

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale "Toso
Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica
Industriale

Modellazione e simulazione di particelle
'attive' in matrici liquido-cristalline

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Sara Zaccheroni

RELATORE

Chiar.mo Prof. Claudio Zannoni

CORRELATORE

Dr. Matteo Ricci

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

Indice

Introduzione	1
1 Sistemi attivi	3
1.1 Particelle attivate chimicamente	3
1.1.1 Particelle Janus	3
1.1.2 Nano-rods	5
1.1.3 Catalisi enzimatica e altre tipologie di particelle attive chimicamente	6
1.2 Sistemi attivi biologici su nano/micro-scala	7
2 Introduzione alle fasi liquido-cristalline	9
2.1 Cristalli liquidi	9
2.2 Ordine a lungo raggio	12
3 La Dinamica Molecolare	15
3.1 Preparazione del campione	16
3.1.1 La configurazione iniziale	17
3.1.2 Condizioni al contorno	17
3.1.3 Le velocità iniziali	18
3.1.4 Equilibrazioni	19
3.2 I potenziali	19
3.2.1 Il potenziale Lennard-Jones	19
3.2.2 Il potenziale Gay Berne	20
3.3 Insiemi statistici	22
3.3.1 Insiemi statistici	22
3.3.2 Il termostato e il barostato di Berendsen	23
3.4 Calcolo delle forze agenti sulle particelle	24
3.4.1 Raggio di <i>cutoff</i>	25
3.4.2 Troncamento del potenziale	25
3.4.3 Calcolo della forza	26
3.5 Integrazione delle equazioni del moto	26
3.5.1 Algoritmi Verlet e Velocity Verlet	26

3.5.2	Altri algoritmi	27
3.5.3	Errori	28
3.6	Misura di osservabili	29
3.6.1	Espressione degli osservabili in funzione della velocità	29
3.6.2	Errori associati alla misura degli osservabili	29
3.7	LAMMPS - Un simulatore di Dinamica Molecolare	30
4	Il modello sviluppato	31
4.1	Il campione	31
4.2	La cella di simulazione	33
4.3	Il motore molecolare	33
4.4	Definizione e controllo della temperatura	35
4.4.1	Il calcolo delle temperature in sistemi di equilibrio	35
4.4.2	La temperatura traslazionale nei sistemi attivi	36
4.4.3	Termalizzazione	38
4.4.4	Implementazione nel codice	40
4.5	Lunghezza delle simulazioni	40
4.6	Descrizione degli osservabili monitorati	41
4.6.1	Funzione di distribuzione radiale ($g(r^*)$)	41
4.6.2	Correlazione spaziale delle velocità $g(r^*v)$	41
4.6.3	Parametri d'ordine	42
4.6.4	Temperatura	42
5	Risultati	43
5.1	Simulazioni a partire da una matrice smettica	43
5.1.1	Temperatura traslazionale	44
5.1.2	Parametro d'ordine	45
5.1.3	Funzione di distribuzione radiale	47
5.1.4	Correlazione spaziale delle velocità	48
5.1.5	Istogrammi della velocità	50
5.2	Simulazioni a partire da una matrice nematica ordinata	51
5.2.1	Temperatura traslazionale	51
5.2.2	Parametro d'ordine	53
5.2.3	Funzione di distribuzione radiale	55
5.2.4	Correlazione spaziale delle velocità	56
5.2.5	Istogrammi della velocità	57
5.3	Simulazioni a partire da una matrice nematica	59
5.3.1	Temperatura traslazionale	59
5.3.2	Parametro d'ordine	61
5.3.3	Funzione di distribuzione radiale	62

<i>INDICE</i>	5
5.3.4 Correlazione spaziale delle velocità	64
5.3.5 Istogrammi della velocità	66
5.4 Simulazioni a partire da una matrice isotropa	67
5.4.1 Temperatura traslazionale	67
5.4.2 Parametro d'ordine	68
5.4.3 Funzione di distribuzione radiale	70
5.4.4 Correlazione spaziale delle velocità	71
5.4.5 Istogrammi della velocità	73
6 Conclusioni	75
Appendici	77
A Unità di misura adottate	79
Bibliografia	87

Introduzione

Tra le varie classi di sistemi che esibiscono un *comportamento collettivo* [1], quelli composti da unità operanti in condizioni di non-equilibrio, in grado di convertire autonomamente varie forme di energia potenziale in energia motrice, vengono identificati con l'appellativo di *sistemi attivi* [2, 3]. Qualora tra i componenti del gruppo ricorra una omogeneità di forma e velocità, le interazioni che vengono ad instaurarsi tra le singole unità, e tra queste ed il mezzo in cui si trovano disperse, fanno emergere sovrastrutture motili ordinate [1, 4]. Dall'ambito biologico in particolar modo risulta possibile trarre un vasto numero di esempi alle più disparate scale di grandezza: da sciame e branchi di animali [5] a gruppi di persone in movimento [6] a colonie di batteri [7] fino ai fluidi coinvolti nelle dinamiche cellulari [8, 9, 10]. Pur essendo le caratteristiche elencate peculiari dei sistemi viventi, la natura delle unità coinvolte non dev'essere necessariamente biologica ma anche chimica o fisica; particelle Janus [11, 12, 13], nano-rods [14, 15], nano-rotori [16] sono solo alcuni dei numerosi esempi di sistemi di questo tipo. Dall'osservazione dei moti collettivi emergono interessanti proprietà di non-equilibrio quali fluttuazioni statistiche delle dinamiche di spostamento [17], formazione di domini omogenei per ordine o natura dei costituenti [18], transizioni di fase [19].

Dal punto di vista tecnologico l'attenzione si è concentrata sullo sviluppo di vettori chimici [20] e biologici [21, 22] su scala nanometrica, capaci di spostarsi di un sotto controllo esterno o autonomamente in modo prevedibile entro fasi liquide o liquido-cristalline. Nonostante le difficoltà in merito alla reologia del mezzo [23], quali l'assenza di inerzia dovuta ad un basso numero di Reynolds [24] o il moto Browniano, dominante a queste scale di grandezza, le applicazioni di questi dispositivi troverebbero spazio in numerosi campi tra cui si annovera quello biomedicale, con la messa a punto di particelle-cargo di farmaci [25, 26] in grado di trasportarli direttamente nella zona interessata ed i cui vantaggi sarebbero ragguardevoli, aumentando l'efficacia della terapia e limitandone gli effetti indesiderati [27], si pensi al caso della brachiterapia [28]. Altre applicazioni li vedono impiegati nello sviluppo di sensori ottici, data la possibilità di attivarli fotochimicamente [13, 29, 30].

Le capacità di prevedere e controllare il comportamento e la dinamica di questi sistemi diventano quindi condizioni imprescindibili per il loro sviluppo tecnologico al pari delle capacità tecniche che ne consentono l'assemblaggio *bottom-up*.

In tale contesto si inserisce questo lavoro di tesi, che si prefigge come obiettivo lo sviluppo di un modello che possa riprodurre e prevedere, tramite simulazioni di dinamica molecolare condotte al calcolatore, il comportamento di sistemi attivi immersi in una matrice liquido-cristallina.

A partire dall'osservazione di come il caratteristico ordine a lungo raggio che caratterizza questo tipo di matrici influisca su particelle anisotrope nella forma o nel moto [13, 31, 32], dando luogo a strutture difettive non altrimenti osservabili, il nostro gruppo di ricerca si è chiesto se e in quale misura substrati di questo tipo interagiscano con particelle in movimento.

I modelli finora proposti [2, 19, 33] pur costituendo una via per rappresentare il comportamento di questa nuova tipologia di materiali, non considerano il caso di solventi altamente ordinati né si soffermano sulla natura prettamente di non-equilibrio di questo tipo di sistemi mentre la nostra ricerca si è invece concentrata su queste caratteristiche e sulle sue ripercussioni termodinamiche.

In particolare, si è adottata una descrizione di tipo *coarse-grained* sia per particelle di solvente che per quelle attive: utilizzare un modello approssimato ha permesso di lavorare agilmente con un numero maggiore di unità, rendendo più verosimili simulazioni che si prefiggono l'obiettivo di riprodurre effetti collettivi; inoltre, data la estrema eterogeneità dei sistemi attivi riportati in letteratura, una descrizione atomistica sarebbe probabilmente risultata riduttiva. Le unità del sistema interagiscono fra loro attraverso il potenziale Gay-Berne per particelle ellissoidali [34, 35, 36, 37, 38], che modella interazioni dispersive attrattive-repulsive a corto raggio. La caratteristica peculiare che distingue le particelle attive da quelle di solvente è invece rappresentata dalla presenza di un motore molecolare che fornisce una forza addizionale diretta lungo l'asse maggiore dell'ellissoide che le porta a muoversi in modo coerente.

Si è organizzata questa tesi esponendo dapprima il contesto sperimentale nel quale si inserisce il modello predittivo da noi ricercato, per poi presentare i dettagli sullo sviluppo e i risultati delle simulazioni. In particolare nel *Capitolo 1* si presenta lo stato dell'arte della ricerca sui sistemi attivi mentre al *Capitolo 2* si fornisce una panoramica sulle fasi liquido-cristalline. Nel *Capitolo 3* è approfondito il metodo di simulazione utilizzato; la metodologia seguita, con dettagli riguardo al modello implementato è invece descritta al *Capitolo 4*. Seguiranno la presentazione dei risultati al *Capitolo 5* e le conclusioni al *Capitolo 6*.

Capitolo 1

Sistemi attivi

1.1 Particelle attivate chimicamente

Tra i materiali attivi sintetizzabili in laboratorio, la ricerca si è concentrata prevalentemente nello sviluppo di particelle il cui movimento si origina dalla loro capacità di catalizzare reazioni, normalmente di decomposizione, nel mezzo in cui si trovano disperse [39]; reazioni fotochimiche, meccanismi elettroforetici e catalisi enzimatiche rappresentano alcune delle vie esplorate che portano al moto delle particelle e da cui queste ultime vengono influenzate. Se ne fornisce una panoramica nei paragrafi a seguire: partendo dalle particelle Janus (1.1.1), particelle sferiche in cui un solo emisfero agisce da catalizzatore, proseguendo con i nano-rods, caratterizzati da anisotropie sia nel rivestimento che nella forma allungata 1.1.2 per terminare con una panoramica su altri scenari della ricerca tra cui l'attività degli enzimi come sorgente del moto di questi micro o nano-propulsori 1.1.3.

