle distribuzioni ottenute dalle simulazioni. Il parametro Λ , che rappresenta l'ampiezza della distribuzione intorno alla moda, diminuisce di due ordini di grandezza al variare della concentrazione tra il 3% e il 15% in peso di Pluronic, indice del fatto che la dispersione delle distribuzioni aumenta con la concentrazione. Dalle Figure 7.2 - 7.9, in cui le curve ottenute dall'ottimizzazione dei parametri del modello sono quelle in rosso, si può osservare che non c'è corrispondenza tra i due tipi di distribuzioni. Tra le varie differenze si può notare che le curve teoriche sono di tipo unimodale, pertanto non descrivono correttamente l'andamento delle distribuzioni ottenute dalle simulazioni, ad esempio negli intervalli di N in cui la curva teorica si annulla, il valore di X_N , ricavato dal clustering delle simulazioni, è molto elevato. Inoltre il punto corrispondente a X_1 , che corrisponde quindi alla concentrazione critica micellare (CMC), per ogni concentrazione, è di diversi ordini di grandezza superiore rispetto a quello ottenuto dalle simulazioni.

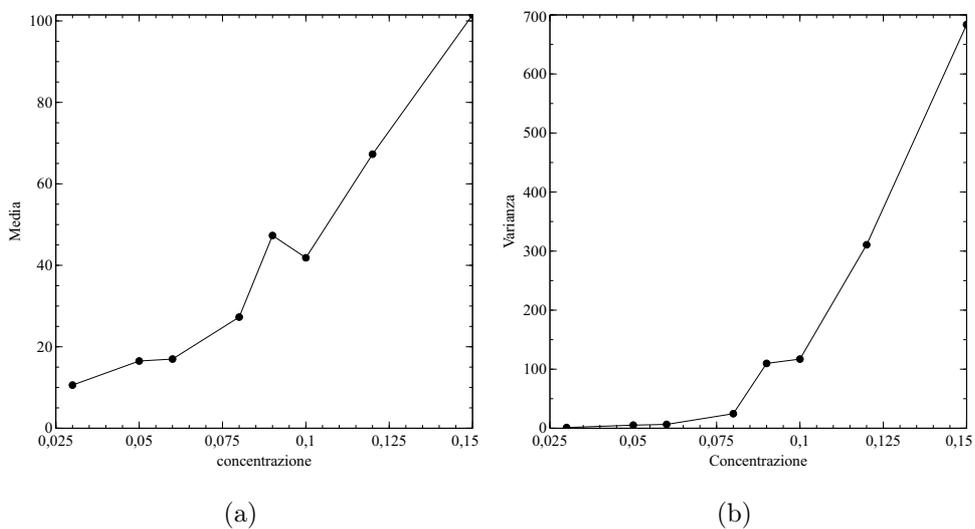


Figura 7.1: Media (a) e varianza (b) delle CMD al variare della concentrazione di P104.

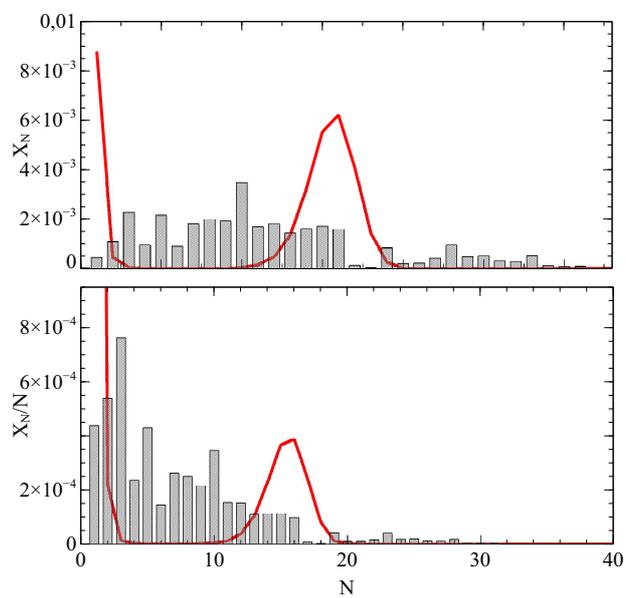


Figura 7.2: Confronto delle cluster mas distribution (CMD) di P104 al 3.2% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

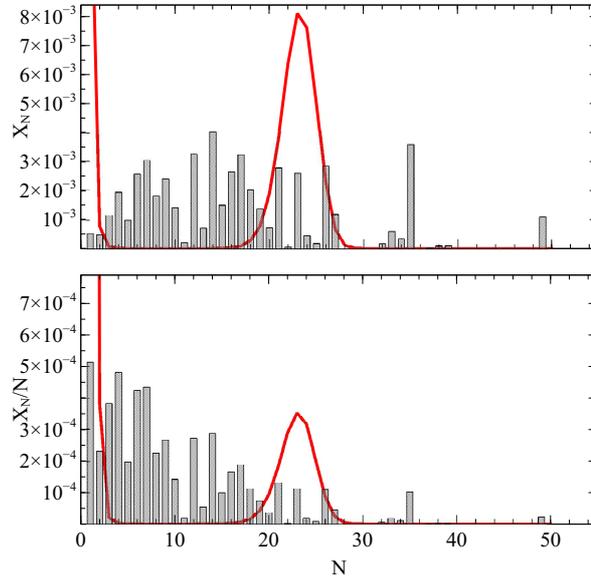


Figura 7.3: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 5.2% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

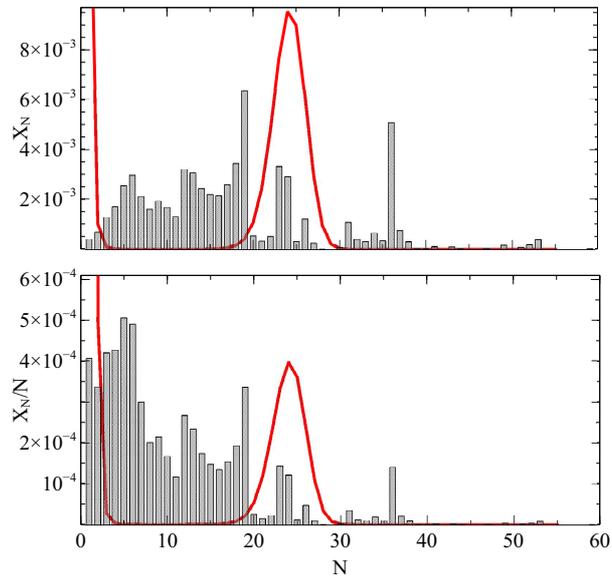


Figura 7.4: Confronto delle cluster mass distribution di P104 (CMD) al 6.5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

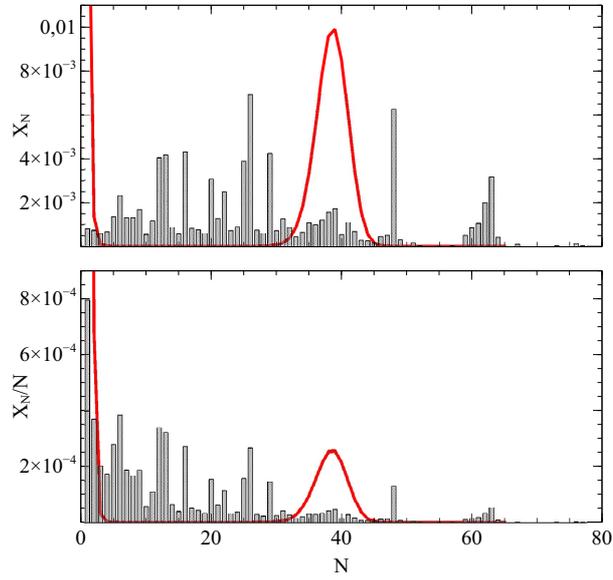


Figura 7.5: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 8.6% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

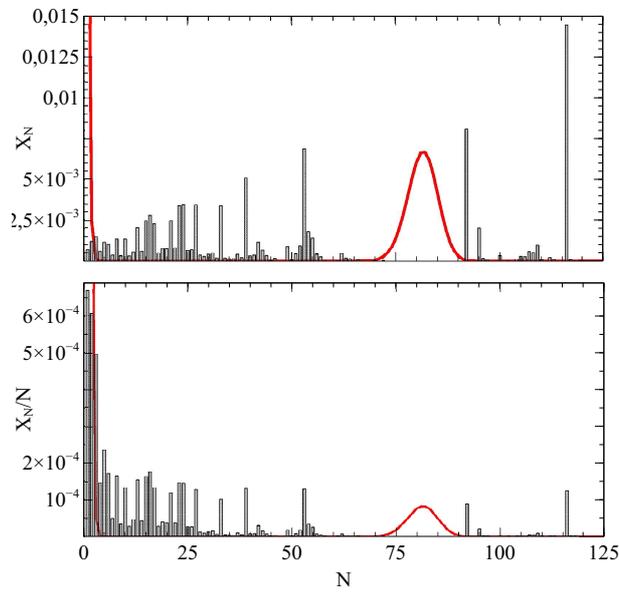


Figura 7.6: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 9.7% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

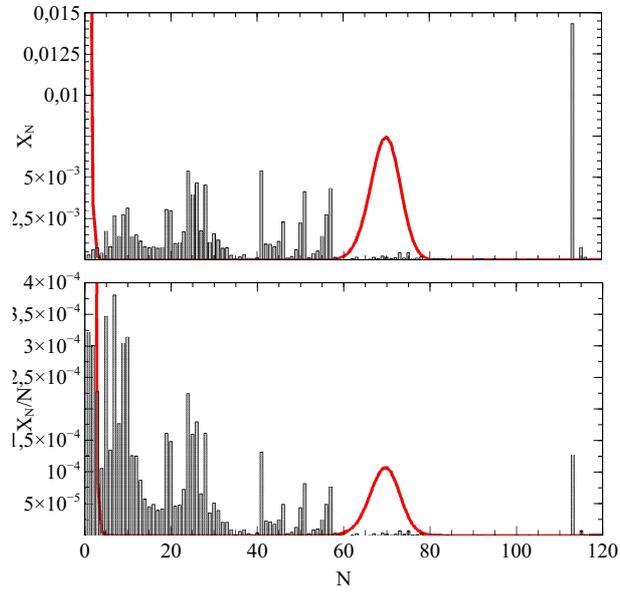


Figura 7.7: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 10.4% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

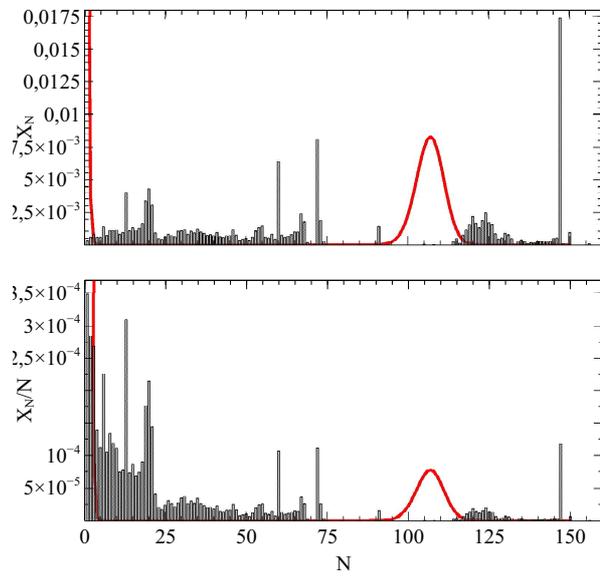


Figura 7.8: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 12.9% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

Tabella 7.1: Momenti delle curve di distribuzione ottenute dalle simulazioni e dal modello teorico, e parametri delle curve teoriche per il Pluronic P104.

Concentrazione	$m_{0,1,2s}$	$m_{0,1,2t}$	Λ	M	X_M
0.032	0.032	0.032	0.021	15.20	0.0058
	0.342	0.342			
	4.79	4.79			
0.052	0.052	0.052	0.0074	23.97	0.0071
	0.854	0.854			
	19.28	19.28			
0.065	0.065	0.065	0.0069	24.29	0.0088
	1.096	1.096			
	25.09	25.09			
0.086	0.086	0.086	0.0024	39.31	0.0092
	2.344	2.344			
	88.54	88.54			
0.097	0.096	0.096	0.0006	76.31	0.0059
	4.062	4.062			
	301.94	301.94			
0.104	0.103	0.103	0.00064	71.02	0.0067
	4.329	4.329			
	298.25	298.25			
0.129	0.129	0.129	0.00028	105.27	0.0075
	8.651	8.651			
	892.77	892.77			
0.155	0.155	0.155	0.00014	146.93	0.0084
	15.725	15.725			
	2279.34	2279.34			

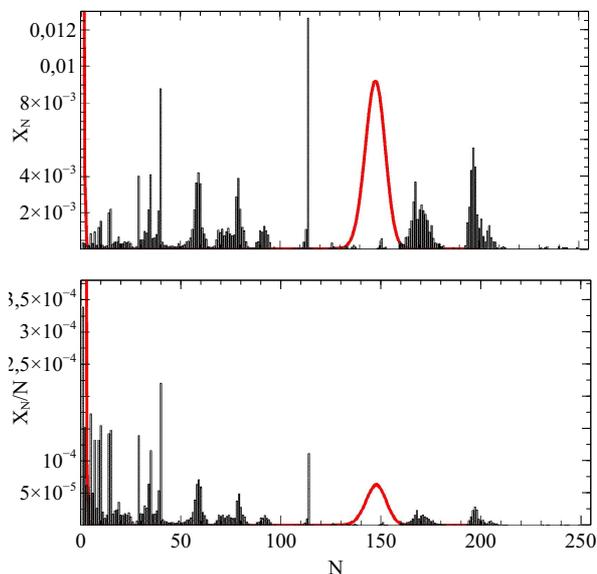


Figura 7.9: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 15.5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

7.1.2 Cluster mass distribution ottenute mediante l'ottimizzazione della CMC

Le distribuzioni di X_N , ottenute a partire dalle stesse simulazioni, vengono confrontate col modello teorico [9] seguendo il secondo tipo di approccio, descritto nel Cap. 4 sez. 3. La funzione obiettivo viene minimizzata uguagliando, oltre ai momenti delle due distribuzioni, anche il valore di X_1 , ovvero la concentrazione di catene di Pluronic isolate e che, secondo l'Eq. (2.14), è uguale alla CMC del copolimero. Nel caso in esame si pone che X_1 sia uguale alla CMC di Pluronic P104 in acqua alla temperatura di 30°C (CMC = 0.0012 frazione in peso [3]), che corrisponde, in base al confronto dei diagrammi di fase alla temperatura di 0.5 in unità DPD. Per via dell'aggiunta di un parametro nella funzione obiettivo, la minimizzazione non raggiunge valori prossimi allo zero di macchina ($f \approx 10^{-2}$), ma si assesta su valori comunque accettabili. Come si può osservare infatti dalla Tab. 7.2, i momenti delle CMD ottenute dal modello teorico differiscono del 5%-10% dai momenti delle distribuzioni ottenute dalle simulazioni. Il valore di X_1 rimane in ogni caso uguale alla CMC del Pluronic P104 in acqua. Il parametro Λ , come nel caso precedente, diminuisce di due ordini di grandezza all'aumentare della concentrazione. La dimensione media degli aggregati M cresce con la concentrazione, in un intervallo di valori analogo a quello esplorato dalla media delle distribuzioni ottenute dalle simulazioni.