1.1.1 Particelle Janus

Ciò che principalmente contraddistingue questo tipo di particelle dalle altre categorie di materiali attivi è la asimmetria del loro coating, da cui il richiamo al nome della divinità romana di Giano bifronte. Si tratta infatti di sferette di dimensioni micrometriche di cui un emisfero viene ricoperto da uno strato catalitico metallico che, una volta immerso nel mezzo, sviluppa sulla sua superficie i prodotti di reazione. Il supporto su cui avviene la deposizione del metallo è normalmente costituito da materiale inerte quale polistirene [12, 26, 40] o silice [41, 13, 42] ricoperto da uno strato metallico, solitamente platino [43, 39, 41], in grado di catalizzare la reazione di dissociazione del perossido di idrogeno in acqua e ossigeno. Il lato non attivo può essere lasciato scoperto oppure può venire ricoperto di un metallo inerte all'ambiente quale, per esempio, oro [12]. La deposizione del metallo viene solitamente effettuata esponendo un emisfero della particella per deposizione fisica da vapore con la tecnica dello *sputtering* [44, 45] o della deposizione termica [46]. In figura 1.1 si mostra uno schema che riassume alcune delle tecniche utilizzate per realizzare

il coating selettivo delle particelle. Una volta ottenute le particelle Janus, queste vengono sospese in un fluido in grado di farle reagire: gran parte degli studi effettuati coinvolgono l'utilizzo di una soluzione acquosa di perossido d'idrogeno.

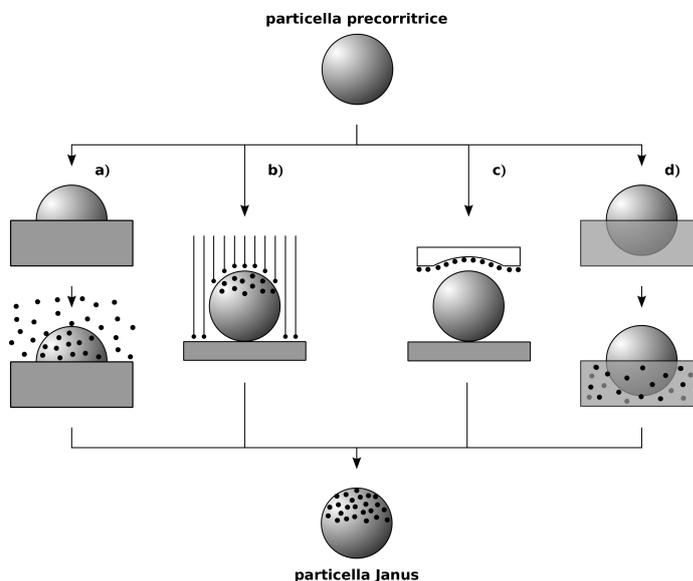


Figura 1.1: Schematizzazione di alcune tecniche utilizzate tradizionalmente al fine di ottenere particelle Janus; in *a*) si mostra la tecnica del mascheramento mentre in *b*) il coating viene realizzato sfruttando un flussi o campi direzionabili; micro-stampaggio *c*) e deposizione interfacciale *d*) rappresentano ulteriori soluzioni.

Le cause dirette che portano al moto delle particelle sono ancora oggetto di dibattito [39, 23, 12, 47]: come detto in precedenza, nel caso di acqua ossigenata si produce un gradiente di concentrazione di ossigeno nel lato catalitico rispetto al lato inerte, da cui l'ipotesi di *auto-diffusioforesi* [23]. Con *auto-diffusioforesi* s'intende il meccanismo di movimento di particelle colloidali autoindotto da una differenza di concentrazione [48] all'interfaccia tra l'emisfero attivo e quello inerte [49]; a favore di questa tesi la dipendenza della velocità delle particelle dalla concentrazione del perossido e dalla dimensione delle particelle [11, 50, 43]. In contrasto con questo meccanismo, la *diffusioforesi ionica* viene supportata dall'osservazione che la direzione e la velocità della propulsione risentono della presenza di soluti ionici [12]; per dissociazione parziale dell'acqua ossigenata si creerebbe quindi un gradiente ionico e non di concentrazione, come precedentemente supposto. Tra le alternative a queste spiegazioni si ricorda quella che prende in considerazione la formazione di bolle di ossigeno il cui accrescimento e successivo distacco impartisce un momento non nullo alla particella [41].

Oltre alla catalisi di reazioni di dissociazione, una *corrente elettroforetica da induzione di carica* (ICEP) [51] può portare anch'essa al movimento controllato delle particelle

Janus; nell'esperimento [40] l'emisfero attivo viene ricoperto da uno strato d'oro e presenta quindi una maggiore conduttività rispetto alla controparte polistirenica che funge da dielettrico. Applicando una corrente elettrica alternata alle particelle in soluzione acquosa, si osserva un moto con direzione perpendicolare al campo e con velocità proporzionale alla sua intensità mentre la presenza di sali in soluzione ne inibisce il movimento.

Pur essendo le sospensioni in soluzione acquosa le maggiormente investigate, lo studio in mezzi di per sé parzialmente ordinati, quali le fasi liquide-cristalline, fornisce la possibilità di capire se e in quale misura l'ambiente possa contribuire ad impartire una direzione al moto delle particelle. Dispersioni colloidali ottenute miscelando particelle in una matrice nematica esibiscono 'interazioni strutturali' non riscontrabili in soluzione acquose proprio a causa dell'ordine a lungo raggio che caratterizza il solvente [13]. Particelle Janus di silice, il cui coating è costituito per metà di oro e per metà di un surfattante inducono le molecole nematiche a dare interazioni di tipo *boojum*, *saturn ring*, dipolari e *boojum ring* [13]; la ragione per la quale emergono queste strutture risiede nel fatto che mentre l'oro tende ad indurre un ordine planare alla matrice, la silice ne impartisce uno omeotropico [52]. L'azione di un laser e l'asimmetria del coating delle particelle ha reso inoltre possibile la rotazione del colloide attorno all'asse parallelo alla direttore del fluido nematico [53]. Estendendo il concetto di particella Janus a molecole di forma maggiormente complessa funzionalizzate in modo che una parte tenda a favorire una fase smettica mentre l'altra una fase nematica, si sono potuti ottenere nuovi materiali con proprietà fisiche e termodinamiche originali [54].

1.1.2 Nano-rods

Nanoparticelle di forma allungata, solitamente costituite da allumina ricoperta di vari metalli, sono state oggetto di studi volti a comprendere l'influenza di anisotropie di forma e di coating nel loro comportamento. In particolare è emersa una minore influenza dei moti browniani che si traduce sperimentalmente in una maggiore direzionalità e velocità del loro moto [14]. Considerando un singolo nano-rod ricoperto per metà di oro e per metà di platino posto in soluzione acquosa di perossido d'idrogeno, è possibile osservarne il moto causato da *auto-elettroforesi*: questo fenomeno ha origine dalla corrente protonica che dalla porzione di particella ricoperta di platino, fungente da anodo, scorre esternamente a questa fino a giungere al catodo, ovverosia l'estremità dorata. Quello che avviene è infatti una reazione redox in cui il perossido all'anodo sviluppa ossigeno e protoni che migrano al catodo per ricombinarsi con l'acqua ossigenata e dare due molecole di acqua: la direzione del moto della particella sarà quindi inversa alla direzione del flusso di protoni [55, 23]; in figura 1.2 si fornisce una schematica rappresentazione di quanto descritto precedentemente.

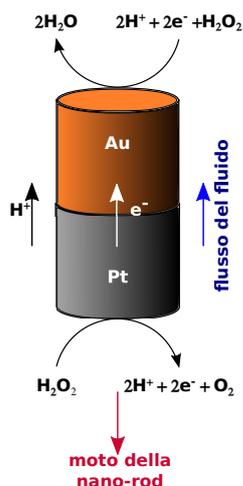


Figura 1.2: In figura si descrivono le reazioni che portano al moto per auto-elettroforesi delle nano-rods; all'anodo di platino l'ossidazione dell'ossigeno perossidico sviluppa una corrente protonica che migra all'esterno della particella fino al catodo in oro, portando alla propulsione della particella nel verso opposto ad esso.

La possibilità di modulare la velocità e la direzione di questi sistemi rappresentano dei requisiti necessari per le possibili applicazioni come nano-cargo [56, 20]. In particolare, aggiungere nanotubi di carbonio al coating di platino [57], aumentare la superficie attiva della particella [58] o utilizzare leghe argento-oro [59] al posto di oro puro rappresentano alcune delle possibili strategie per aumentarne la velocità in fase di preparazione. Il controllo della velocità durante l'esperimento si può invece ottenere variando la temperatura del bagno e dunque controllando la cinetica di reazione [60] oppure attraverso l'introduzione di un elettrodo capace di inviare input elettrochimici alla particella [61]. Su bastoncini il cui coating è composto di strisce alternate di vari metalli quali nickel (magnetizzabile), platino e oro, posti in soluzione perossidica e sottoposti a campi magnetici è possibile invece esercitare dall'esterno il controllo sulla direzione del loro moto [15]. Data la dinamica facilmente controllabile, questi sistemi sembrano essere principalmente destinati all'implementazione a scopo biotecnologico come nano-cargo [62] e come nano-rotori [16].

1.1.3 Catalisi enzimatica e altre tipologie di particelle attive chimicamente

Il campo delle micro- e nano-strutture in grado di compiere movimenti autonomi non si restringe alle sole categorie precedentemente esplorate bensì coinvolge altri tipi di reagenti chimici e strutture di maggiore complessità.

È il caso per esempio dei dimeri in cui la parte attiva trascina la controparte inerte [42], di

rotori foto-stimolati [29], dei sistemi propulsi da un idrogel etanolico, in grado di muoversi sfruttando l'effetto Marangoni [63] e di navicelle a cui vengono applicati diodi che sfruttano la presenza di un campo elettrico esterno per muoversi [64].

Sistemi attivi alla cui base del moto è presente la catalisi di reazioni da parte di enzimi hanno riscontrato un notevole sviluppo date le possibili applicazioni a scopo biomedicale; in particolare la ricerca si è concentrata sulla catalisi da parte degli enzimi *glucosio ossidasi*, capaci di scindere il glucosio producendo acqua ossigenata e degli enzimi *catalasi*, in grado di convertire il perossido di idrogeno in acqua e ossigeno. Una volta immobilizzati su nanotubi di carbonio ed immersi in una soluzione acquosa di glucosio, si è potuta ottenere la propulsione delle particelle [65, 66]. Pur essendo la via descritta maggiormente articolata, combinando l'azione di due enzimi differenti sullo stesso nanotubo, sono stati condotti esperimenti sfruttando uno solo dei due catalizzatori ed ottenendo comunque il moto delle particelle: in soluzione acquosa perossidica l'azione della sola catalasi supportata su nanotubi porta alla propulsione delle particelle con maggior efficienza rispetto alle nano-rods ricoperte di platino descritte in precedenza [67].

1.2 Sistemi attivi biologici su nano/micro-scala

Batteri, cellule eucariote e altri microrganismi in grado di muoversi in modo autonomo tramite l'ausilio di organelli natatori sono stati fonte di ispirazione per la ricerca e lo sviluppo di sistemi artificiali attivi che possano esibire un moto controllato e sufficientemente agevole anche in fluidi viscosi quali quelli corporei, nell'ottica di applicazioni biomedicali [68]. A queste scale di grandezza non risultano affatto trascurabili gli effetti di un basso numero di Reynolds [24, 69], di cui si ricorda la formula in equazione 1.1 con l e v rispettivamente la lunghezza e la velocità del corpo, ρ la densità del fluido e μ la sua viscosità; a $Re < 1$ le forze viscoelastiche sono maggiori rispetto a quelle inerziali, per cui il microrganismo può avanzare nel mezzo solo se continuamente propulso.

$$Re = \frac{l\rho v}{\mu} \quad (1.1)$$

Flagelli e ciglia costituiscono due alternative per affrontare queste difficoltà: in particolare i primi sono tuboli flessibili la cui spinta ha origine da un movimento ondulatorio su un unico piano che si propaga dalla base, a contatto con il corpo del microrganismo, all'estremità libera; le ciglia, normalmente presenti in numero molto maggiore rispetto ai flagelli, sono invece caratterizzate da un movimento rigido dei tuboli che ha origine dalla base dell'organello.

Dal punto di vista applicativo, lo sviluppo di dispositivi capaci di spostarsi con efficienza analoga a questi microrganismi richiede un'alta potenza e controllo della propulsione, da cui l'importanza chiave della ricerca in quest'ambito.

Artificialmente sono stati ricreati in laboratorio micro-robot la cui lunghezza, dell'ordine di qualche decina di micrometri, risulta del tutto confrontabile a quella dei corrispettivi biologici; dotati di una coda, elicoidale o flessibile e di una 'testa' magnetica [70, 22] questi dispositivi mostrano un moto lineare nelle direzioni imposte dal campo magnetico esterno, con una velocità che varia a seconda che le prove vengano condotte in acqua, come negli esperimenti o in un fluido a maggiore viscosità.

Un'alternativa alla costruzione bottom-up di questi device può essere quella di modificare in modo mirato le capacità dinamiche di sistemi biologici veri e propri; maggiore biocompatibilità e capacità di muoversi autonomamente rappresentano due dei diversi vantaggi che si possono riscontrare in questo tipo di sistemi dove solo la direzione del moto viene impartita dall'esterno, sfruttando campi magnetici [21].

Considerando sistemi costituiti da sospensioni di batteri, si possono osservare movimenti collettivi e disomogeneità che dipendono sia dalle interazioni idrodinamiche sia dalle collisioni che si verificano all'interno del campione; dimensioni, forma, attività e concentrazione dei microrganismi influenzano anch'esse le dinamiche di questi moti [71].

Queste considerazioni acquistano maggiore importanza nell'ottica di sfruttare le capacità motili dei microrganismi al fine di svolgere un lavoro, come dimostrano le prove sul movimento di micro-ingranaggi tramite batteri [72].

Attinente al lavoro di tesi, anche lo studio di sistemi ibridi costituiti da colonie di microrganismi depositate su substrati liquido cristallini; in particolare, batteri a bastoncino (nello specifico il batterio *Bacillus subtilis*) allineati nella stessa direzione del direttore del substrato nematico sul quale sono stati depositi, influenzano e risentono a loro volta dell'ordine della fase con cui si trovano in contatto [32]. La motilità dei batteri viene variata sperimentalmente aumentando o diminuendo l'apporto di ossigeno fornito loro; quando questi microrganismi sono sufficientemente attivi riescono a produrre perturbazioni nell'ordine della fase nematica perfino di tre ordini di grandezza superiori alla loro dimensione. La formazione di tactoidi negativi ovvero isole elongate di fluido isotropo, può essere quindi indotta localmente dal moto dei batteri che diminuisce l'ordine della fase nematica; tuttavia anche il substrato può influenzare l'ordine assunto dai microrganismi, specialmente a temperature nelle quali coesistono fasi isotrope e nematiche: il moto dei batteri viene deviato dalle isole di fluido isotropo facendo sì che essi seguano il bordo del difetto anziché proseguire in linea retta, lungo il direttore principale. Il moto dei batteri inoltre genera tipiche correnti di trascinamento del substrato che tuttavia risente anche delle forze elastiche che tendono a ripristinare l'ordine della fase, da cui l'osservazione di pattern striati tipici di questi particolari sistemi.

Capitolo 2

Introduzione alle fasi liquido-cristalline

In questo capitolo si introdurranno le fasi liquido-cristalline presentandone le principali caratteristiche e tipologie, descritte al paragrafo 2.1. Particolare riguardo verrà quindi prestato alla descrizione dell'ordine che contraddistingue questi sistemi in sezione 2.2.

2.1 Cristalli liquidi

Come suggerito dal termine con il quale le si identifica normalmente, con fasi liquido-cristalline (o *mesofasi*) [73, 74, 75] si intendono fasi della materia dalle proprietà intermedie tra quelle tipiche dei liquidi, dei quali conservano, tra le altre, le capacità diffusive e di fluidità e quelle caratteristiche dei solidi cristallini, ovverosia ordine a lungo raggio e l'anisotropia di alcune proprietà.

In generale, le particelle che tendono a dare luogo a queste fase intermedie presentano una forma allungata, approssimabile ad un ellissoide prolato e detta *calamitica* o isometrica (*discotica*), assimilabile ad un ellissoide oblato. Il termine particella si riferisce al fatto che si sono osservate fasi liquido-cristalline anche in sistemi non molecolari, tra cui da sospensioni di virus e nanocristalli. Una prima classificazione di questi materiali si basa sulla loro natura chimica, per cui si distinguono due diverse tipologie quali:

- *Cristalli liquidi termotropici*: materiali nei quali la mesofase si manifesta e risulta stabile entro un certo range di temperatura;
- *Cristalli liquidi liotropici*: sistemi in cui la transizione a queste fasi intermedie si presenta una volta posti in soluzione con un opportuno solvente; in questo caso oltre alla temperatura del campione risulta decisiva anche la concentrazione del soluto.

In base alla forma e alla disposizione delle particelle nelle tre dimensioni si sono distinte una grande varietà di fasi liquido-cristalline; di seguito si presentano le più importanti.

- *Fase nematica*

Le particelle di forma tipicamente allungata, si trovano in una disposizione che vede

il loro asse lungo allineato con il *direttore*, ovverosia lungo una direzione preferenziale, entro domini circoscritti; è quindi presente un ordine orientazionale locale. I centri di massa non sono ordinati spazialmente, così come non lo sono le disposizioni delle estremità, essendo le particelle libere di ruotare attorno i loro assi, i quali presentano simmetria rotazionale rispetto all'asse perpendicolare al direttore. Otticamente le fasi nematiche presentano caratteristiche texture striate in cui è possibile distinguere i vari domini ordinati dalle zone difettuali che appaiono scure. L'applicazione di leggeri campi elettromagnetici permette di orientarle facilmente, conferendo loro un momento torcente modulabile secondo necessità: è questa la caratteristica alla base della loro applicazione nei display LCD. L'allineamento delle particelle si può ottenere meccanicamente attraverso trattamenti superficiali tra cui si ricorda il *rubbing* in cui viene indotto un orientamento planare del film liquido-cristallino creando solchi paralleli tra loro sulla superficie della cella su cui è deposto. Nel caso in cui si voglia ottenere un allineamento omeotropico delle particelle, dove il direttore risulta normale al substrato della cella, si ricorre invece all'utilizzo di tensioattivi.

Tra i numerosi composti in grado di formare queste fasi si annoverano le molecole di 4-pentil-4'cianobifenile (5CB), di N-(*p*-metossibenzilidene)-*p*-butilanilina (MMBA) e di *p*-azoanisolo (PAA) [73], di cui si possono osservare le strutture in figura 2.1.

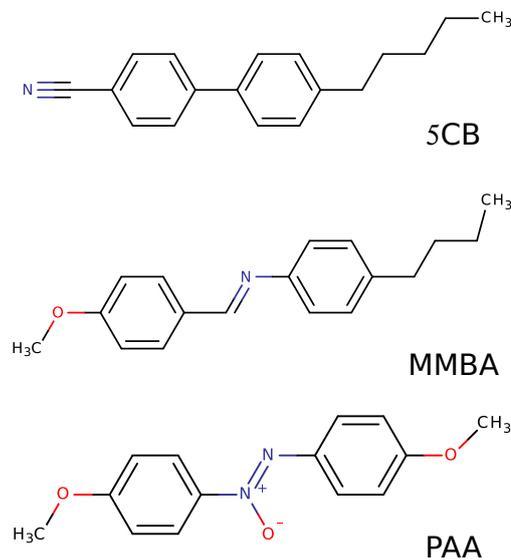


Figura 2.1: Strutture delle molecole mesogene di 4-pentil-4'cianobifenile (5CB), di N-(*p*-metossibenzilidene)-*p*-butilanilina (MMBA) e di *p*-azoanisolo (PAA).

- Fasi smettiche

Caratterizzate da stratificazione delle particelle, che si dispongono in piani sovrapposti dallo spessore confrontabile alle dimensioni di una singola unità (approssimativamente 20Å). L'ordine orientazionale e posizionale di queste fasi le porta ad essere

considerate quelle più vicine alle strutture cristalline: di conseguenza, nel caso di un materiale che possieda più di una fase liquido-cristallina (polimorfismo), la fase smettica si raggiungerà a temperature più basse rispetto a quella nematica.

Si possono distinguere diverse tipologie di cristalli liquidi smettici, a seconda dell'ordine assunto dalle particelle al loro interno, di seguito si riporteranno le più comuni:

- ※ *Smettica A*: in questa fase ricorrono piani xy di molecole ortogonali al loro direttore medio, identificabile con l'asse z . All'interno di ciascuno strato i baricentri delle molecole possono muoversi con un certo grado di libertà mentre invece risulta estremamente difficoltoso il passaggio da un piano all'altro. La viscosità di questi materiali è generalmente più elevata rispetto a quella della fase nematica mentre, essendo presente una simmetria rotazionale lungo gli assi x e y , le proprietà misurate in queste direzioni saranno equivalenti.
- ※ *Smettica C*: diversamente da quanto riscontrabile per la fase precedentemente descritta gli strati paralleli ai piani xy non sono ortogonali al direttore delle molecole: di conseguenza si può identificare un angolo θ tra la direzione del direttore e l'asse z perpendicolare agli strati. Venendo a meno l'equivalenza tra gli assi x e y il valore degli osservabili varia a seconda della direzione spaziale in cui si effettua la misura.
- ※ *Smettica B*: caratterizzata da un ordine esagonale (D_{6h}) tra i piani, con il direttore normale rispetto ad essi. Generalmente la fase smettica B si raggiunge a temperature inferiori sia di quelle a cui si ottiene la A che la C.

- *Fase colesterica*

In questo caso la direzione del direttore varia in maniera progressiva con la distanza, da cui risulta uno svolgimento elicoidale il cui passo è normalmente dell'ordine delle centinaia di angstrom; non è quindi presente un'ordine a lungo raggio posizionale ma soltanto orientazionale. Le importanti proprietà ottiche di questi materiali derivano proprio dall'interazione tra luce incidente e lunghezza del passo dell'elica che danno luogo a fenomeni diffusivi della radiazione. In particolare questi cristalli liquidi assumono colorazioni differenti al variare della temperatura, la quale provoca a sua volta la variazione del passo dell'elica e dunque la diffrazione della luce a lunghezze d'onda diverse.