Confrontando le distribuzioni ottenute dall'ottimizzazione del modello teorico con quelle delle simulazioni, mostrate nelle Figure 7.10 - 7.17, si può osservare di nuovo che non c'è corrispondenza. I valori di X_N della curva di distribuzione teorica, nell'intorno della moda, sono molto più elevati dei corrispondenti valori nella distribuzione ottenuta dalle simulazioni, mentre nei punti in cui la prima si annulla, la concentrazione di polimero negli aggregati della simulazione è maggiore di zero. La concentrazione X_1 delle curve di simulazione è di un ordine di grandezza inferiore al valore di CMC del Pluronic P104.

Sebbene dunque, tramite questo approccio, sia stata trovata una corrispondenza con un parametro fisico del sistema reale, non è stato possibile ricavare un modello che descriva il comportamento della distribuzione degli aggregati calcolata a partire dalle simulazioni. Il disaccordo tra il modello teorico e i dati ottenuti dalle simulazioni è dovuto all'assunzione che viene fatta nell'andamento del potenziale chimico dei cluster. Anticipando i risultati esposti nella sezione seguente, il potenziale chimico degli aggregati di dimensione N non ha una dipendenza quadratica dal numero di aggregazione, ma diminuisce al crescere di N .

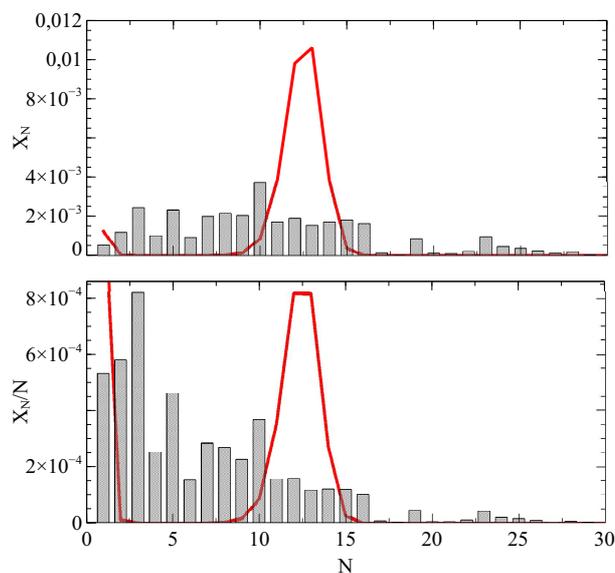


Figura 7.10: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 3.2% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

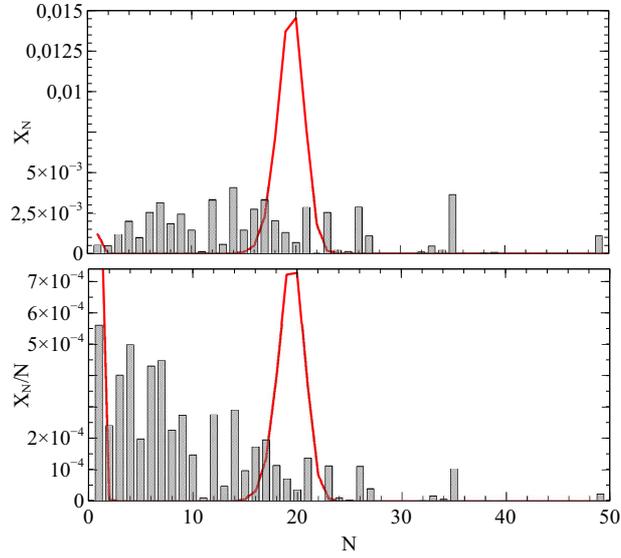


Figura 7.11: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 5.2% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

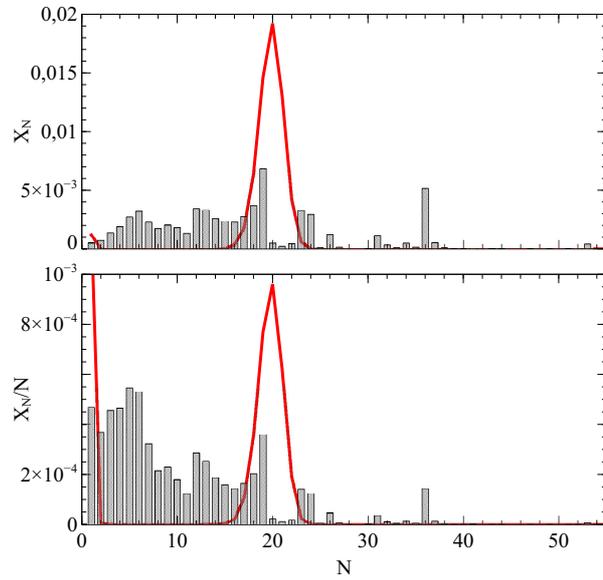


Figura 7.12: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 6.5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

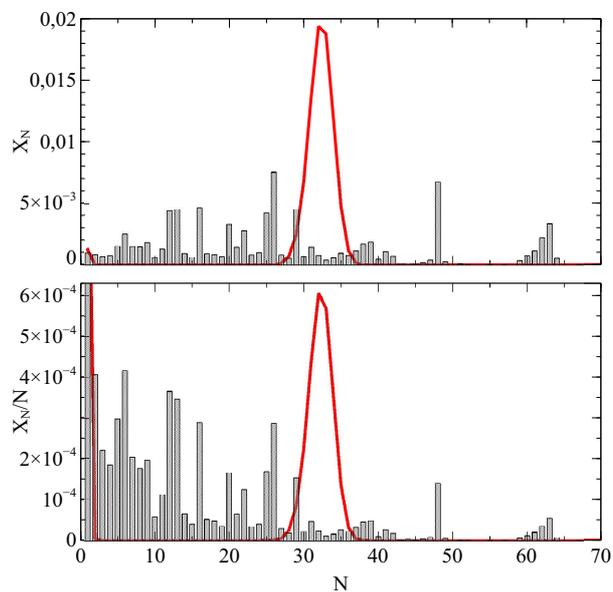


Figura 7.13: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 8.6% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

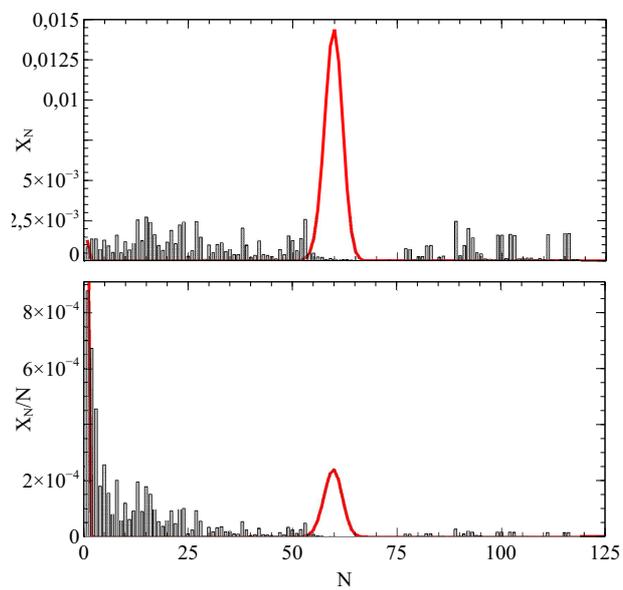


Figura 7.14: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 9.7% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

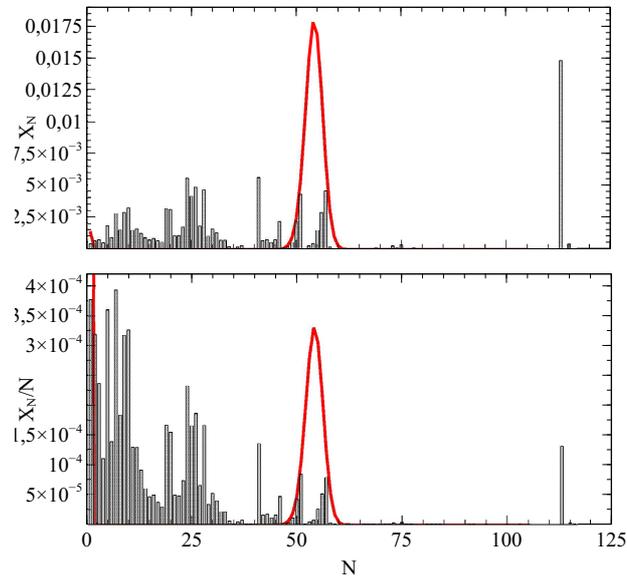


Figura 7.15: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 10.4% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

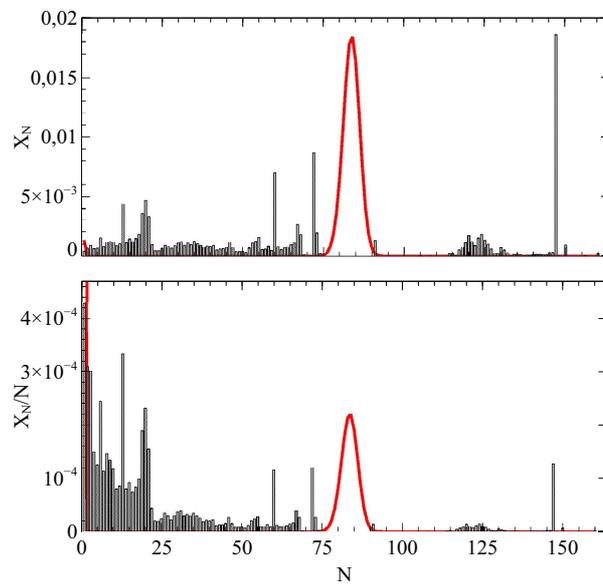


Figura 7.16: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 12.9% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

Tabella 7.2: Momenti delle curve di distribuzione ottenute dalle simulazioni e dal modello teorico, parametri delle curve teoriche e concentrazione delle catene singole per il Pluronic P104.

Concentrazione	$m_{0,1,2s}$	$m_{0,1,2t}$	Λ	M	X_M	X_1
0.032	0.032	0.031	0.0427	13.03	0.0105	0.0012
	0.342	0.367				
	4.79	4.591				
0.052	0.052	0.049	0.0175	20.05	0.0143	0.0012
	0.854	0.934				
	19.28	18.24				
0.065	0.065	0.062	0.017	20.38	0.0180	0.0012
	1.096	1.196				
	25.09	23.77				
0.086	0.086	0.081	0.0064	32.90	0.0192	0.0012
	2.344	2.577				
	88.54	83.41				
0.097	0.096	0.089	0.0019	60.39	0.0140	0.0012
	4.062	4.62				
	301.94	276.19				
0.104	0.103	0.093	0.00227	54.80	0.0174	0.0012
	4.329	4.977				
	298.25	269.88				
0.129	0.129	0.118	0.00095	84.28	0.0181	0.0012
	8.651	9.797				
	892.77	819.83				
0.155	0.155	0.168	0.00055	110.85	0.0226	0.0012
	15.725	18.41				
	2279.34	2029.60				

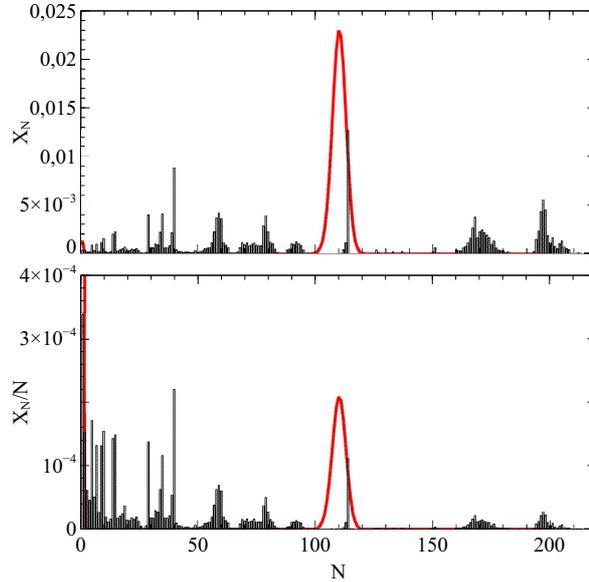


Figura 7.17: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di P104 al 15.5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

7.1.3 Potenziale chimico delle micelle

Come già anticipato, miscele di Pluronic P104 e acqua sono state simulate all'interno di box $40 \times 40 \times 40$, variando la concentrazione di copolimero tra il 3% e il 50% in peso, che è un intervallo compreso tra la regione isotropica e quella con micelle cilindriche. Si confrontano le CMD ottenute dalle simulazioni con un modello teorico [9], nel quale il potenziale chimico dei cluster di dimensione N diminuisce all'aumentare della dimensione stessa, secondo l'Eq. (2.11). Seguendo il terzo tipo di approccio, descritto nel Cap. 4 sez. 3, a partire dalla distribuzione del numero di aggregati delle simulazioni, viene calcolato l'andamento del potenziale chimico delle molecole di Pluronic aggregate in cluster di dimensione N e viene confrontato col modello dell'Eq. (2.11), ricavato tramite il fitting dei risultati della simulazione, variando i due parametri α e p . Come mostrato dall'esempio in Figura 7.18, il modello teorico si adatta perfettamente ai dati delle simulazioni, per ogni concentrazione. Pertanto si può constatare che il potenziale chimico delle molecole aggregate in cluster di dimensione N , diminuisce, come nel modello teorico, al crescere del numero di aggregazione e che gli aggregati di dimensione maggiore sono quelli termodinamicamente più favoriti.

Come si può osservare in Figura 7.19a, il parametro α , ricavato dal *fitting* col modello teorico, al variare della concentrazione rimane circa uguale a 7.8. Sapendo che, secondo l'Eq. (2.14), $CMC \approx \exp(-\alpha)$, il valore del parametro

α ottenuto corrisponde circa ad una CMC pari a 0.0004 frazione in peso, poco meno della metà del valore di CMC, ricavato sperimentalmente per il Pluronic P104 alla temperatura di 30°C. Il parametro p (Figura 7.19b) oscilla tra 1.1 e 0.9 fino alla concentrazione di copolimero del 20%, e rimane circa uguale a 0.87 fino alla concentrazione del 50%. Questo andamento indica una separazione tra la fase isotropica e quella cilindrica, tuttavia i valori di p sono differenti da quelli ipotizzati dal modello di *Isrealchvili* [9], in cui $p = 0.33$ per micelle sferiche e $p = 0.5$ per micelle cilindriche. Seppur quindi l'andamento del potenziale chimico delle catene di polimero aggregate in cluster di dimensione N corrisponda al modello teorico, non è stata trovata una corrispondenza nell'identificazione della forma geometrica delle diverse fasi micellari, tramite il valore del parametro p .

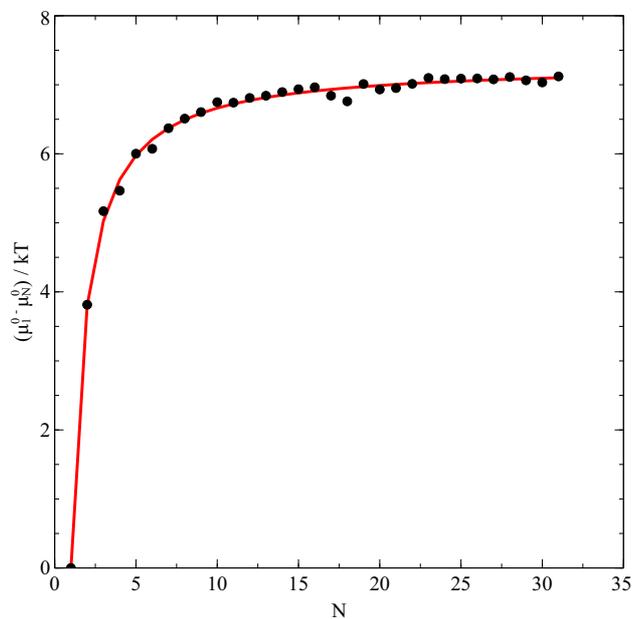


Figura 7.18: Andamento del potenziale chimico dei cluster di P104 alla concentrazione del 3% e alla temperatura 0.5 unità DPD. I punti rappresentano i risultati delle simulazioni, mentre la curva rossa è quella del modello teorico.

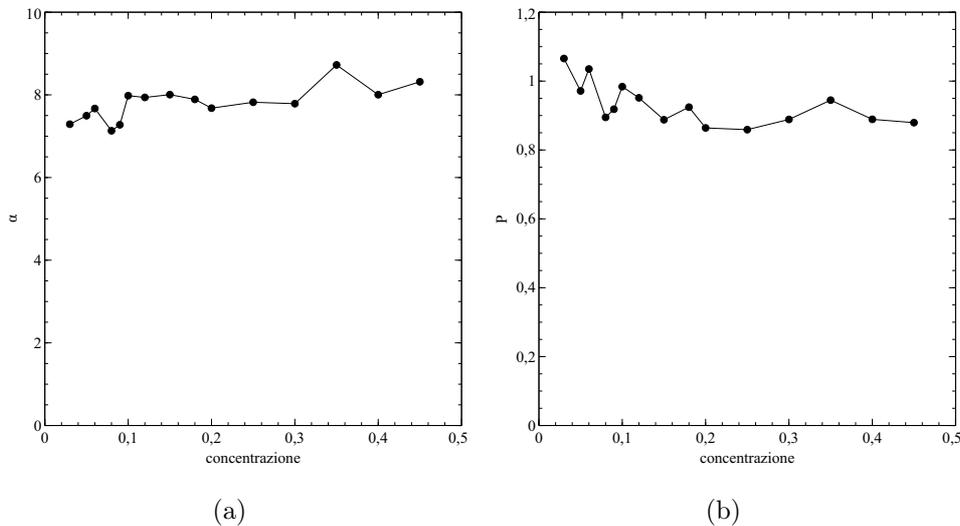


Figura 7.19: Andamento dei parametri α e p per il Pluronic P104 al variare della concentrazione.

7.1.4 Calcolo del raggio di giro delle micelle

A partire dai risultati delle simulazioni di miscele di Pluronic P104 e acqua per concentrazioni di copolimero comprese tra il 3% e il 50% in peso e alla temperatura di 0.5 in unità DPD, è stato calcolato in ogni caso il raggio di giro dei cluster presenti nella box in funzione della dimensione N . Rappresentando i grafici risultanti (Figure 7.20 - 7.35) con una scala logaritmica per entrambi gli assi cartesiani, si può osservare che il valore della pendenza della retta di tendenza della nuvola di punti è indice della forma dei cluster. In particolare tale parametro è uguale a 0.3 ($\log R_G \propto 0.3 \log N$) per cluster di forma sferica e 0.5 ($\log R_G \propto 0.5 \log N$) per quelli di forma cilindrica.

Dalla Tab. 7.3 si può notare che le micelle di Pluronic sono di forma pressoché sferica per soluzioni con una concentrazione inferiore al 18%, dove la pendenza della retta (R_G/N) ha un valore compreso tra 0.26 e 0.32. Per concentrazioni superiori al 20%, invece, diventano di forma allungata, quasi cilindriche (la pendenza infatti raggiunge il valore di 0.42). Osservando invece la pendenza della retta lungo cui si dispongono i punti che si trovano nel limite inferiore della nuvola di punti del grafico, si può distinguere la presenza di cluster di forma perfettamente sferica ($\log R_G \propto 0.33 \log N$) per quasi tutte le concentrazioni. Questo tipo di analisi conferma quanto è stato ricavato nel diagramma di fase di Pluronic P104 - acqua (Figura 6.1), tramite l'osservazione qualitativa delle snapshots di simulazione. Infatti per la temperatura DPD di 0.5 le catene di polimero formano micelle sferiche fino ad una concentrazione del 18%, superata la quale si aggregano in strutture di forma allungata (*rod-like*) e cilindrica esagonale.

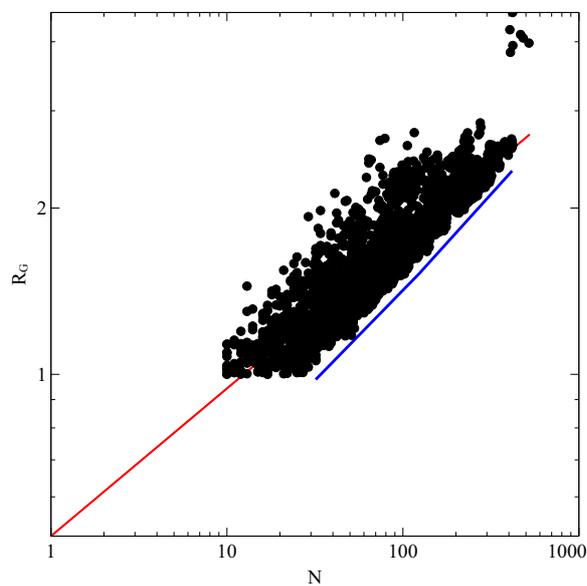


Figura 7.20: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 3%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

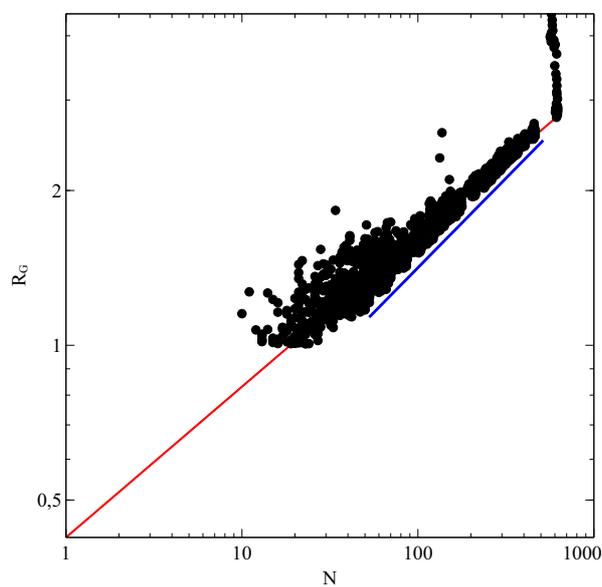


Figura 7.21: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 5%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

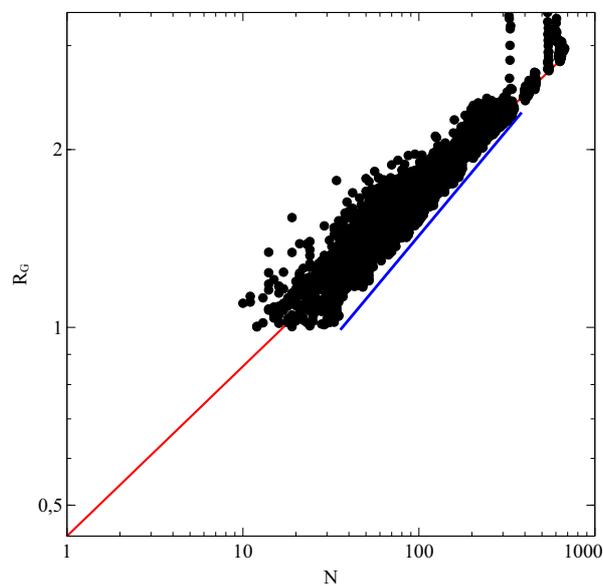


Figura 7.22: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 6%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

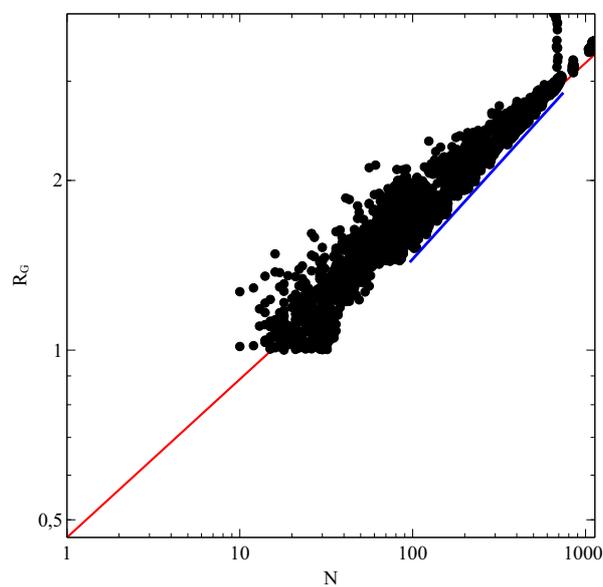


Figura 7.23: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 8%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

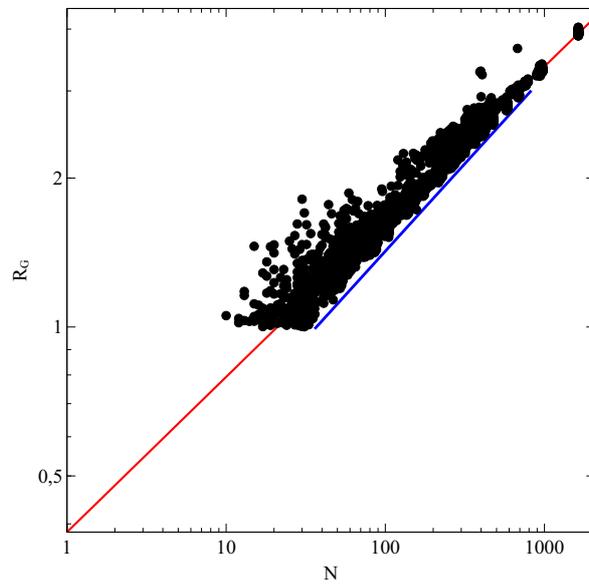


Figura 7.24: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 9%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

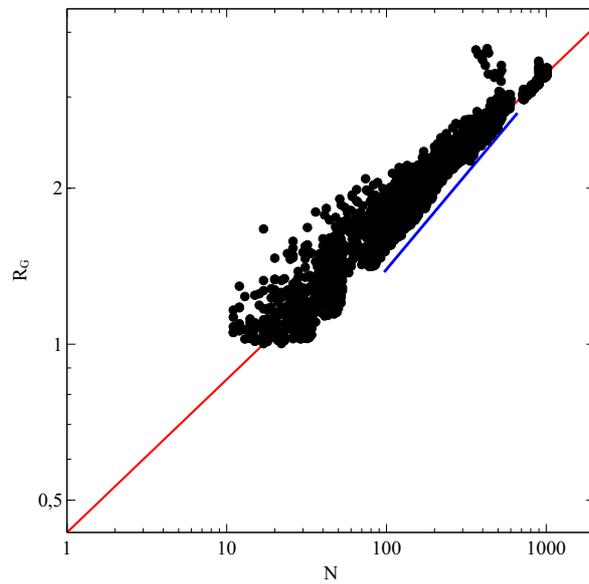


Figura 7.25: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 10%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

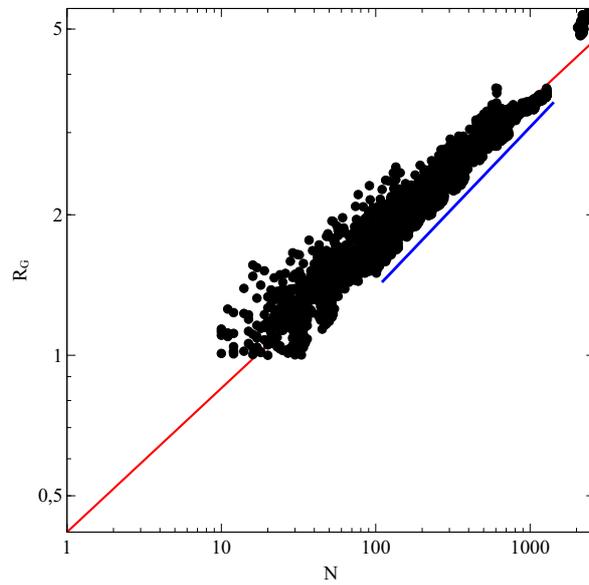


Figura 7.26: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 12%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

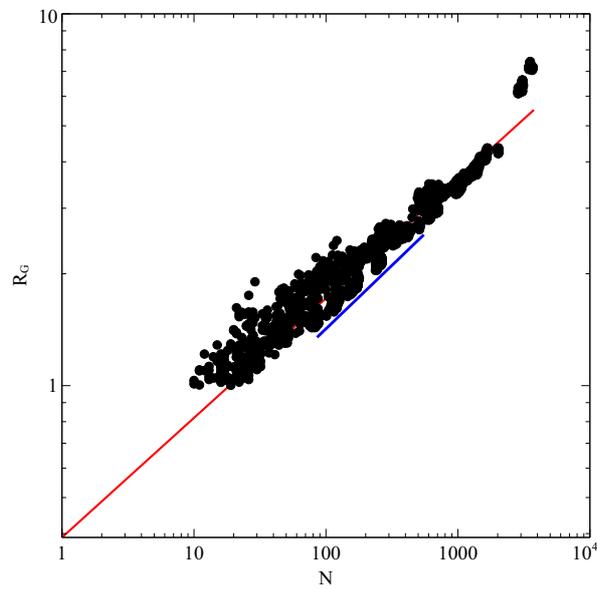


Figura 7.27: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 15%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