In figura 2.2 si possono osservare alcune delle fasi descritte in precedenza: scorrendole progressivamente è possibile notare l'incremento complessivo di ordine nella cella, in cui compare dapprima una direzione preferenziale delle particelle (fase nematica) e successivamente una suddivisione di queste ultime in piani paralleli (fase smettica).

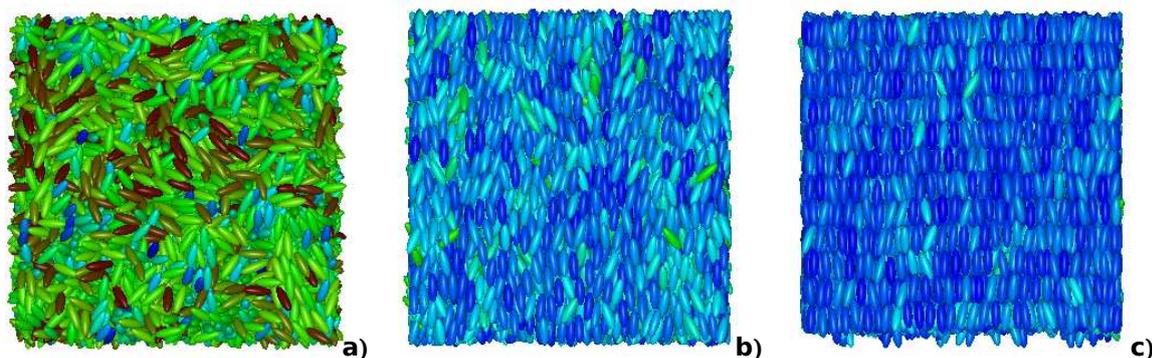


Figura 2.2: Confronto tra rappresentazioni di un campione costituito da particelle ellissoidali in fase isotropa a), nematica b) e smettica A c).

2.2 Ordine a lungo raggio

Come emerso nei paragrafi precedenti, le fasi liquido-cristalline sono caratterizzate da un certo grado di ordine orientazionale. Il vettore unitario che indica la direzione preferenziale di allineamento assunta dalle particelle viene definito *direttore* (\mathbf{n}); si utilizza questo vettore per definire la funzione di distribuzione orientazionale $f(\beta)$, con β l'angolo formato dal direttore con l'asse lungo della molecola.

In particolare $f(\beta) \sin \beta d\beta$ sarà proporzionale al numero di particelle aventi il loro asse lungo compreso entro l'angolo solido $\sin \beta d\beta$. Nel caso di un liquido isotropo, questa funzione assumerebbe un valore pressochè costante data la mancanza di ordine tra le molecole; se invece si prendesse ad esempio un cristallo, questa assumerebbe andamenti a picchi molto stretti e definiti a causa dell'alto livello di ordine. Date le caratteristiche intermedie delle fasi liquido-cristalline, questi andamenti non sarebbero altrettanto ben definiti. Da qui l'introduzione di un *parametro d'ordine* che definisca in modo numerico il grado di ordine orientazionale del sistema, con valori compresi tra 0, fase isotropa e 1, fase cristallina. Partendo dalla considerazione che al variare dell'orientazione delle molecole varia la proiezione del loro asse lungo il direttore, si utilizza una media di $\cos^2 \beta$ per la definizione di questo nuovo parametro; il quadrato del coseno diventa necessario dal momento che le estremità delle molecole non sono disposte univocamente verso l'alto o il basso, per cui la media dei coseni risulterebbe nulla.

Il parametro d'ordine $\langle P_2 \rangle$ viene quindi identificato con la media del secondo polinomio di Legendre, come da equazione 2.1.

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \beta \rangle - \frac{1}{2} \quad (2.1)$$

Una trattazione maggiormente rigorosa che permetta di giungere a definire questo parametro prende anzitutto in considerazione la probabilità $P(\omega)$ che la particella presenti una data orientazione ω rispetto al direttore \mathbf{n} che ne caratterizza la fase. Definiti come α, β, γ gli

angoli di Eulero, $P(\omega)$ dipenderà in generale da questi tre valori; nel caso di particelle a simmetria cilindrica, quali quelle coinvolte in questo progetto di tesi, invece dipenderà solo da α e β . Come accennato in sezione 2.1, alcune delle fasi liquido-cristalline presentano una simmetria centrale (ovverosia di 180°) lungo uno o entrambi gli assi normali a \mathbf{n} ; particelle calamitiche o sferiche soddisfano questo requisito, qualora non vi sia distinzione nelle distribuzione delle estremità:

$$P(\beta) = P(\pi - \beta) \quad (2.2)$$

Una via analitica con cui ricavare la distribuzione parte con l'espansione in una base quale quella costituita appunto dai polinomi di Legendre (2.3) per i quali vale, nel nostro caso, l'uguaglianza $\cos \beta = x$; l'ordine di queste funzioni, $P_L(\cos \beta)$, risulta pari o dispari nel caso in cui L lo sia rispettivamente.

$$P_1(x) = x \quad (2.3a)$$

$$P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2} \quad (2.3b)$$

$$P_3(x) = \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x \quad (2.3c)$$

$$P_4(x) = \frac{35}{8}x^4 - \frac{30}{8}x^2 + \frac{3}{8} \quad (2.3d)$$

$$P_5(x) = \frac{63}{8}x^5 - \frac{70}{8}x^3 + \frac{15}{8}x \quad (2.3e)$$

$$P_6(x) = \frac{231}{16}x^6 - \frac{315}{16}x^4 + \frac{105}{16}x^2 + \frac{5}{16} \quad (2.3f)$$

La simmetria centrale del sistema implica l'uguaglianza $\cos(\pi - \beta) = -\cos \beta$ che si ripercuote nell'espansione annullando tutti i termini con L dispari: permangono quindi solo i termini con L pari, dando origine all'espressione della distribuzione visionabile in 2.4; si ricorda che il $\langle P_2 \rangle$ che si vede richiamato in questa equazione coincide con quello precedentemente definito in 2.1.

$$P(\cos \beta) = \frac{1}{2} + \frac{5}{2} \langle P_2 \rangle P_2(\cos \beta) + \frac{9}{2} \langle P_4 \rangle P_4(\cos \beta) + \dots \quad (2.4)$$

Come accennato in precedenza, il parametro d'ordine $\langle P_2 \rangle$, varia tra 0, che corrisponde a una orientazione casuale delle molecole e 1, disposizione nella quale le particelle sono nella loro totalità allineate lungo il direttore: rappresenta quindi un utile parametro per stabilire l'ordine di un sistema, senza tuttavia indicare il verso assunto dalla particelle. Per distinguere molecole poste ad angoli β e $\pi - \beta$ è necessario invece ricorrere al parametro d'ordine $\langle P_4 \rangle$, che cambia di segno a seconda dell'uno e dell'altro completando l'informazione fornita dal primo parametro.

Sperimentalmente all'aumentare dell'ordine di un sistema si accentuano le anisotropie di

alcuni osservabili per cui è possibile correlare la misura di osservabili con la quantificazione del parametro d'ordine. Si consideri ad esempio la suscettività magnetica di un fluido liquido-cristallino: la componente M_α di quest'ultima lungo un asse α è definibile come in 2.5, con $\chi_{\alpha\beta}$ il tensore della suscettività magnetica per gli assi α e β , μ_0 la permeabilità magnetica del vuoto e H_β la componente del campo magnetico lungo β .

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} \mu_0 H_\beta \quad (2.5)$$

Il tensore $\chi_{\alpha\beta}$ può essere scomposto in una componente isotropa ed una anisotropa, come visionabile in 2.6, dove $\delta_{\alpha\beta}$ indica il tensore identità.

$$\chi_{\alpha\beta} = \left[\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \text{Tr}(\chi_{\alpha\beta}) \delta_{\alpha\beta} \right] + \frac{1}{3} \text{Tr}(\chi_{\alpha\beta}) \delta_{\alpha\beta} \quad (2.6)$$

Le molecole liquido-cristalline sono tipicamente diamagnetiche a causa della distribuzione elettronica associata agli anelli aromatici solitamente presenti nelle loro strutture; nel caso sia presente una simmetria di rotazione attorno ad un loro asse, per questi composti è valida la relazione di proporzionalità diretta tra $\langle P_2 \rangle$ e la componente anisotropa descritta in 2.6:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{\Delta\chi} \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \text{Tr}(\chi_{\alpha\beta}) \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (2.7)$$

dove $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ rappresenta la differenza tra i valori delle suscettività magnetiche misurate ponendo il campo in direzione rispettivamente parallela e ortogonale al direttore del fluido in considerazione.

Le misure di suscettività magnetica non sono le uniche vie percorribili per la misura del secondo parametro d'ordine: NMR, misure della suscettività dielettrica e raggi X sono altre tecniche che permettono di quantificare questa grandezza.

Capitolo 3

La Dinamica Molecolare

Teorizzato al termine degli anni '50 da Alder e Wainwright e sviluppatosi negli anni successivi grazie al contributo di Rahman e Stillinger, i quali ne condussero anche le prime simulazioni, il metodo di Dinamica Molecolare (MD) rappresenta ad oggi un'utile via per la previsione di proprietà macroscopiche a partire da quelle microscopiche quali interazioni interparticella e molecolari. In particolare, alla base delle simulazioni di dinamica molecolare vi è l'intenzione di calcolare le proprietà del sistema oggetto di studio applicando le leggi della dinamica classica: per questo motivo si può definire come un metodo *deterministico* ovvero un metodo in cui le traiettorie delle particelle si possono ricavare direttamente integrando nel tempo le equazioni del moto di Newton per ognuna di esse; quest'approccio risulta efficace entro i limiti in cui non si debba tenere conto degli effetti relativistici tipici per esempio di atomi o molecole molto leggeri. La componente statistica del metodo consiste invece nel calcolo delle proprietà del sistema come media di quelle delle singole particelle.

Analogamente ad un esperimento reale, il primo step di una simulazione di dinamica molecolare è rappresentato dalla preparazione del campione su cui effettuare la prova: si definisce il modello rappresentante il sistema che si vuole studiare, assegnando posizioni e velocità alle singole particelle le quali interagiranno tra loro tramite un potenziale opportunamente scelto e si equilibra il sistema, ovvero si risolvono le equazioni del moto attendendo che le oscillazioni nel tempo delle sue proprietà si stabilizzino attorno ad un valore medio; in questo modo ci si sarà assicurati che il campione su cui si andrà a lavorare rappresenti un sistema all'equilibrio. Successivamente a questa prima fase si potrà condurre l'esperimento vero e proprio, ricavando l'andamento nel tempo degli osservabili che si vuole monitorare. A seguire verranno presentati in modo più dettagliato singoli passaggi caratterizzanti le simulazioni [76, 77], schematizzati in figura 3.1.