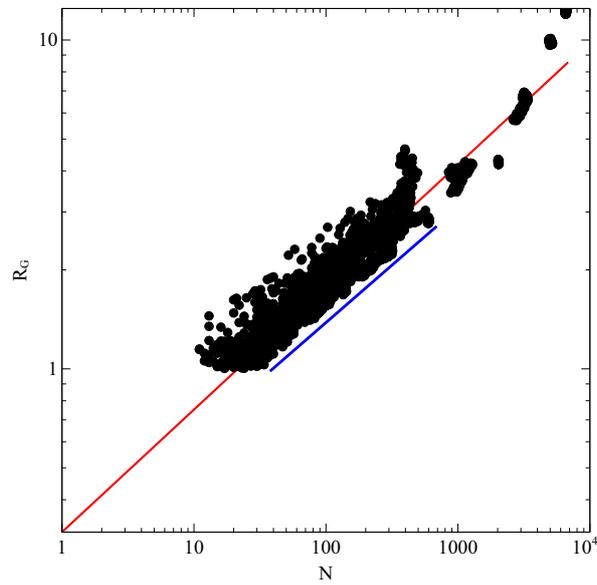


Figura 7.28: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 18%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

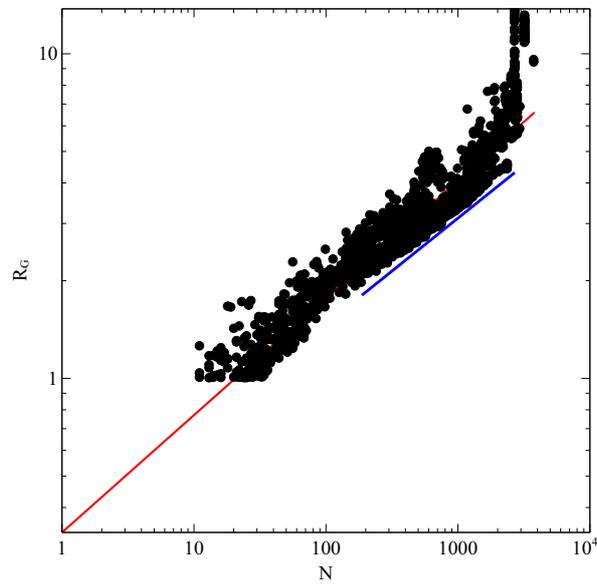


Figura 7.29: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 20%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

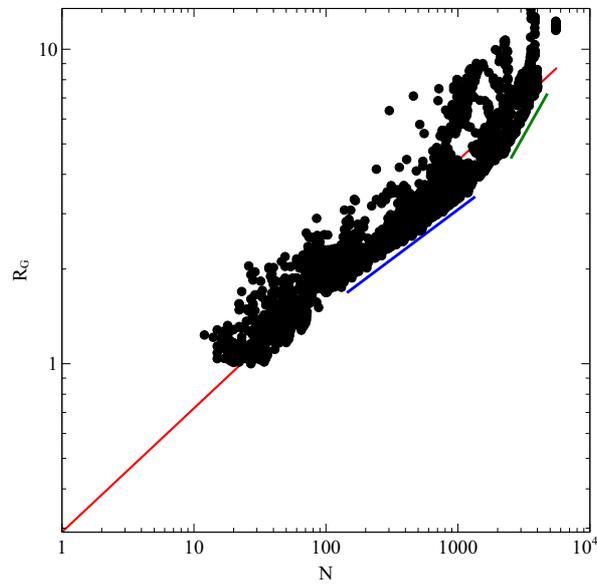


Figura 7.30: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 25%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

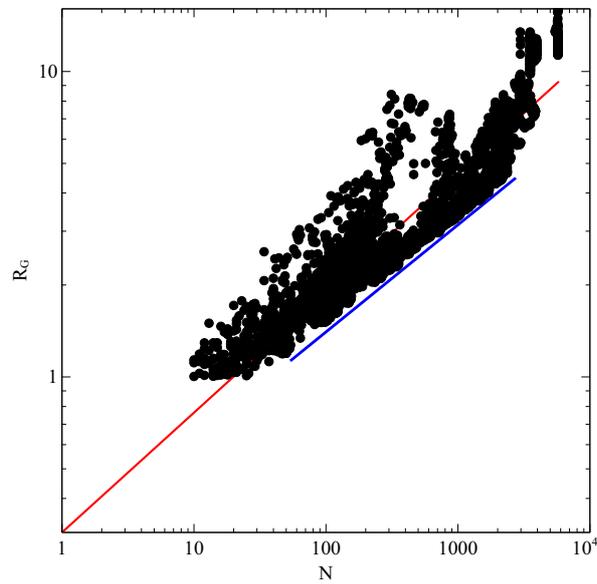


Figura 7.31: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 30%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

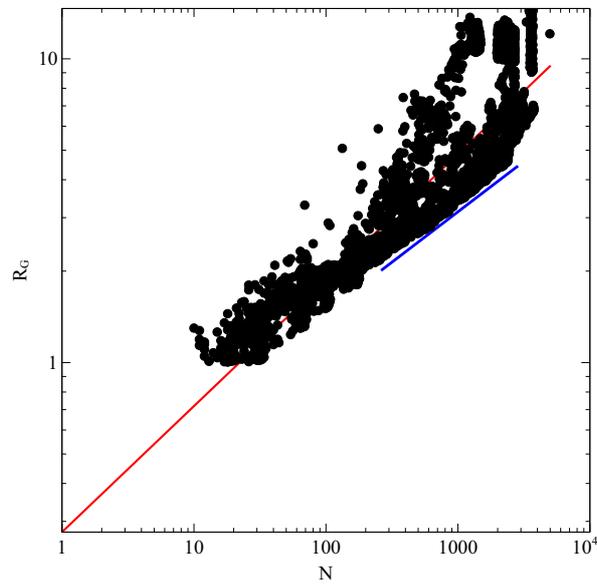


Figura 7.32: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 35%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

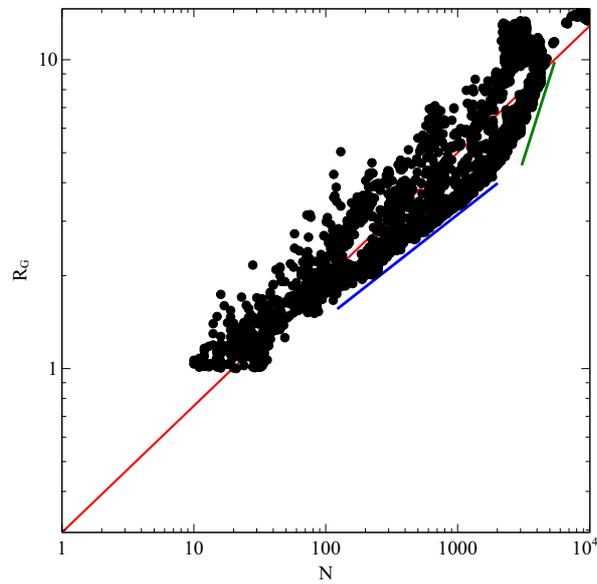


Figura 7.33: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 40%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

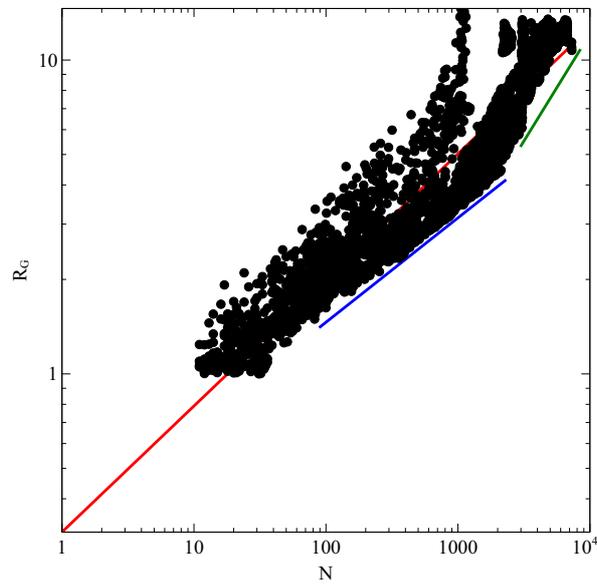


Figura 7.34: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 45%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

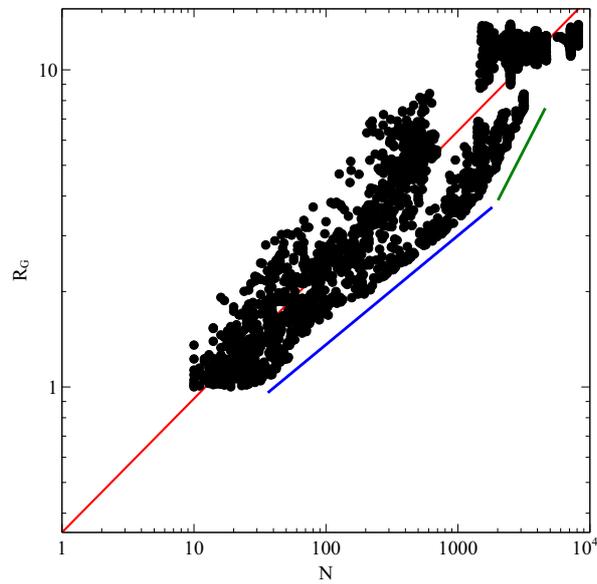


Figura 7.35: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di Pluronic P104 in acqua del 50%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

Tabella 7.3: Pendenza della retta di tendenza della nuvola di punti (R_G/N) nei grafici del raggio di giro alle diverse concentrazioni, e pendenza della retta di tendenza dei punti al limite della nuvola per il Pluronic P104. (r_g/n)

Concentrazione	R_G/N	r_g/n
0.03	0.267	0.365
0.05	0.293	0.348
0.06	0.287	0.357
0.08	0.281	0.339
0.09	0.314	0.354
0.10	0.295	0.368
0.12	0.308	0.346
0.15	0.322	0.341
0.18	0.372	0.349
0.20	0.361	0.326
0.25	0.394	0.314
0.30	0.392	0.351
0.35	0.415	0.332
0.40	0.41	0.335
0.45	0.402	0.333
0.50	0.422	0.344

7.2 Pluronic L64 - Acqua

7.2.1 Cluster mass distribution ottenute mediante l'ottimizzazione della CMC

Miscele di Pluronic L64 e acqua sono state simulate in box $30 \times 30 \times 30$, alla temperatura di 1 unità DPD e variando la concentrazione in peso tra il 3% e il 15%, che nel diagramma di fase (Figura 6.4) corrisponde alla regione con le micelle sferiche. Dai risultati delle simulazioni, tramite l'algoritmo di clustering, per ogni concentrazione esaminata sono state ricavate le distribuzioni dei cluster, rappresentate come concentrazione X_N di catene di Pluronic aggregate in cluster di dimensione N in funzione della dimensione stessa, e come numero di aggregati X_N/N in funzione del loro numero di aggregazione (Figure 7.37 - 7.41). Come per il Pluronic P104, si può osservare come anche in questo caso le distribuzioni siano disperse e non abbiano un andamento normale, tranne che per la curva alla concentrazione del 3% (Figura 7.37) caratterizzata dalla presenza di un unico picco di X_N . Come prova di questa osservazione, si può notare che la varianza delle distribuzioni (Figura 7.36b) è circa unitaria alla concentrazione del 3%, e poi aumenta fino a 200 all'aumentare della frazione in massa di polimero. La dimensione media degli aggregati (Figura 7.36a) aumenta con la concentrazione, passando da 20 catene per cluster alla concentrazione del 3% fino a 58 catene alla concentrazione del 15%.

Le distribuzioni di X_N , ottenute dalle simulazioni, vengono confrontate con un modello teorico [9] seguendo il secondo tipo di approccio, descritto nel Cap. 4 sez. 3. La funzione obiettivo viene minimizzata uguagliando, oltre ai momenti delle due distribuzioni, anche il valore di X_1 , ovvero la concentrazione di catene di Pluronic isolate e che, secondo l'Eq. (2.14), è uguale alla CMC del copolimero. Nel caso in esame si pone che X_1 sia uguale alla CMC di L64 alla temperatura di 25°C (CMC = 0.015 frazione in peso [16]), che corrisponde alla temperatura standard DPD delle simulazioni. Per garantire l'uguaglianza tra X_1 e CMC, la funzione obiettivo non viene minimizzata fino a valori prossimi allo zero, infatti, come si può notare dalla Tab. 7.4, i momenti delle distribuzioni ottenute dalle simulazioni differiscono per il 1% - 10% dai momenti delle curve ottenute dall'ottimizzazione del modello teorico. Il parametro M ha un andamento analogo a quello della dimensione media degli aggregati calcolato a partire dai momenti delle distribuzioni delle simulazioni. Il parametro Λ diminuisce di un ordine di grandezza, da $5 \cdot 10^{-3}$ a $7 \cdot 10^{-4}$, indicando quindi l'aumento dell'ampiezza della campana della distribuzione.

Come visto per il Pluronic P104, anche in questo caso non c'è corrispondenza tra le distribuzioni ricavate dalle simulazioni e il modello teorico. Tranne per quanto riguarda la distribuzione alla concentrazione del 3%, in tutti gli altri casi la curva teorica ha un picco che si trova a valori di N

sfalsati rispetto ai picchi della distribuzione della simulazione, e si annulla per intervalli di N in corrispondenza dei quali la concentrazione X_N delle catene nella box è nettamente maggiore di zero. Inoltre la X_1 del modello teorico, imposta uguale alla CMC del Pluronic, è di due ordini di grandezza maggiore, per ogni concentrazione esaminata, rispetto al valore di X_1 della distribuzione ottenuta dalle simulazioni. In base a questi risultati, si può osservare che questo tipo di modello termodinamico non è adatto a descrivere l'aggregazione dei Pluronic, così come è stata modellata nelle simulazioni.

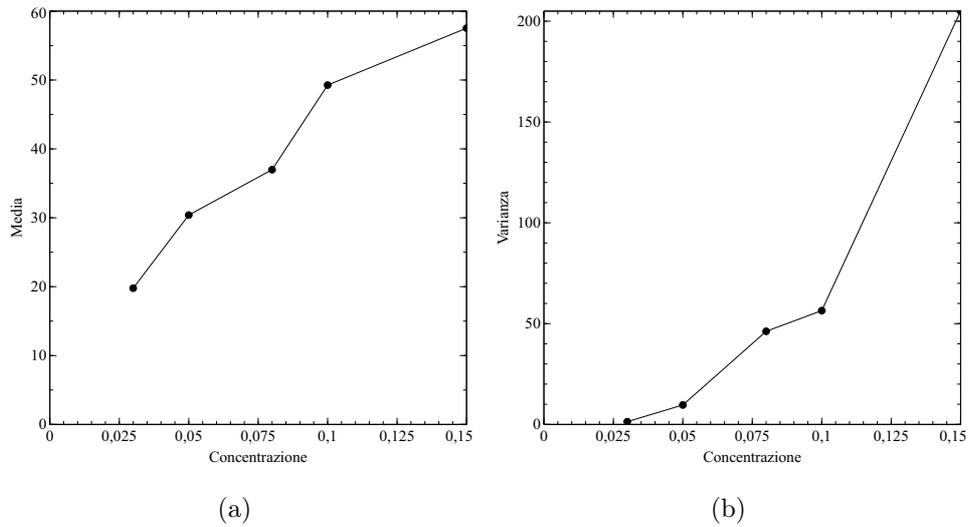


Figura 7.36: Media (a) e varianza (b) delle distribuzioni di cluster (CMD) al variare della concentrazione di L64.

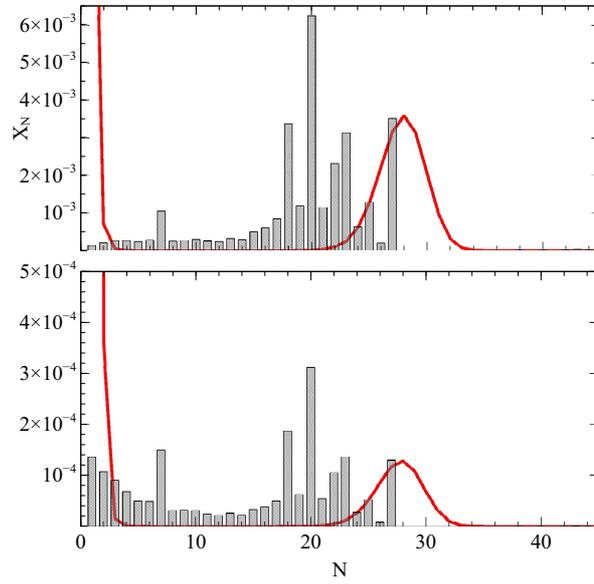


Figura 7.37: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 3% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

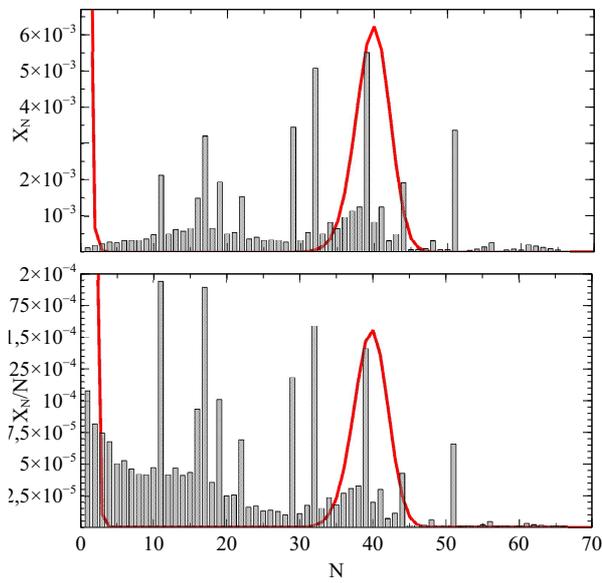


Figura 7.38: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 5% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

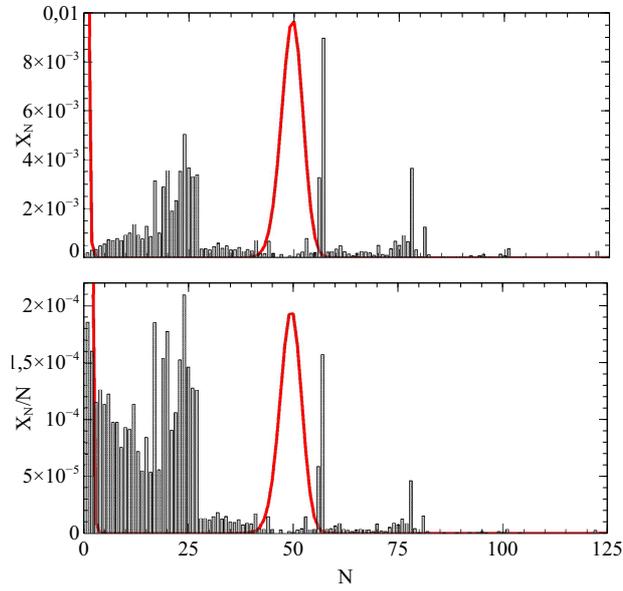


Figura 7.39: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 8% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

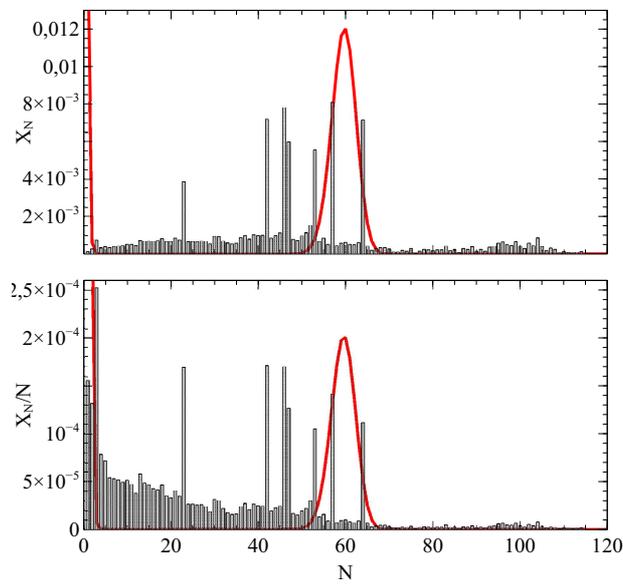


Figura 7.40: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 10% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

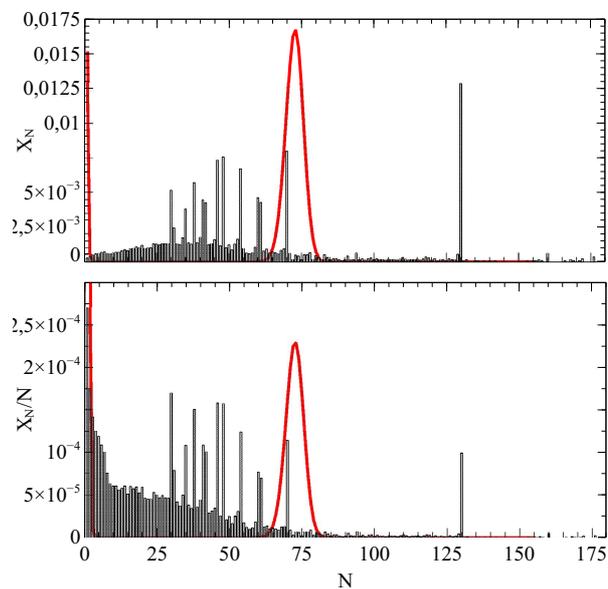


Figura 7.41: Confronto delle cluster mass distribution (CMD) di L64 al 15% in acqua, in grigio, con il modello teorico, in rosso.

Tabella 7.4: Momenti delle curve di distribuzione ottenute dalle simulazioni e dal modello teorico, e parametri delle curve teoriche per il Pluronic L64.

Concentrazione	$m_{0,1,2s}$	$m_{0,1,2t}$	Λ	M	X_M	X_1
0.03	0.03	0.033	0.005	29.01	0.0031	0.014
	0.593	0.510				
	13.07	13.81				
0.05	0.05	0.052	0.0025	40.92	0.0057	0.0148
	1.518	1.446				
	55.80	57.02				
0.08	0.08	0.078	0.0016	50.59	0.0091	0.015
	2.956	3.082				
	155.50	151.99				
0.10	0.10	0.099	0.00114	60.67	0.0113	0.015
	4.924	4.991				
	298.99	269.92				
0.15	0.15	0.143	0.00077	73.67	0.0160	0.015
	8.624	9.26				
	701.06	672.12				

7.2.2 Potenziale chimico delle micelle

Miscele di Pluronic L64 e acqua sono state simulate sempre in box $30 \times 30 \times 30$, alla temperatura DPD standard e variando la concentrazione tra il 3% e 50% in peso, quindi nella regione del diagramma di fase che include la fase con micelle sferiche e quella con micelle cilindriche esagonali. Le distribuzioni, ottenute dalle simulazioni, vengono confrontate col modello termodinamico [9], nel quale il potenziale delle catene di polimero, aggregate in cluster di dimensione N , diminuisce con la dimensione stessa, come già visto per il sistema Pluronic P104 - acqua.

Come si può osservare, ad esempio, dalla Figura 7.42, l'andamento del potenziale ricavato a partire dai risultati delle simulazioni è perfettamente analogo a quello del modello teorico. Il parametro α rimane costante al variare della concentrazione e pari circa a 8.4, che corrisponde, in base all'Eq. (2.14), ad una CMC di 2×10^{-4} , il quale è un valore molto inferiore a quello del Pluronic L64 alla temperatura di 25°C , pari a 1.5×10^{-2} . Anche il parametro p rimane costante al variare della concentrazione e pari a 0.94 circa. Anche per il Pluronic L64, dunque, tale parametro caratterizza la fase con micelle sferiche ma con un valore diverso da quello calcolato nel modello teorico, che invece è uguale a 0.33. Poiché rimane costante in tutti i casi, non è possibile, attraverso questo parametro, distinguere la fase con micelle sferiche da quella con micelle cilindriche esagonali. Sebbene quindi l'andamento del potenziale chimico delle catene di polimero aggregate in cluster di dimensione N corrisponda a quello del modello teorico, non è possibile ricavare un parametro p che identifichi la forma degli aggregati.

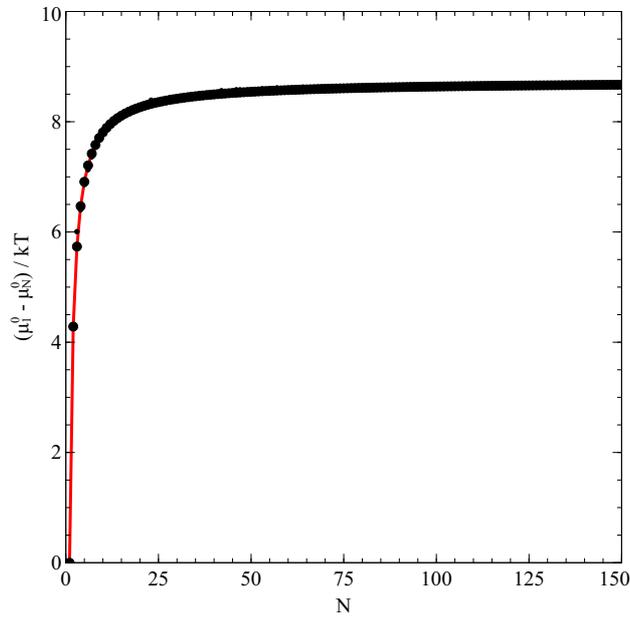


Figura 7.42: Andamento del potenziale chimico dei cluster di L64 alla concentrazione del 10% e alla temperatura 1 unità DPD. I punti rappresentano i risultati delle simulazioni, mentre la curva rossa è quella del modello teorico.

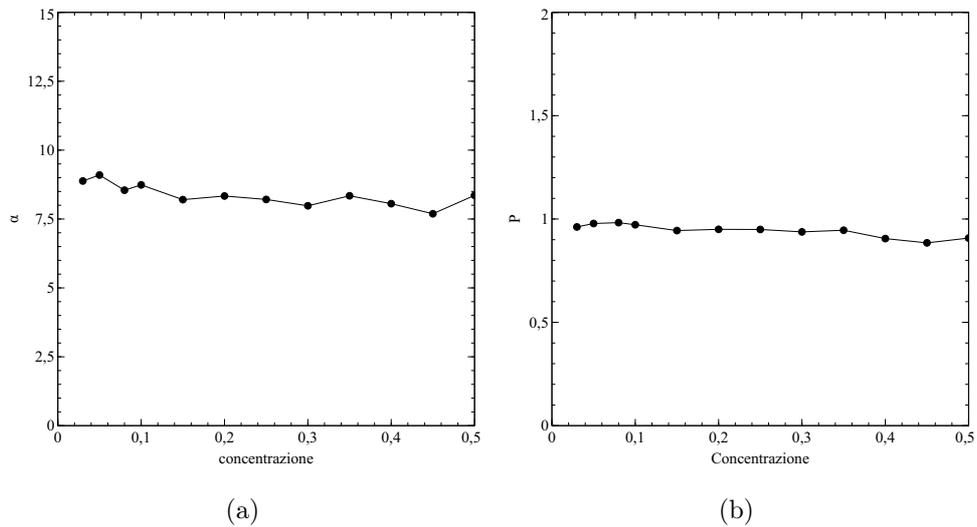


Figura 7.43: Andamento dei parametri α e p per il Pluronic L64 al variare della concentrazione.

7.2.3 Calcolo del raggio di giro delle micelle

Come già fatto per il Pluronic P104, a partire dai risultati delle simulazioni di miscele di Pluronic L64 e acqua per concentrazioni di copolimero comprese tra il 3% e il 50% in peso e alla temperatura di 1 in unità DPD, è stato calcolato in ogni caso il raggio di giro dei cluster presenti nella box in funzione della dimensione N . Rappresentando i grafici risultanti (Figure 7.44 - 7.55) con una scala logaritmica per entrambi gli assi cartesiani, si possono osservare i risultati relativi alla pendenza della retta di tendenza della nuvola di punti, che è indice della forma dei cluster.

Come si può osservare in Tabella 7.5, la forma degli aggregati è quasi sferica nell'intervallo di concentrazione tra il 3% e il 30%, in cui la pendenza (R_G/N) della retta di tendenza dei punti del grafico varia tra 0.25 e 0.33. Per le concentrazioni superiori tale parametro ha valori compresi tra 0.35 e 0.4, indice della presenza di strutture allungate, non perfettamente sferiche (*worm-like*). Calcolando la pendenza della retta lungo la quale si dispongono dei punti al limite del grafico, per quanto riguarda le box con concentrazioni comprese tra il 30% e il 40%, si può notare la presenza di alcune strutture di forma quasi cilindrica.

Questa analisi conferma quanto osservato nel diagramma di fase (Figura 6.4). Infatti per concentrazioni di L64 inferiori al 40%, le micelle sono di forma sferica; mentre per concentrazioni superiori le catene di polimero si aggregano in strutture cilindriche e esagonali.