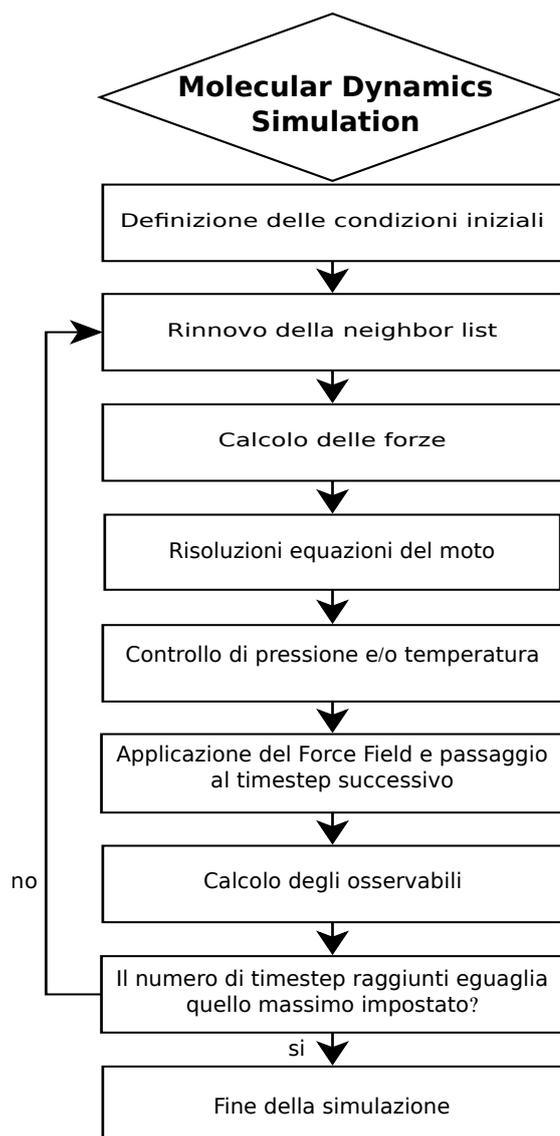


Figura 3.1: Diagramma di flusso di una tipica simulazione di dinamica molecolare.

3.1 Preparazione del campione

Il primo passo per condurre un esperimento di dinamica molecolare è rappresentato dalla creazione di una configurazione di partenza del sistema, ovvero dall'assegnazione, per ogni particella, di un set di posizioni e velocità iniziali. Tipicamente le particelle vengono distribuite su di un reticolo in modo tale da imitare il più possibile la conformazione del campione reale ad una certa temperatura, come illustrato nella sezione 3.1.1. Allo scopo di riprodurre le proprietà di bulk del campione, rendendo così trascurabili gli effetti superficiali, si possono imporre alla cella di simulazione delle precise condizioni al contorno periodiche: il paragrafo 3.1.2 tratta in specifico di questo argomento. Le velocità iniziali possono essere scelte nulle oppure possono essere prelevate da una distribuzione ad una data temperatura, nel paragrafo 3.1.3. Una volta 'creato' un primo campione diventa nec-

essario effettuare un'equilibratura, ovvero un periodo nel quale risolvere le equazioni del moto fino a che le proprietà del campione non si stabilizzino e al termine del quale poter ottenere un sistema stabile su cui poter effettuare le successive simulazioni: le proprietà del sistema non devono infatti dipendere dalle configurazioni iniziali del campione; la sezione 3.1.4 tratta di questo argomento.

3.1.1 La configurazione iniziale

Per quanto possa rappresentare una soluzione apparentemente corretta, un'assegnazione casuale delle posizioni iniziali delle particelle non rappresenta una via del tutto corretta per la creazione di una valida configurazione iniziale: trattando infatti oggetti a più di una dimensione sorgerebbe il problema di una sovrapposizione delle particelle, non accettabile per esempio nel caso di sistemi hard-core. Diventa dunque più semplice partire da un reticolo, solitamente a facce centrate (fcc), in cui la distanza tra le particelle viene scelta in base alla densità del materiale da simulare, per poi aumentare la temperatura con una prima simulazione fino a raggiungere la fase isotropa. Da questa condizione, raffreddando, si potranno ottenere le configurazioni di partenza del sistema.

3.1.2 Condizioni al contorno

Se lo scopo delle simulazioni che si vogliono condurre è quello di studiare le caratteristiche macroscopiche o di bulk di un materiale, può essere utile imporre ai contorni della cella condizioni periodiche (PCB, *Periodic Boundary Condition*) che simulino la presenza di un reticolo infinito di celle attorno ad essa. Bisogna infatti tenere presente che per quanto possa essere elevato il numero di particelle considerate nella cella di simulazione, esso non sarà mai comparabile a quello presente in un campione reale, generalmente in misura di moli. Di conseguenza le proprietà ricavabili da simulazioni condotte su una singola cella isolata non possono essere considerate attendibili, perchè condizionate pesantemente da effetti superficiali dovuti al fatto che le particelle subiscono forze differenti a seconda che si trovino circondate da altre o che invece si trovino esposte sulla superficie; se si considera l'esempio di una cella cubica in tre dimensioni senza che le siano state applicate condizioni al contorno, il numero di particelle esposte alla superficie sarebbe proporzionale a $N^{-\frac{2}{3}}$, valore troppo elevato se si considerano simulazioni che coinvolgono sistemi composti da un numero di elementi (N) dell'ordine delle migliaia. Una soluzione efficace a questo problema si ottiene quindi affiancando al campione infinite repliche di se stesso in tutte le direzioni. In questo modo si crea un reticolo di cui la cella originaria diventa la primitiva e in cui le repliche delle particelle si muovono con lo stesso moto delle originali, come è possibile osservare in figura 3.2; quando quindi una particella esce dalla cella di simulazione, una sua replica entra dall'angolo opposto della stessa cella.

Si ottengono così due effetti distinti: da un lato si evitano gli effetti superficiali e dall'altro

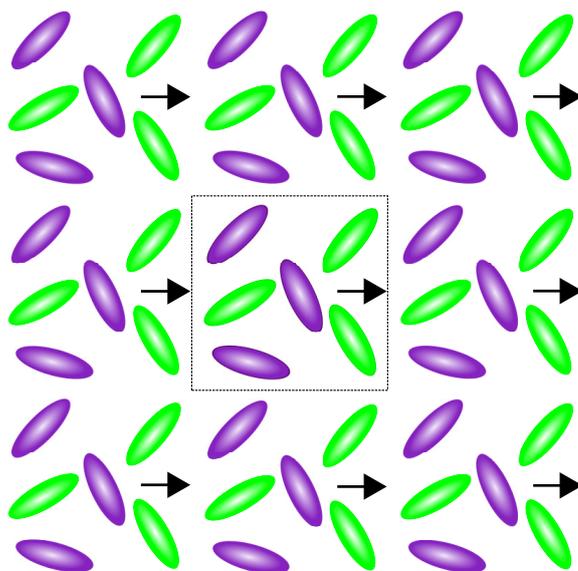


Figura 3.2: Schema di condizioni al contorno periodiche in due dimensioni

si mantiene costante sia la densità della cella primitiva sia quella dell'intero sistema. Le principali problematiche insite nell'applicazione delle PCB risiedono nell'intrinseca periodicità del reticolo che si forma: un esempio può essere rappresentato dal caso in cui si assumano potenziali agenti ad un raggio maggiore della lunghezza del lato della cella di simulazione e dunque tali per cui una particella possa risentire della presenza della sua replica; s'incorre così nel rischio di ricavare proprietà non corrette dovute alla presenza di una simmetria fittizia e non necessariamente riscontrabile in un campione reale. Una seconda limitazione risiede nell'osservazione di come l'applicazione delle PCB infici la propagazione di onde con una lunghezza d'onda maggiore della lunghezza della cella, smorzandole: tra le altre, transizioni di fase che non rispettino questa limitazione non possono essere modellate correttamente. Si ritiene inoltre opportuno specificare che nonostante l'intrinseca semplicità della geometria cubica renda questa tipologia di box più comune rispetto alle altre, la cella può essere assunta anche di altre geometrie, purchè appartenga ai poliedri che riempiano completamente lo spazio.

3.1.3 Le velocità iniziali

Come nel caso delle posizioni iniziali, anche le velocità di ogni singola particella del sistema devono essere specificate all'inizio di ogni simulazione. Per preparare quindi un nuovo campione si possono scegliere velocità casuali, in accordo con la temperatura, da una distribuzione uniforme di Maxwell-Boltzmann, compresa tra un massimo ed un minimo stabiliti oppure da una distribuzione Gaussiana.

3.1.4 Equilibrazioni

Analogamente ad un esperimento classico, perturbare e compiere misure su di un campione di per sé non in equilibrio rappresenterebbe un errore, non fornendo alcun risultato riproducibile o significativo. Per questo, prima di effettuare un esperimento virtuale, è necessario far correre una simulazione fino a che le fluttuazioni nel tempo di osservabili caratteristici del sistema non si siano stabilizzate attorno a dei valori medi e che non si sia persa ogni 'memoria' della struttura di partenza. Solo al termine di questo periodo si ottengono i set di posizioni, orientazioni e velocità utili ad effettuare l'esperimento vero e proprio.

3.2 I potenziali

Sperimentalmente tra le particelle che costituiscono un campione sussistono forze sia di tipo attrattivo sia di tipo repulsivo, che nelle simulazioni vengono rese adottando potenziali di coppia interparticella. Tra i diversi modelli di potenziale utilizzati, il potenziale Lennard-Jones (U_{LJ}) risulta particolarmente adatto a rappresentare i fluidi isotropi mentre quello Gay-Berne (U_{GB}) si presta alla simulazione di fluidi anisotropi; nei paragrafi successivi (3.2.1 3.2.2) si presentano più in dettaglio i modelli citati.