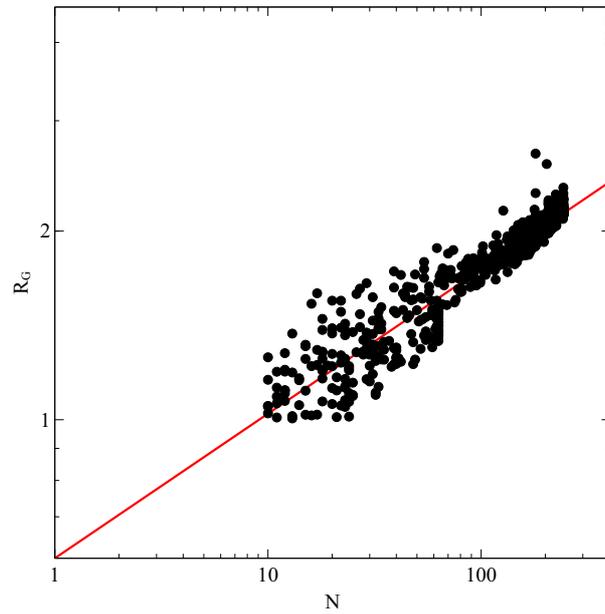


Figura 7.44: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 3%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

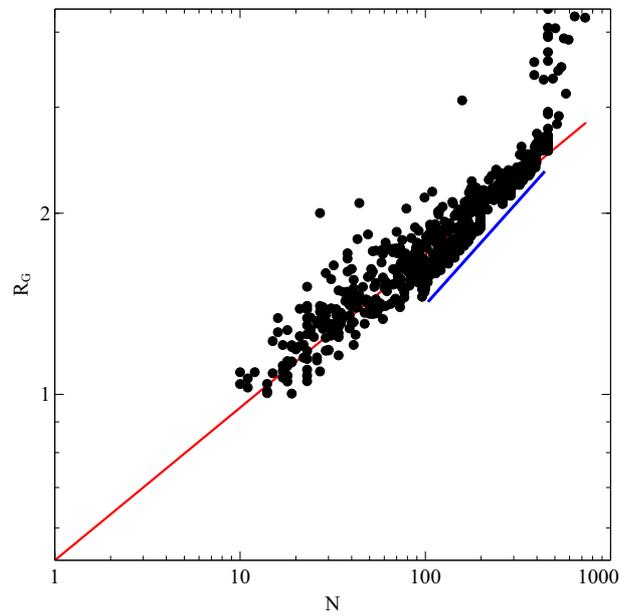


Figura 7.45: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 5%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

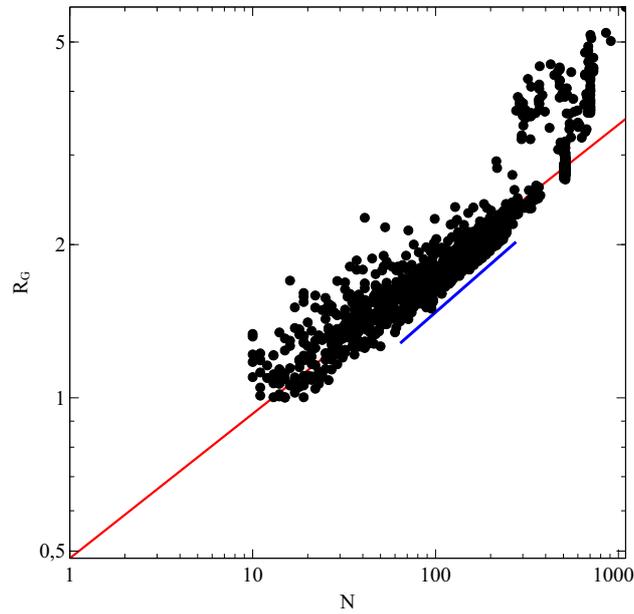


Figura 7.46: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 8%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

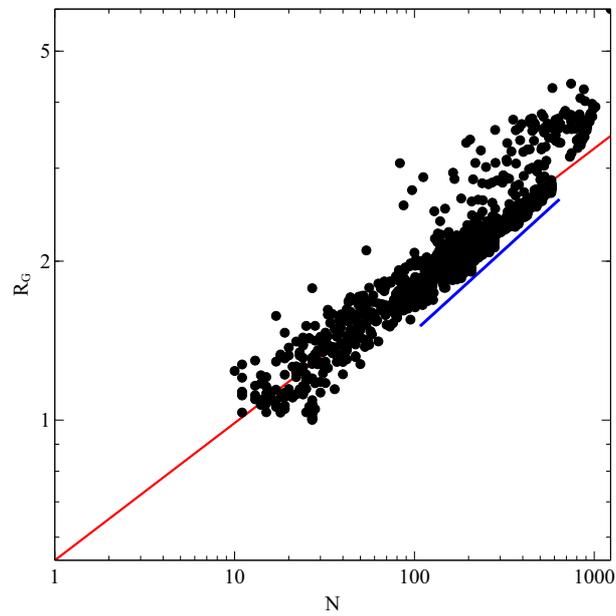


Figura 7.47: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 10%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

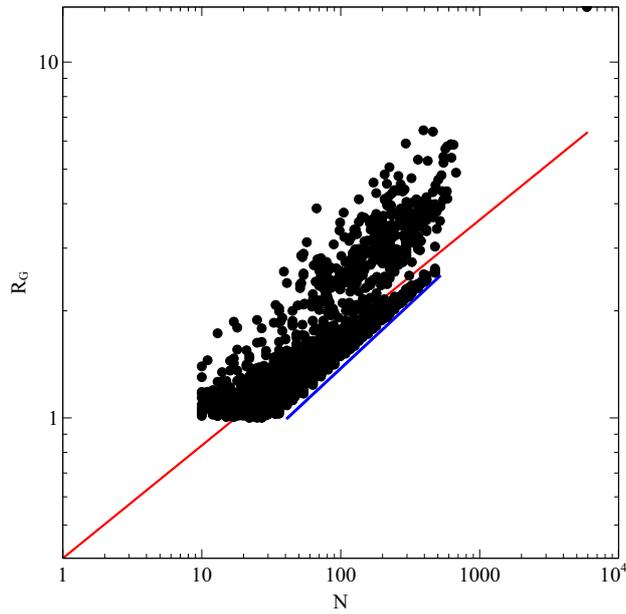


Figura 7.48: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 15%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

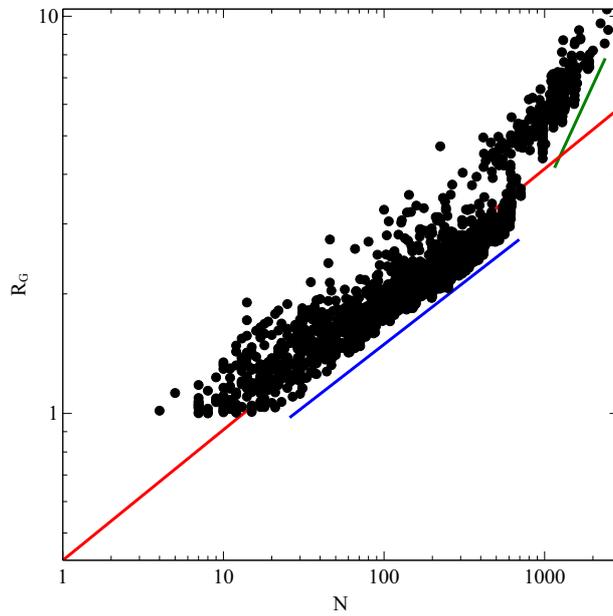


Figura 7.49: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 20%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

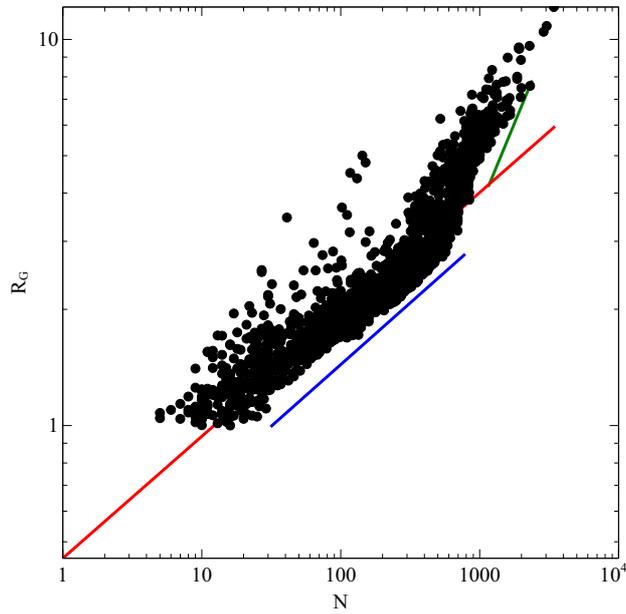


Figura 7.50: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 25%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

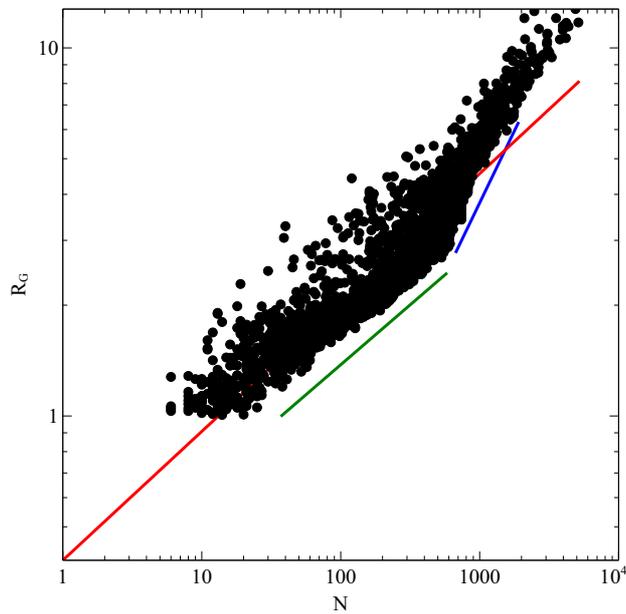


Figura 7.51: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 30%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

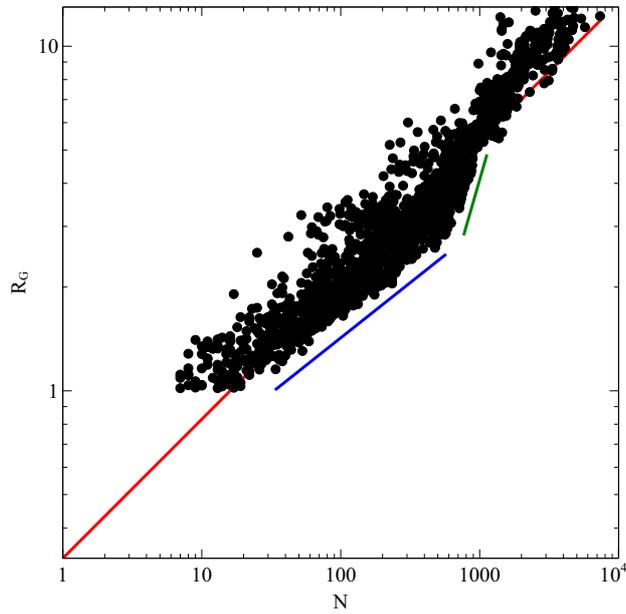


Figura 7.52: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 35%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

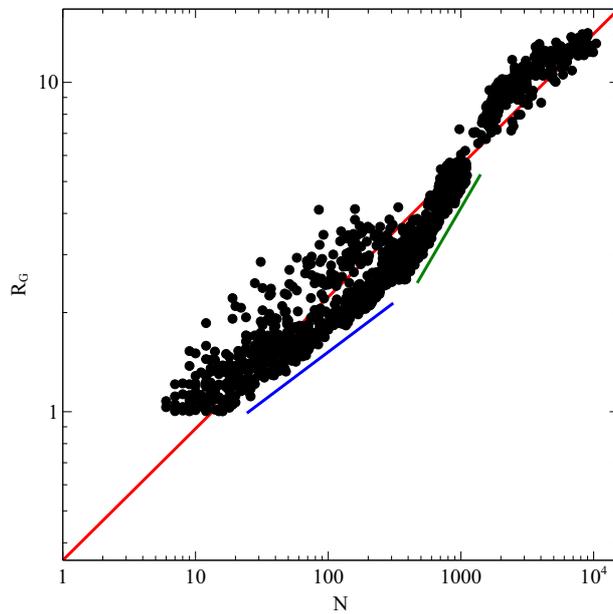


Figura 7.53: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 40%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

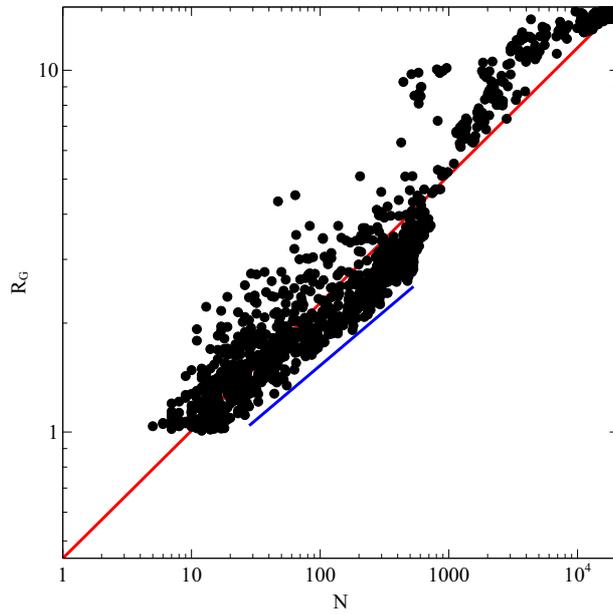


Figura 7.54: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 45%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

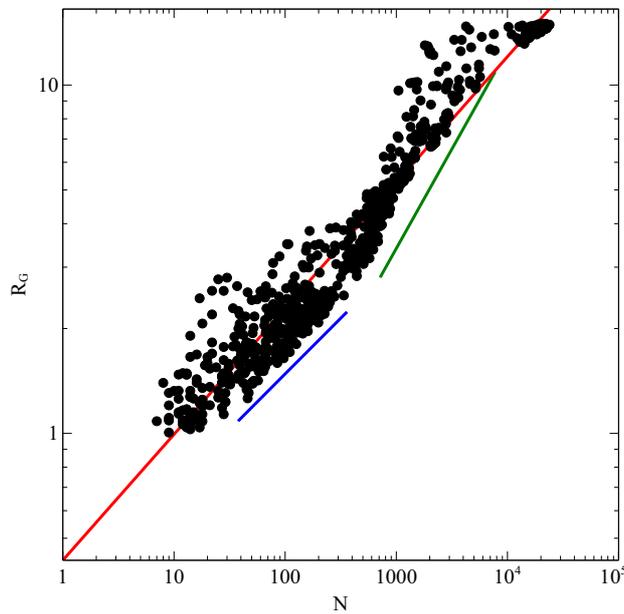


Figura 7.55: Raggio di giro dei cluster in funzione del numero di aggregazione alla concentrazione di L64 del 50%. In rosso la retta di tendenza della nuvola di punti, in blu la retta di tendenza dei punti al confine della nuvola.

Tabella 7.5: Pendenza della retta di tendenza della nuvola di punti (R_G/N) nei grafici del raggio di giro alle diverse concentrazioni, e pendenza della retta di tendenza dei punti al limite della nuvola per il Pluronic L64. (r_g/n)

Concentrazione	R_G/N	r_g/n
0.03	0.231	-
0.05	0.254	0.344
0.08	0.284	0.314
0.10	0.260	0.310
0.15	0.317	0.364
0.20	0.329	0.314
0.25	0.316	0.319
0.30	0.350	0.326
0.35	0.403	0.320
0.40	0.400	0.303
0.45	0.353	0.301
0.50	0.361	0.320

Capitolo 8

Scaling dei parametri DPD

Il modello computazionale di *coarse-graining* DPD è basato su parametri che vengono normalizzati all'unità. Come già visto nel Capitolo 3, nelle simulazioni vengono definiti il raggio di cut-off r_c , la massa dei *beads* e l'energia del sistema $k_B T$; dopodiché tutti i parametri rimanenti vengono ricavati a partire da questi. La conversione tra le unità adimensionali DPD e le unità fisiche reali è una questione che, per simulazioni di non-equilibrio, ancora non è del tutto risolta. In questo capitolo viene descritto, nella prima parte, come ricavare dei fattori di conversione per simulazioni in condizione di equilibrio; nella seconda parte viene proposto un approccio per calcolare dei fattori di scala per i parametri DPD per simulazioni di non-equilibrio.

8.1 Conversione delle unità DPD da simulazioni di equilibrio

Per le simulazioni all'equilibrio, la conversione tra unità DPD e unità fisiche può essere fatta definendo prima il grado di *coarse-graining* dell'acqua nei *beads*. Ad esempio, *Groot et Rabone* [17] hanno ipotizzato che ogni particella DPD rappresenti tre molecole di acqua. Sapendo che la massa di una molecola d'acqua è $m_w = 2.988 \cdot 10^{-26}$ kg e che la densità dell'acqua è $\rho_w = 996$ kg/m³, si ha che il volume di una molecola è pari a $V_w = 3 \cdot 10^{-29}$ m³ = 30 Å³. Poiché la densità numerica del sistema $\rho_{DPD} = 3$, ovvero un cubo di volume pari a r_c^3 contiene tre molecole d'acqua, si ottiene la seguente conversione per l'unità di misura della lunghezza del sistema:

$$\mathcal{L} = \sqrt[3]{3 V_w \rho_{DPD}} = 6.463 \text{ \AA},$$

da cui si ha che una box $30 \times 30 \times 30$ rappresenta un cubo di volume pari a 7290 nm³. Allo stesso modo si può ottenere la massa di una particella attraverso la seguente equazione:

$$\mathcal{M} = 3 m_w = 8.967 \cdot 10^{-26} \text{ kg}.$$

Per ricavare invece il fattore di conversione dell'energia del sistema, occorre calcolare il termine che si ottiene dalla normalizzazione. Sapendo infatti che $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K e che la temperatura standard DPD corrisponde alla temperatura di 298 K, si ha che il fattore di conversione dell'energia è:

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

Una volta definiti i fattori di conversione per queste tre grandezze, si può ottenere la conversione per tutte le altre grandezze fisiche del sistema. Ad esempio il tempo caratteristico di simulazione può essere ricavato dalla seguente equazione:

$$\tau = \mathcal{L} \sqrt{\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{E}}} = 3.018 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

da cui si ha che il *time-step* utilizzato nelle simulazioni è pari a $\Delta t = 0.04 \tau$ cioè 0.12 ps.

8.2 Conversione delle unità DPD da simulazioni di non-equilibrio

Per le simulazioni di non-equilibrio, la conversione tra unità DPD e unità fisiche è differente, più complicata ed ancora un punto critico del modello DPD; non esiste infatti un approccio valido in grado di realizzare questa corrispondenza.

Allo scopo di ottenere una stima dei fattori di scala per i parametri DPD in condizioni di non-equilibrio, si confrontano le curve di viscosità di soluzioni contenenti concentrazioni crescenti di Pluronic L64, ottenute da simulazioni DPD, con dei dati sperimentali ottenuti tramite prove reologiche, con un viscosimetro rotazionale piatto-cono. Nelle simulazioni, che sono state realizzate per un articolo ancora in fase di sottomissione [15], viene imposto un profilo di velocità lineare nel piano xy da 0, nel fondo della box, fino ad un valore di velocità massimo, in cima alla box, calcolato come prodotto tra la velocità di deformazione desiderata e il lato della box ($v_x = \dot{\gamma} l$), pertanto l'unico termine non nullo del tensore degli sforzi è P_{xy} . Una volta che il sistema ha superato il transitorio e raggiunto la condizione di deformazione imposta, la viscosità in unità DPD viene calcolata come $\mu_{DPD} = - \langle P_{xy} \rangle / \dot{\gamma}$. In tutte le simulazioni, in cui la temperatura è pari a una unità DPD e la concentrazione di Pluronic è compresa in un intervallo tra il 25% e il 75%, viene calcolato come varia la viscosità in funzione della *shear rate* che varia da 0.007 a 0.5. Nelle prove sperimentali (ottenute da una tesi di laurea dell'Università Federico II di Napoli) sono state analizzate soluzioni contenenti Pluronic L64 agli stessi valori di concentrazione e alla temperatura di 25°C, variando la velocità di deformazione da 0.1 s⁻¹ a 100 s⁻¹.

Per poter confrontare le curve di viscosità sperimentali con quelle ottenute dalle simulazioni, si calcolano dei fattori di conversione per la viscosità

e per lo *shear rate* per passare dalle unità DPD alle unità fisiche utilizzate nelle sperimentazioni. Sulla base dei risultati ottenuti per le simulazioni in condizioni di equilibrio, si può calcolare un fattore di scala A per la *shear rate*, in modo tale che $\dot{\gamma} [\text{s}^{-1}] = A \gamma_{DPD}$, secondo la seguente relazione:

$$A = \frac{1}{\tau} = 3.31 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1},$$

e un fattore di scala B per la viscosità, in modo tale che $\mu [\text{Pa} \cdot \text{s}] = B \mu_{DPD}$, secondo la seguente relazione:

$$B = \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L} \tau_{DPD}} = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}.$$

Convertendo le curve di viscosità ottenute dalle simulazioni, moltiplicando cioè per i suddetti fattori i valori di viscosità e di *shear rate*, si ottiene il grafico in Figura 8.1.

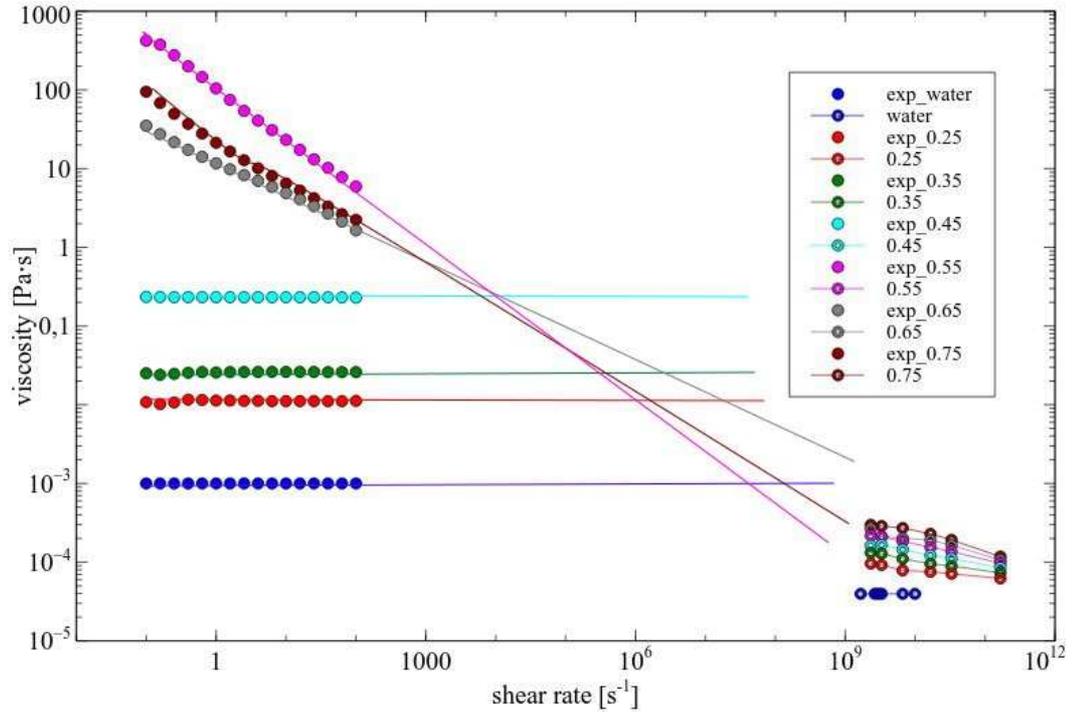


Figura 8.1: Confronto tra le curve di viscosità sperimentali, curve a punti pieni, e quelle ottenute dalle simulazioni, curve a punti vuoti, per diversi valori di concentrazione di Pluronic L64

Si può osservare che le curve di viscosità ottenute dalle simulazioni [15] presentano valori di viscosità crescenti con la concentrazione di Pluronic, ed un andamento definito come *shear thinning*. Nel range di *shear rate* analizzato infatti, la viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione

e diminuisce più rapidamente all'aumentare della concentrazione. Questo tipo di comportamento può essere spiegato come il risultato delle modifiche sulle strutture presenti nella box, quando viene applicato lo *shear*. La viscosità dell'acqua pura, invece, rimane costante al variare della velocità di deformazione, così come ci si aspettava.

L'andamento della viscosità al variare della concentrazione, per le curve ottenute dalle prove sperimentali, presenta alcune differenze con l'andamento ricavato dalle simulazioni [15]. Fino alla concentrazione del 45% la viscosità aumenta, così come visto per le simulazioni, e il liquido mantiene un comportamento newtoniano; ovvero la viscosità non varia con lo sforzo di taglio. Aumentando la concentrazione di Pluronic, l'andamento diventa quello tipico di un fluido pseudoplastico (*shear thinning*), ma il valore della viscosità, superato il picco del 55%, decresce fino a che, alla concentrazione dell'85% torna ad avere un comportamento Newtoniano.

Dal confronto nel grafico di Figura 8.1, si può osservare che, in base ai fattori di conversione impiegati, lo *shear rate* applicato nelle simulazioni è dell'ordine di grandezza di $10^{10} - 10^{11} \text{ s}^{-1}$, ovvero valori molto più grandi di quelli reali applicati nelle sperimentazioni ($1 - 10^2 \text{ s}^{-1}$). Questa discrepanza tra i risultati può essere giustificata considerando che i fattori di conversione delle unità DPD sono stati calcolati, in condizioni di equilibrio, utilizzando come riferimento la velocità termica delle particelle.

Invece di convertire le proprietà delle simulazioni DPD di non-equilibrio, utilizzando fattori di conversione derivati da risultati di simulazioni all'equilibrio, si vuole trovare un'altra coppia di valori per i parametri A e B , sulla base del confronto coi dati sperimentali.

Nell'esempio di Figura 8.2, la conversione è stata fatta moltiplicando la velocità di deformazione per il parametro $A = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e la viscosità per il parametro $B = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. In questo caso si può osservare che il valore della viscosità per l'acqua, calcolato dalle simulazioni, è perfettamente uguale al suo valore fisico reale (10^{-3} Pa/s). Inoltre, ad esclusione della curva di viscosità della soluzione con la concentrazione del 55% di Pluronic, negli altri casi si può considerare che le curve di viscosità delle simulazioni siano un proseguimento delle curve sperimentali, fino a valori di *shear rate* dell'ordine di 10^9 s^{-1} .

La conversione tra unità DPD e reali rimane comunque un problema critico per il modello DPD. Tuttavia in questo capitolo è stato presentato un approccio che potrebbe permettere di individuare in maniera univoca la regione spaziale e temporale nella quale si sviluppano i fenomeni, studiati attraverso il metodo DPD.

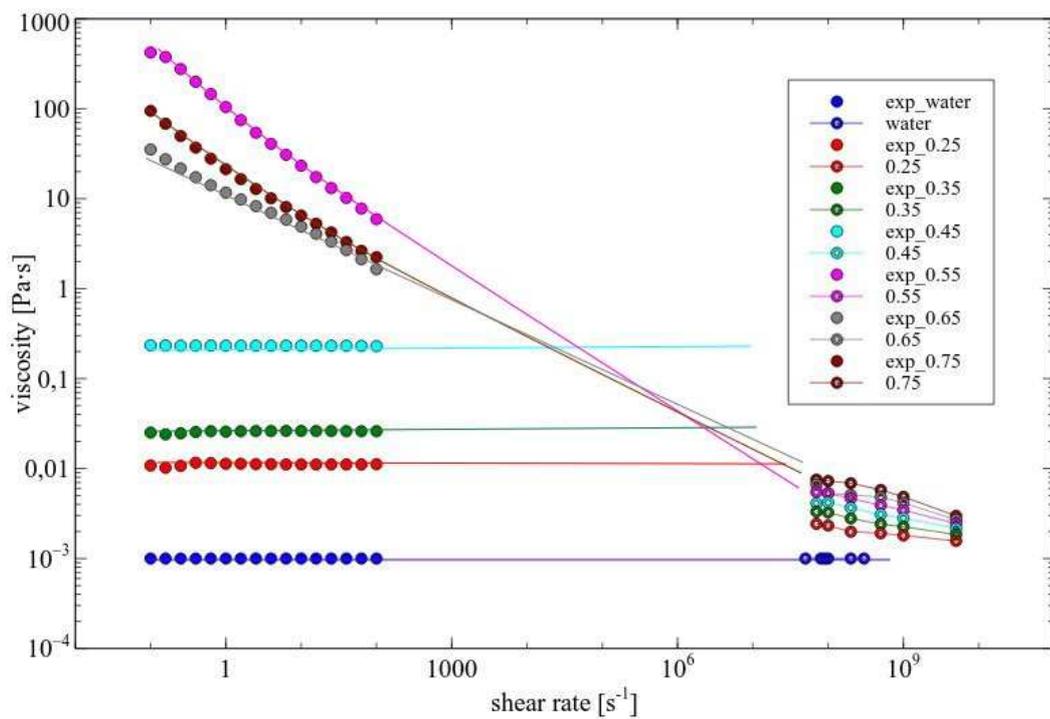


Figura 8.2: Confronto tra le curve di viscosità sperimentali, curve a punti pieni, e quelle ottenute dalle simulazioni, curve a punti vuoti, per diversi valori di concentrazione di Pluronic L64. La conversione dell'unità DPD è fatta con parametri di non-equilibrio.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata verificata la validità del metodo DPD e dei parametri impiegati, nel descrivere la morfologia delle micelle che si formano in un fluido strutturato composto da Pluronic e acqua, al variare di concentrazione e temperatura. A tale scopo è stato realizzato un intero diagramma di fase per il Pluronic P104. Dal confronto con i dati sperimentali presi dalla letteratura, si può constatare che quanto osservato dai risultati delle simulazioni è in accordo col diagramma di fase sperimentale, per quanto riguarda la morfologia delle microstrutture che si formano in soluzione. Alcune differenze possono essere dovute alle dimensioni della box e al tempo di simulazione, limitati per ottenere delle simulazioni con risultati significativi ma in tempi adeguati, non eccessivamente lunghi. La forma delle strutture dedotta dall'analisi qualitativa del diagramma di fase ottenuto dalle simulazioni, è stata poi confermata tramite il calcolo del raggio di giro dei cluster presenti in soluzione, rappresentato in funzione della loro dimensione. È interessante osservare che è stato ottenuto in un altro lavoro un buon accordo con un diagramma di fase sperimentale utilizzando gli stessi parametri di questo lavoro anche per il Pluronic L64.