3.2.1 Il potenziale Lennard-Jones

Utile a rappresentare la forza interagente tra due particelle sferiche apolari, questo modello di potenziale varia in funzione della distanza (r) tra le due particelle risultando attrattivo a lungo raggio e repulsivo a breve raggio. Data la sua espressione generale (3.1):

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

dove ε rappresenta la profondità della buca del potenziale, il cui minimo viene raggiunto per $r_e = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$, con σ il diametro della sfera. Nei termini successivi si può distinguere il contributo delle forze repulsive che si instaurano tra i nuclei a breve raggio, inversamente proporzionali alla dodicesima potenza di r ; il termine attrattivo, inversamente proporzionale alla sesta potenza di r , è imputabile all'effetto delle forze di dispersione di London che si generano tra dipoli istantanei e indotti. In figura si rappresenta l'andamento di questo potenziale in funzione della distanza:

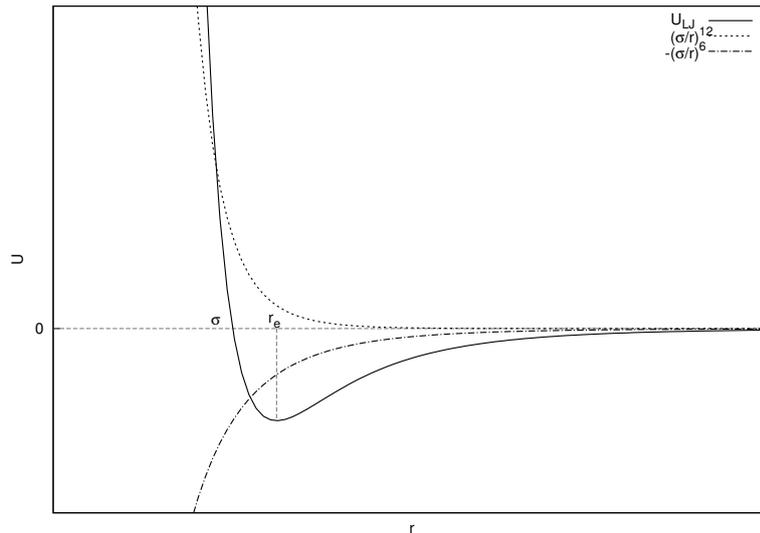


Figura 3.3: Confronto tra l'andamento del potenziale di coppia Lennard Jones (U_{LJ}) e i due termini, attrattivi ($(\sigma/r)^6$) e repulsivi ($-(\sigma/r)^{12}$) che lo compongono, in funzione della distanza (r).

3.2.2 Il potenziale Gay Berne

Il potenziale di coppia Gay-Berne (U_{GB}) consiste in una versione anisotropa e shiftata del potenziale Lennard-Jones 3.2.1 e risulta quindi utile a descrivere le interazioni tra particelle non sferiche. Si è mostrato [34, 35, 36, 38, 37] che simulazioni al computer possono dunque avvalersi di questo potenziale per la rappresentazione di fasi liquido-cristalline. In equazione 3.2 si presenta l'espressione analitica del potenziale Gay-Berne uniassiale per due particelle i e j :

$$U^{GB} \equiv U^{GB}(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij}) = 4\epsilon_0 \epsilon(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij}) \left\{ \left[\frac{\sigma_s}{r_{ij} - \sigma(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij}) + \sigma_s} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma_s}{r_{ij} - \sigma(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij}) + \sigma_s} \right]^6 \right\} \quad (3.2)$$

Dove i vari contributi e la notazione sono descritti nella tabella sottostante (3.1).

Tabella 3.1: Relazione tra parametri impiegati per esprimere il potenziale Gay-Berne e il loro significato fisico corrispondente.

parametro utilizzato	significato fisico corrispondente
$\hat{\omega}_i$	versore orientazione dell' i -esima particella
$\hat{\omega}_j$	versore orientazione dell' j -esima particella
r_{ij}	distanza tra i centri di massa delle particelle i, j
$\epsilon(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij})$	funzione dell'energia di interazione anisotropa
σ_s	larghezza molecolare
$\sigma(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij})$	funzione della distanza di contatto

Risulta opportuno esplicitare la relazione sia della funzione dell'energia di interazione anisotropa (ε) sia della funzione di contatto (σ) rispetto ai parametri di anisotropia rispettivamente di forma (χ) e della buca di potenziale (χ') [34, 35] :

$$\varepsilon(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij}) = [\varepsilon_1(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij})]^\mu [\varepsilon_2(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j)]^\nu \quad (3.3)$$

dove

$$\varepsilon_1(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij}) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left[\frac{(\hat{\omega}_i r_{ij} + \hat{\omega}_j r_{ij})^2}{1 + \chi'(\hat{\omega}_i \hat{\omega}_j)} + \frac{(\hat{\omega}_i r_{ij} - \hat{\omega}_j r_{ij})^2}{1 - \chi'(\hat{\omega}_i \hat{\omega}_j)} \right] \quad (3.4)$$

e

$$\varepsilon_2(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j) = [1 - \chi^2(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

con

$$\chi' = \frac{(k')^{\frac{1}{\mu}} - 1}{(k')^{\frac{1}{\mu}} + 1} \quad k' = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_e} \quad (3.6)$$

I termini ε_s e ε_e corrispondono ai minimi di potenziale per le configurazioni *side-by-side* ed *end-to-end* delle particelle, di cui si può vedere una schematica rappresentazione in figura 3.4. Per quanto riguarda la funzione della distanza di contatto troviamo invece le seguenti relazioni:

$$\sigma((\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j, r_{ij})) = \sigma_s \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[\frac{(\hat{\omega}_i r_{ij} + \hat{\omega}_j r_{ij})^2}{1 + \chi(\hat{\omega}_i \hat{\omega}_j)} + \frac{(\hat{\omega}_i r_{ij} - \hat{\omega}_j r_{ij})^2}{1 - \chi(\hat{\omega}_i \hat{\omega}_j)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

dove

$$\chi = \frac{k^2 - 1}{k^2 + 1} \quad k = \frac{\sigma_e}{\sigma_s} \quad (3.8)$$

Come accennato anche in tabella 3.1, σ_s corrisponde alla larghezza dell'ellissoide in quanto rappresenta la distanza alla quale il potenziale Gay-Berne si annulla per molecole in configurazione *side-by-side*; analogamente con il parametro σ_e si indica la lunghezza dell'ellissoide ovvero la distanza per la quale si annulla il potenziale quando si adotta una configurazione *end-to-end* delle particelle.

Al fine di poter meglio visualizzare la forma del potenziale, in figura 3.4 se ne fornisce una schematica rappresentazione per alcune delle conformazioni che gli ellissoidi possono assumere.

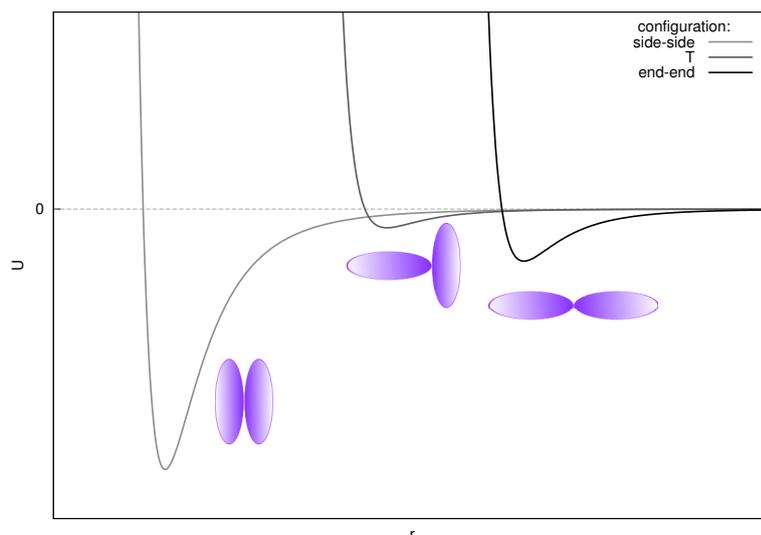


Figura 3.4: Andamento del potenziale di Gay-Berne in funzione della distanza per particelle anisotrope per le configurazioni side-by-side, T ed end-to-end.

3.3 Insiemi statistici

3.3.1 Insiemi statistici

Si presentano gli insiemi statistici adottati solitamente per condurre le simulazioni al calcolatore.

- *Insieme Canonico (NVT)*: in questo insieme il numero delle particelle (N), il volume (V) e la temperatura (T) del sistema vengono mantenuti costanti durante tutto l'arco della simulazione; mentre i primi due parametri vengono fissati direttamente all'inizio della prova, la temperatura viene invece controllata con l'ausilio di un termostato. I termostati maggiormente utilizzati sono il termostato di Berendsen (di cui si fornisce una più dettagliata descrizione nella sezione 3.3.2), quello di Nosé-Hoover particolarmente adatto per sistemi in equilibrio, il metodo del *velocity rescaling* che interviene scalando direttamente l'energia cinetica, e la dinamica di Langevin che controlla la temperatura attraverso un termine di attrito. Adottando l'insieme canonico si simula un sistema in grado di scambiare energia con l'ambiente, sperimentalmente assimilabile ad campione immerso in un bagno termico.
- *Insieme Microcanonico (NVE)*: corrisponde ad un sistema in cui si conservano il numero di particelle (N), il volume (V) e l'energia totale (E), sperimentalmente equivalente ad un sistema adiabatico. Durante una simulazione di dinamica molecolare l'energia potenziale varia in funzione della traiettoria delle particelle ovvero dalle

posizione reciproche che queste ultime assumono nel tempo, la somma tuttavia di energia cinetica e potenziale ossia l'energia totale, rimane costante.

- *Insieme Isobaro-Isoterma (NPT)*: si mantengono costanti numero di particelle (N), pressione (P) e temperatura (T) avvalendosi di un termostato e di un barostato, di cui si presenta un esempio in sezione 3.3.2. Applicando al sistema queste condizioni termodinamiche si permette alle particelle di riarrangiarsi nello spazio senza vincoli che andrebbero ad alterare i valori delle interazioni interparticellari, lasciandole quindi libere di modificare il volume della cella dell'esperimento.

3.3.2 Il termostato e il barostato di Berendsen

- *Il termostato di Berendsen*: il termostato [78] simula la presenza di un bagno termico per mantenere il campione ad una temperatura ($T(t)$) oscillante nel tempo attorno al valore di riferimento (T_0) con un'ampiezza e una frequenza opportunamente settabili.

In 3.9 si riporta l'equazione generale del termostato, dove τ rappresenta il tempo efficace di termalizzazione.

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{bath} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (3.9)$$

Esprimendo in termini finiti l'equazione precedente si ottiene la relazione 3.10

$$\Delta T = \frac{\Delta t}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (3.10)$$

Il termostato di Berendsen agisce modificando le velocità delle particelle in modo tale che la loro temperatura si avvicini al valore target specificato; per essere più verosimile questo riscaldamento viene condotto entro un certo intervallo di tempo, per cui ad ogni istante la temperatura $T'(t)$, ottenuta riscaldando le velocità del campione, non coinciderà esattamente con la temperatura (T_0) di riferimento.