Attraverso l'algoritmo di clustering, è stato calcolato, per due classi di Pluronic, cioè L64 e P104, la distribuzione dei cluster, ad una certa temperatura al variare della concentrazione. Dal confronto con modelli termodinamici dell'aggregazione, si è trovato che il potenziale chimico delle catene di copolimero, aggregate in cluster di dimensione N , diminuisce all'aumentare della dimensione stessa. Tuttavia i modelli empirici, a cui si è fatto riferimento in questo lavoro di tesi, non sono adatti a descrivere adeguatamente i fenomeni di aggregazione dei Pluronic. Potrebbe quindi essere interessante, per studi futuri, individuare un modello termodinamico, basato sui principi di aggregazione di tensioattivi polimerici, che possa essere confrontato coi risultati ottenuti da simulazioni col metodo DPD.

Infine curve di viscosità, ottenute da simulazioni di non-equilibrio per il Pluronic L64 alla temperatura DPD standard, sono state confrontate con dati sperimentali, per individuare dei fattori di conversione dei parametri DPD in unità di misura di grandezze fisiche reali. Dal raffronto è stato elaborato un primo approccio per la risoluzione del problema, che individua la scala temporale entro cui avvengono i fenomeni simulati dal metodo DPD.

Sarebbe comunque interessante, per attività di ricerca future, confermare quanto studiato in questo lavoro di tesi con la validazione, tramite altri dati sperimentali, delle simulazioni DPD di altri sistemi chimici.

Appendice A

Istruzioni per la scrittura degli script di LAMMPS

In questo capitolo viene illustrato un esempio di script utilizzato per simulare sul software LAMMPS, un sistema di Pluronic L64 e acqua all'equilibrio.

Prima di passare allo script vero e proprio, è necessario scrivere un file di topologia per la catena del Pluronic L64, chiamato "molecole.txt", in cui vengono riportati il numero di *beads* e il numero di legami tra di essi, le coordinate di ogni particella, il tipo di ogni legame e infine come sono legate le molecole tra di loro. Nel caso in esame, una catena di Pluronic L64 è costituita da 15 particelle e 14 legami. Il legame tra due particelle A (PEO) è definito di tipo 1, tra due particelle B (PPO) è di tipo 2. La catena è costituita da particelle collegate in serie.

Nella prima parte dello script vengono inizializzate le variabili generali:

```
#Initialization
```

```
units lj
```

```
variable xsize equal 30
```

```
variable ysize equal 30
```

```
variable zsize equal 30
```

```
variable rhop equal 3
```

```
variable plurchain equal 15
```

```
variable npart equal ( $\text{\$}\{xsize\}*\text{\$}\{ysize\}*\text{\$}\{zsize\}$ )* $\text{\$}\{rhop\}$ 
```

```
variable percnc equal 0.10
```

```
variable wBeads equal  $(1-\text{\$}\{percnc\})*\text{\$}\{npart\}$ 
```

```
variable plBeads equal  $\text{\$}\{percnc\}*\text{\$}\{npart\}/\text{\$}\{plurchain\}$ 
```

```
variable kb equal 1.0
```

```
variable T equal  $1/\text{\$}\{kb\}$ 
```

```

variable cutoff equal 1.0
variable gamma equal 4.5

variable a11 equal 25.0*${T}
variable a12 equal 25.9*${T}
variable a13 equal 38.4*${T}
variable a22 equal 25.0*${T}
variable a23 equal 48.9*${T}
variable a33 equal 25.0*${T}

timestep 0.04
dimension 3

```

Il comando *units lj* indica che tutte le grandezze sono adimensionali. All'inizio vengono definite le tre dimensioni dello spazio x, y e z pari a 30 unità adimensionate. Dopodiché si assegnano i valori alle grandezze necessarie per il metodo DPD, ovvero l'energia $k_B T$, la distanza di cut-off, il coefficiente della forza viscosa γ , i coefficienti della forza repulsiva che agisce tra le varie particelle, la massa delle particelle e il time-step della simulazione. Affinché invece la densità numerica del sistema ρ sia uguale a 3, dopo aver definito la concentrazione di Pluronic, si calcola la frazione di particelle di acqua *wBeads* e di particelle di polimero *plBeads* da inserire nella box. In questo caso, ad esempio, nella box $30 \times 30 \times 30$, sono contenute 81000 *beads* totali, di cui 72900, cioè il 90% del totale, rappresentano l'acqua, mentre 8100 *beads*, cioè il restante 10%, appartengono alle catene di Pluronic. Poiché ogni catena è costituita da 15 *beads*, nella box sono presenti 540 molecole di Pluronic.

Nella seconda parte viene definito il sistema e le interazioni tra le particelle presenti al suo interno:

```

#Atom_definition

lattice none 1
region mybox prism 0 ${xsize} 0 ${ysize} 0 ${zsize} 0 0 0
create_box 3 mybox bond/types 1 extra/bond/per/atom 1

create_atoms 1 random ${wBeads} 123445 NULL
create_atoms 1 random ${plBeads} 14567 NULL mol polymer 100766

group water type 1
group polymer type 2

set group water type 1

```

```

atom_style      hybrid bond dpd
boundary        p p p
comm_modify    vel yes cutoff 5

molecule polymer molecule.txt

bond_style harmonic
bond_coeff 1 25.0 1.0

pair_style      dpd ${T} ${cutoff} 928948

pair_coeff 1 1 ${a11} ${gamma}
pair_coeff 1 2 ${a12} ${gamma}
pair_coeff 2 2 ${a11} ${gamma}
pair_coeff 1 3 ${a13} ${gamma}
pair_coeff 2 3 ${a23} ${gamma}
pair_coeff 3 3 ${a11} ${gamma}

```

I comandi *lattice*, *region* e *create_box* generano una box cubica con le dimensioni definite all'inizio. Nello specifico il comando *create_box* richiede in input il numero di tipi di particelle presenti nella box, il numero di legami intramolecolari e il numero di legami extramolecolari per ogni particella. Con i comandi *create_atoms* vengono generate all'interno della box, in posizione casuale, le particelle che rappresentano l'acqua, e quelle del polimero, organizzate come le molecole descritte nel file di topologia "molecule.txt", e che qui vengono identificate col nome di polymer.

Vengono poi definite il tipo di particelle presenti nella simulazione, che in questo caso sono particelle DPD (si ricorda che è necessario scaricare il pacchetto USER-DPD per poter utilizzare questo tipo di *atom_style*), il tipo di legami tra le particelle legate nella catena di Pluronic e il tipo di interazione tra le varie specie. In particolare il comando *bond_style harmonic* definisce un legame di tipo armonico tra le particelle legate nella catena di polimero con un coefficiente K di 25 unità DPD e una distanza di equilibrio r_0 pari a 1 in unità DPD. Attraverso i comandi *pair_style* e *pair_coeff* invece si definiscono la temperatura DPD del sistema, la distanza di cut-off r_c , un numero casuale *seed* per le interazioni stocastiche tra le particelle e infine i coefficienti delle interazioni repulsive e viscosive tra tutte le specie presenti nella box.

Nell'ultima parte dello script infine si impostano le caratteristiche della simulazione:

```

#Simulation

neighbor 1.0 bin
neigh_modify delay 0 every 10 check no

```

```
thermo 1000
thermo_style custom step temp press

dump dumpnew all atom 7500 video.lammpstrj
dump image polymer xyz 1000 cluster.xyz

fix 1 all nve
run 300000
```

Attraverso i comandi *thermo* e *thermo_style* vengono registrati in un file .log i valori di temperatura e pressione ogni 1000 steps. Con i comandi *dump* vengono invece generati il file .lammpstrj che registra la posizione di tutte le particelle ogni 7500 steps, e il file.xyz che registra la posizione delle sole particelle di Pluronic per l'algoritmo di clustering. Infine con i comandi *fix* e *run* si esegue, per il numero di steps indicati, un'integrazione di tipo NVE per aggiornare le traiettorie delle particelle.

Bibliografia

- [1] R.D.Groot and P.B.Warren. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of chemical physics*, 107, 1997.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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, 1994.
- [5] S.Liu and L.Li. Multiple phase transitions and scaling law for poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution. *ACS Applied material and interfaces*, 7:2688–2697, 2015.
- [6] S.Y.Lin and Y.Kawashima. The influence of three poly(oxyethylene)poly(oxypropylene) surface-active block copolymers on the solubility behavior of indomethacin. *Pharm Acta Helv*, 60:339–344, 1985.
- [7] M-Guzman, F.F. Garcia, J.Molpeceres, and M.R. Aberturas. Poly(oxyethylene)poly(oxypropylene) block copolymer gels as sustained release vehicle for subcutaneous drug administration. *Int J. Pharm*, 80:119–127, 1992.
- [8] A.V.Kabanov and E.V. Batrakova. A new class of drug carriers: micelles of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene) block copolymers as microcontainers for drug targeting from blood in brain. *Journal of controlled release*, 22, 1992.

- [9] J.N.Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2011.
- [10] P.Espanol and P.Warren. Perspective: Dissipative Particle Dynamics. *Journal of chemical physics*, 146, 2017.
- [11] P.J.Hoogebrugge and J.M.V.A.Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhysics letters*, 19:155–160, 1992.
- [12] P.Espanol and P.Warren. Stochastic mechanics of dissipative particle dynamics. *Reviews in computational chemistry*, 30:191–196, 1995.
- [13] I.V.Pivkin, B.Caswell, and G.E.Karniadakis. Dissipative particle dynamics. *Reviews in computational chemistry*, 27:85–110, 2011.
- [14] M.Ester, H-P. Kriegel, J.Sander, and X.Xu. A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise. In *Proceedings of 2nd International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*. Institute for Computer Science, University of Munich, 1996.
- [15] H.Droghetti, I.Pagonabarraga, P.Carbone, P.Asinari, and D.Marchisio. Non-equilibrium DPD simulations on shear effects in structured fluids and resulting rheological behavior. *Soft matter*, Sottomesso.
- [16] 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.
- [17] 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.

Ringraziamenti

Le risorse computazionali sono state fornite da HPC@POLITO (www.hpc.polito.it)

Dedico inoltre questo spazio per ringraziare non solo le persone che mi hanno aiutato durante il periodo in cui ho lavorato per questa tesi, ma anche quelle che mi hanno supportato in questi anni e mi hanno permesso di arrivare alla fine di questo percorso universitario.

Desidero ringraziare in primis tutta la mia famiglia, che per me è stata e sarà sempre un sostegno fondamentale e necessario, e in particolare i miei genitori Piera e Valerio e mio fratello Alberto, perché hanno reso possibile sotto tutti i punti di vista il raggiungimento di questo traguardo, supportandomi continuamente nelle scelte e nelle difficoltà fin qui incontrate.

Ringrazio il prof. Daniele Marchisio, relatore di questa tesi, per avermi trasmesso la passione per l'argomento qui discusso e per avermi guidato fino alla stesura finale di questo lavoro, mostrando piena fiducia nelle mie capacità e una completa disponibilità. Un ringraziamento speciale va poi ad Hermes, il dottorando che mi ha seguito durante tutto il periodo di preparazione della tesi, perché grazie alle sue conoscenze e ai suoi consigli ha saputo dare un contributo che è stato fondamentale per gli esiti finali di questa tesi, perché mi ha guidato nel debugging dell'algoritmo sfiorando più volte i normali orari di lavoro e perché, insieme al professore, mi ha insegnato il valore degli errori e dei risultati sbagliati.

Ringrazio Valeria, la mia ragazza, che ha fatto davvero tanto in questi anni per essermi vicino sia nei momenti di gioia sia nei periodi più difficili e stressanti, dimostrandomi sempre il suo indispensabile affetto e la sua fiducia, e anche perché ha contribuito realizzando lo schema in Figura 4.1.

Ringrazio Francesco, amico e per cinque anni coinquilino, perché senza di lui probabilmente non avrei neanche intrapreso questo percorso universitario, durante il quale mi ha sempre accompagnato. Ringrazio i miei attuali coinquilini e amici Alex e Francesco, per i commenti critici e simpatici alle gaussiane (Figure 7.2-7.9) e per avermi tenuto compagnia negli ultimi mesi del lavoro, così come negli anni precedenti. Ringrazio Pasqu per il contributo al Cap.1 Sez.2, e perché, nonostante le distanze, è rimasta in contatto con numerosi scambi culturali tra Torino e Bologna. Ringrazio Marco, perché nonostante i suoi doveri civili, ha sempre trovato il tempo e il modo di rimanermi vicino, essendo anche venuto spesso a trovarmi.

Ringrazio Alessandro, Fabio, Carlotta, Esther, Giada e Arianna, colleghi di corso ma prima di tutto amici. Li ringrazio per i pomeriggi e le nottate passate a studiare in collegio e al Poli, per la compagnia e le risate, per tutte le serate passate insieme, comprese quelle in cui abbiamo ripassato latino e per il paziente e continuo sostegno nelle scelte difficili. E' grazie ai loro consigli che ho scelto questo argomento di tesi, ma soprattutto grazie alla loro fondamentale amicizia che ho raggiunto tutti i miei risultati.

Ringrazio tutte le persone che ho conosciuto a Torino, e in particolare Laura e Vito, amici che mi hanno fatto apprezzare con tante esperienze il tempo che ho qui trascorso.

Ringrazio Camilla e Eleonora, preziose amiche conosciute al liceo, e che mi sono sempre state vicine, ritrovandole ogni volta che tornavo a casa.

Un ringraziamento speciale, infine, a tutti i miei amici di Fano, tra cui Federico, Fratta, Alessandro, Edoardo, Davide, Amedeo, Giulio, Cecco (che mi ha ricordato di fare il back-up della tesi), Bre, Gianmarco, Thomas, Andrea e tutti gli altri. Non ci sono parole per descrivere la gratitudine che provo per quelli che sono compagni da sempre. Li ringrazio per aver preso addirittura un pulmino per venirmi a trovare così lontano. Li ringrazio perché la loro amicizia è ormai una parte fondamentale della mia storia.