Sempre in riferimento all'equazione 3.10, si noti quindi che per $\tau = \Delta t$ si ottiene il metodo di termalizzazione del *velocity rescaling*, mentre per $\tau = \infty$ si ha invece l'insieme microcanonico (NVE).

$$T'(t) = \lambda T(t) \quad (3.11)$$

La relazione 3.11 mette in luce il rapporto lineare tra $T'(t)$ e $T(t)$ a meno di una costante λ , il cui significato viene chiarito nelle equazioni a seguire 3.12 3.13 .

$$\Delta T = T'(t) - T(t) = (\lambda - 1)T(t) = \frac{\Delta t}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (3.12)$$

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Essendo la temperatura qui considerata quella cinetica T_{kin} direttamente riconducibile all'energia cinetica delle particelle, secondo la relazione 3.14

$$T(t) = T_{kin} = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (3.14)$$

dove $p_i = m_i v_i$, diventa possibile esprimere l'equazione 3.11 come

$$\frac{1}{2} \sum m_i v_i'^2 = \frac{1}{2} \lambda \sum m_i v_i^2 \quad (3.15)$$

Da cui deriva

$$v_i'^2 = \lambda v_i^2 \quad (3.16)$$

Nel lavoro di tesi si sono introdotte modifiche al termostato per permettere il controllo della temperature anche in condizioni di non equilibrio: per i dettagli in merito si faccia riferimento alla sezione 4.4.

- *Il barostato di Berendsen*: questo barostato è stato ottenuto modificando il termostato descritto al punto precedente, in modo tale da ottenere la relazione:

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)_{bath} = \frac{1}{\tau_p} (P_0 - P(t)) \quad (3.17)$$

dove τ_p rappresenta nuovamente il termine di frizione, questa volta però riferito al bagno di pressione.

3.4 Calcolo delle forze agenti sulle particelle

Una volta note configurazioni e posizioni, diventa necessario calcolare la forza a cui ogni particella è soggetta ad ogni time step: è questa la parte della simulazione che risulta più onerosa a livello di tempo di calcolo richiesto. Al fine di rendere più veloce questo passaggio si definisce una distanza oltre cui le interazioni con le particelle vicine non viene calcolata, detta *raggio di cutoff*: una spiegazione maggiormente approfondita viene fornita al paragrafo 3.4.1. Esistono modi più o meno drastici di troncatura il potenziale di coppia giunti alla distanza di cutoff: se ne fornisce una breve presentazione nella sezione 3.4.2. La forza agente sulla singola particella viene calcolata come opposto della derivata del potenziale associato ad essa, come illustrato al paragrafo 3.4.3.

3.4.1 Raggio di *cutoff*

Prima di calcolare l'influenza di una particella j su di una particella i , è necessario capire se l'eventuale contributo di tale interazione possa effettivamente risultare significativo; ciò si deve principalmente a due ragioni: innanzitutto il numero di particelle del sistema, una volta applicate le PCB (sezione 3.1.2), risulta infinito e in secondo luogo calcolare contributi poco significativi alla forza agente sulla particella costituirebbe uno spreco dal punto di vista del tempo di calcolo. Nel caso in cui il potenziale adottato sia a breve raggio per esempio, significa che l'energia potenziale di i risentirà per la quasi totalità della presenza delle particelle ad essa più vicine: considerare quindi il contributo di elementi molto distanti da essa non inciderebbe significativamente sul risultato. Per queste ragioni si adotta un valore limite di distanza al di fuori del quale non viene valutato il contributo delle altre particelle: questo raggio viene indicato come raggio di *cutoff* (r_c). Risulta evidente che all'aumentare del raggio aumenta la precisione del risultato ma anche il tempo di calcolo richiesto. Una volta calcolato il vettore distanza r_{ij} tra le due particelle lo si paragona ad r_c : nel caso in cui sia $r_{ij} \geq r_c$ si passerà a considerare la particella j successiva, senza calcolare alcun contributo al calcolo dell'energia potenziale e, di riflesso, della forza. Si noti che nel caso in cui si scelga $r_c \leq \frac{L}{2}$ con L la lunghezza della cella primitiva, verranno coinvolte nel calcolo delle interazioni solo le particelle prime vicine a quella considerata.

3.4.2 Troncamento del potenziale

Il modello più semplice a cui si può ricorrere per 'spegnere' il potenziale di coppia U_{ij} in funzione della distanza dalla particella di cui si vuole calcolare la forza, è quello per cui lo si considera nullo a distanze maggiori o uguali a r_c , come descritto in 3.18:

$$U_{ij} = \begin{cases} U_{ij}(r) & \forall r \leq r_c \\ 0 & \forall r > r_c \end{cases} \quad (3.18)$$

Pur essendo, per la sua semplicità, facilmente comprensibile e implementabile in un programma, questo modello può portare ad un'approssimazione non molto corretta del potenziale adottato. Tra i troncamenti alternativi il più frequentemente adottato per simulazioni di dinamica molecolare è rappresentato dal modello *truncated and shifted* che evita discontinuità nella variazione del potenziale con la distanza in corrispondenza del raggio di cutoff secondo le equazioni 3.19

$$U_{ij} = \begin{cases} U_{ij}(r) - U_{ij}(r_c) & \forall r \leq r_c \\ 0 & \forall r > r_c \end{cases} \quad (3.19)$$

3.4.3 Calcolo della forza

Considerando una particella i del sistema, essa risentirà di una forza complessiva data dai singoli contributi dovuti alle molecole presenti nel suo intorno. Come già specificato in precedenza, le simulazioni di dinamica molecolare si fondano sulla fisica Newtoniana, per cui la forza agente sull'elemento i (F_i) si calcolerà come in equazione 3.20

$$F_i = -\nabla U_i = m_i a_i \quad (3.20)$$

Dunque una volta imposto al sistema di calcolare le distanze tra le varie particelle e escludere dal calcolo delle forze quelle a distanze superiori al *cutoff* (si vedano i paragrafi precedenti 3.4.1 3.4.2 per dettagli in merito) si può passare al calcolo, secondo le equazioni descritte in equazione 3.20 della forza agente tra le particelle ed il contributo all'energia potenziale complessiva.

3.5 Integrazione delle equazioni del moto

L'intento di una simulazione di dinamica molecolare è quello di ricavare le traiettorie delle particelle di cui è composto il campione risolvendo le equazioni di Newton nel tempo. Per poter implementare questo calcolo in un algoritmo si può discretizzare il tempo nel quale avviene la simulazione, in modo da poter integrare le equazioni su degli intervalli finiti: questi intervalli prendono il nome di *timestep* (Δt) e i metodi che si basano su questa strategia di calcolo sono detti *metodi alle differenze finite*.

3.5.1 Algoritmi Verlet e Velocity Verlet

Il più utilizzato metodo di integrazione delle equazioni del moto di Newton è rappresentato dall'algoritmo di Verlet. È possibile derivare questo algoritmo tenendo conto della reversibilità nel tempo delle equazioni di Newton e delle espansioni in serie di Taylor delle posizioni (\mathbf{r}) rispetto a quest'ultimo (3.21a 3.21b)

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}(t) \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.21a)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t) \Delta t^2 - \frac{1}{6} \mathbf{b}(t) \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.21b)$$

dove il termine \mathbf{v} rappresenta la velocità, \mathbf{a} l'accelerazione mentre \mathbf{b} la derivata terza rispetto al tempo delle posizioni; con $O(\Delta t^4)$ s'intende invece la somma dei contributi dei restanti termini delle espansioni. La somma delle equazioni 3.21 fornisce la forma base dell'algoritmo di Verlet 3.22

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t) \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.22)$$

dove la forza è in relazione con l'accelerazione tramite l'equazione 3.23.

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla U(\mathbf{r}(t)) \quad (3.23)$$

Si può notare come questa forma dell'algoritmo non espliciti direttamente la velocità, ricavabile dalla relazione 3.24.

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (3.24)$$

L'energia cinetica (E_{kin}), calcolata nella sua forma classica come $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$ rappresenta un osservabile di controllo utile ad accertarsi che la simulazione si stia svolgendo correttamente ovvero serve a verificare, attraverso la relazione $E_{tot} = E_{kin} + E_{pot}$, che l'energia totale del sistema si conservi nel tempo; tra le soluzioni che permettono di superare questo problema si cita l'algoritmo *Velocity Verlet*, sviluppatosi dall'originale algoritmo di Verlet e che permette di calcolare direttamente la velocità, secondo gli step descritti in 3.25.

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (3.25a)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \quad (3.25b)$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla U(\mathbf{r}(t + \Delta t)) \quad (3.25c)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (3.25d)$$

Il programma utilizzato per le simulazioni, brevemente descritto in 3.7, applica proprio quest'ultimo algoritmo di integrazione; l'ordine con il quale esso svolge le integrazioni diventa basilare nel momento in cui si devono apportare modifiche al codice, come descritto in dettaglio al paragrafo 4.4.4.

3.5.2 Altri algoritmi

Sebbene gli algoritmi sopracitati siano i più comuni per la loro robustezza, non sono comunque gli unici implementabili. A questo proposito si ricorda la classe degli algoritmi *predictor-corrector* i quali giungono al risultato attraverso un'approssimazione che viene successivamente rielaborata. In particolare con l'equazione 3.26 si ottiene un'approssimazione delle posizioni, da cui si ricava il valore dell'accelerazione utilizzando la relazione 3.27.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t\mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2\mathbf{a}(t) \quad (3.26)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t[\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)] \quad (3.27)$$

Con l'equazione 3.28 si ottengono posizioni meglio approssimate e, iterando la risoluzione degli ultimi due passaggi, si migliora progressivamente la stima sugli osservabili.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{1}{2}\Delta t [\mathbf{v}(t + \Delta t) + \mathbf{v}(t)] \quad (3.28)$$

3.5.3 Errori

Come specificato nei paragrafi precedenti, la risoluzione delle equazioni del moto avviene discretizzando la variabile temporale in unità finite di uguale lunghezza dette *timestep* (Δt), da cui il nome *metodi delle differenze finite* per gli algoritmi che prevedono questo tipo di risoluzione. Gli errori che derivano dalle diverse approssimazioni introdotte durante la simulazione si possono riunire in due principali categorie:

- *Errori di troncamento*: nascono qualora si utilizzino dei metodi approssimati anzichè esatti per risolvere una qualche funzione matematica. Se si considera per esempio lo sviluppo di una generica funzione $f(x_{i+1})$ in serie di Taylor 3.29, si può notare come compaia il termine di resto R_n che rappresenta l'errore di troncamento quando si tronca la serie all'ordine n -esimo. Si ricorda che normalmente R_n viene espresso anche come $O(x_{i+1} - x_i)^{n+1}$, notazione che mette in evidenza come il valore di questo sia proporzionale al passo $(x_{i+1} - x_i)$ elevato alla potenza di $n + 1$.

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) + \frac{f''(x_i)}{2!}(x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{f'''(x_i)}{3!}(x_{i+1} - x_i)^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_{i+1})}{n!}(x_{i+1} - x_i)^n + R_n \quad (3.29)$$

Siccome tutti gli algoritmi utilizzano metodi numerici e dunque approssimati per il calcolo delle quantità, si può considerare questo tipo di errore come connaturato alla risoluzione di sistemi tramite calcolatore.

- *Errori di arrotondamento*: I calcolatori possono lavorare solo con un numero preciso di decimali, per cui diventa necessario un arrotondamento durante l'elaborazione dei dati, che rappresenta di per se stesso un errore. Un algoritmo è tanto più stabile quanto in grado di evitare l'amplificazione dell'errore nelle varie operazioni cui un dato è sottoposto.

La scelta del timestep influenza entrambi questi tipi di errori. L'algoritmo di Verlet per esempio introduce un errore di troncamento dell'ordine di Δt^4 nella determinazione delle posizioni (equazione 3.22) e dell'ordine di Δt^2 nel ricavare le velocità (equazione 3.24) mentre l'errore di arrotondamento rimane proporzionale a Δt . Da queste considerazioni risulta dunque evidente che la scelta di un timestep sufficientemente ridotto porta ad una

maggiore accuratezza sulla stima dei dati a spese tuttavia del tempo di calcolo richiesto dal calcolatore stesso per condurre la simulazione: diventa quindi necessario cercare un compromesso al fine di ottimizzare entrambi questi aspetti.

3.6 Misura di osservabili

Condurre esperimenti di dinamica molecolare permette di ottenere informazioni sul sistema studiato in funzione del tempo. Questi osservabili, ricavabili per ogni particella ad ogni singolo timestep vengono mediati su tutto il campione per ricavare il valore globale delle proprietà indagate al procedere della simulazione: è questo lo stadio in cui si evidenzia maggiormente il ruolo della statistica in questo tipo di simulazioni. Al paragrafo 3.6.1 si fornisce una breve descrizione delle caratteristiche che un osservabile deve presentare per poter essere calcolato in una simulazione di dinamica molecolare mentre nella sezione 3.6.2 si presenta una trattazione degli errori che emergono dalla trattazione statistica dei dati.

3.6.1 Espressione degli osservabili in funzione della velocità

Gli osservabili in una simulazione di dinamica molecolare vengono solitamente espressi come medie su tutte le particelle che compongono il campione in funzione del tempo. Per poter calcolare una qualsiasi proprietà termodinamica del sistema oggetto di studio si deve tenere presente che essa deve essere espressa in primo luogo in funzione delle coordinate e dei momenti delle particelle che compongono il campione. Proprietà comunemente calcolate sono per esempio l'energia cinetica del sistema o la temperatura, si cui si forniranno più approfondite descrizioni nei capitoli a seguire.

3.6.2 Errori associati alla misura degli osservabili

Il valore medio di un generico osservabile A_τ rispetto ad un certo periodo di tempo finito τ di una simulazione della durata totale t_{tot} si può esprimere come da equazione 3.30:

$$A_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt \quad (3.30)$$

mentre la varianza σ associata ad esso sarà fornita dall'equazione 3.31.

$$\sigma^2(A) = \langle A_\tau^2 \rangle - \langle A_\tau \rangle^2 \quad (3.31)$$

Se il processo stocastico, come nel caso delle simulazioni di dinamica molecolare, si può considerare ergodico, allora deve valere la considerazione per la quale $A_\tau \rightarrow \langle A \rangle$ per $\tau \rightarrow \infty$, con $\langle A \rangle$ la media d'insieme dell'osservabile considerato; si evince dunque che l'aumentare

della durata della simulazione aumenta l'accuratezza della stima sugli osservabili considerati, almeno per quanto concerne proprietà di equilibrio.

Il valore dell'osservabile ad un determinato istante della simulazione risulta essere una media rispetto ai valori assunti dai singoli elementi (i) che costituiscono la popolazione (N) del campione: si potrà quindi esprimere l'osservabile come da equazione 3.32.

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N \langle a_i \rangle = N \langle a_i \rangle \quad (3.32)$$

A partire da quest'ultima osservazione si può ricavare come la relazione tra errore statistico sulla stima di una proprietà e popolazione del campione sia di proporzionalità inversa a \sqrt{N} . Si precisa che questa considerazione non vale per proprietà collettive, per le quali un aumento del numero degli elementi del campione non porta necessariamente ad un aumento dell'accuratezza della misura.

3.7 LAMMPS - Un simulatore di Dinamica Molecolare

Acronimo di *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*, LAMMPS [79] è un programma aggiornato e distribuito dai Laboratori Nazionali Sandia in grado di condurre simulazioni di dinamica molecolare per sistemi costituiti da un numero di particelle che può arrivare fino all'ordine del milione di unità. Trattandosi di un codice open-source compilato in C++, gli utilizzatori possono modificarlo adattandolo al proprio sistema in modo da rappresentarlo più fedelmente. La struttura del codice prevede, utilizzando la libreria MPI, la possibilità di far girare una simulazione in parallelo su più processori (CPU o GPU), in modo tale da ridurre i tempi dell'esperimento: in questa modalità LAMMPS divide in subunità la cella del campione e ne assegna una a ciascun processore; si tiene conto delle particelle che si trovano ai margini di questi domini salvandone le informazioni e comunicandole agli altri processori. Adottando force-fields e condizioni al contorno *ad hoc* è possibile rappresentare un'ampia varietà di sistemi, da quelli atomistici a quelli mesogeni oltre che allo stato solido, polimerici, biologici.

Capitolo 4

Il modello sviluppato

Al fine di studiare un sistema costituito da particelle attive disperse in una matrice liquido-cristallina inerte, si è sviluppato un modello di dinamica molecolare composto da ellissoidi di tipo Gay Berne (4.1), in una cella cubica a cui sono state applicate condizioni al contorno periodiche (4.2). La caratteristica distintiva delle unità attive rispetto a quelle del substrato inerte è la presenza di un motore molecolare, agente lungo l'asse lungo della particella con intensità e verso discussi in dettaglio al paragrafo (4.3). Si sono quindi condotte le simulazioni al computer utilizzando il programma LAMMPS, adottando le condizioni termodinamiche riportate in sezione (4.4), insieme alla descrizione delle modifiche apportate ai tradizionali metodi di termostatazione del campione.

4.1 Il campione

Il campione su cui si sono condotte le prove risulta composto da circa 9731 ellissoidi di tipo Gay Berne, parte dei quali, selezionati in modo casuale, resi attivi applicando loro una forza addizionale dalle caratteristiche descritte al paragrafo 4.3. Nella tabella sottostante (4.1) si riassumono i valori adottati per ciascun parametro del potenziale, ricordando che tutte le quantità presenti in questa tesi sono espresse in unità ridotte (*). In appendice A si possono scorrere le unità di misura adottate per esprimere le grandezze utilizzate, con le relative espressioni per dimensionalizzarle.

Tabella 4.1: Valori adottati per esprimere i parametri del potenziale di Gay-Berne.

parametro	valore adottato
σ_x	σ_0
σ_y	σ_0
σ_z	$3\sigma_0$
ε_x	ε_0
ε_y	ε_0
ε_z	$0,2\varepsilon_0$
σ_s	σ_0
μ	1
ν	3

Come precedentemente accennato ciò che distingue nel modello proposto una particella attiva da una appartenente alla matrice inerte è, nel primo caso, l'applicazione di una forza addizionale che agisce da propellente: ne deriva che la variazione del numero di particelle attive produce effetti diversi sulla dinamica del campione, poichè varieranno con esso il numero degli urti e le interazioni tra le particelle. La temperatura iniziale del campione, quando ancora la forza addizionale non è stata applicata, determina la fase liquido-cristallina di partenza dell'esperimento. La scelta delle temperature iniziali di lavoro è avvenuta in base al diagramma di fase 4.1, ricavato da simulazioni NVT in assenza di particelle attive, in modo tale da coinvolgere le fasi di maggior interesse, ovvero fasi smettiche e nematiche; in tabella 4.2 si riportano le temperature adottate per le simulazioni e le fasi corrispondenti.

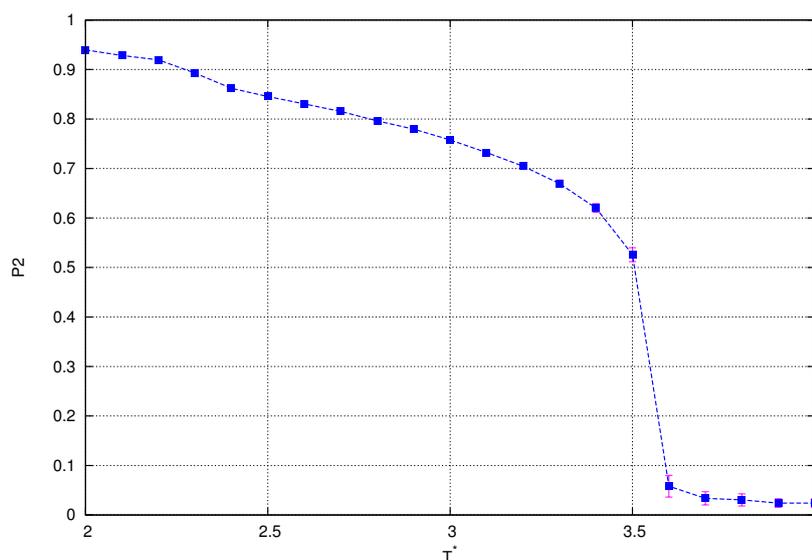


Figura 4.1: Diagramma di stato NVT per il parametro d'ordine in funzione della temperatura per un campione privo di particelle attive.

Tabella 4.2: Temperature adottate per le simulazioni e fasi corrispondenti.

temperatura T^*	fase
2.10	smettica
3.00	smettico-nematica
3.30	nematica
3.80	isotropa

Come emerso da prove preliminari condotte sui campioni, il variare della percentuale di particelle attive coinvolte conduce al manifestarsi di comportamenti collettivi di diversi entità e andamento, quali flussi e segregazioni, non altrimenti osservabili in sistemi completamente inerti. Per ciascuna temperatura adottata si sono quindi effettuate simulazioni con 1, 10 e 20% di particelle attive e se ne sono analizzati gli andamenti. La scelta di queste percentuali permette di osservare l'emergere di comportamenti collettivi progressivamente più accentuati, le cui caratteristiche sono descritte al capitolo 5.

4.2 La cella di simulazione

Se le dimensioni fisiche del campione sono limitate, come deducibile dalla tabella sottostante 4.3, l'applicazione di condizioni al contorno periodiche alla cella dell'esperimento permette di poter determinare osservabili quali, ad esempio, il cammino medio delle molecole, senza restrizioni di estensione spaziale.

Tabella 4.3: Dimensioni della cella primitiva del campione oggetto di studio.

dimensioni della cella dell'esperimento	
asse	lunghezza (σ_0)
x	31.89
y	31.89
z	31.89
volume	1017.09 (σ_0^3)

Come accennato in precedenza l'efficienza di LAMMPS nello svolgere la simulazione è accresciuta dalla capacità del programma di scindere in subunità la cella di lavoro, assegnando a ciascun processore la gestione di un singolo dominio. La scelta di una cella ortorombica, come quella in cui si sono svolte le prove, facilita dunque la gestione dei singoli domini da parte del programma e dunque contribuisce a ridurre il tempo di calcolo.

4.3 Il motore molecolare

Ciò che rende peculiare le simulazioni condotte è la presenza di una forza addizionale a quelle di interazione normalmente presenti in un campione di cristalli liquidi. Si è modella-

to un sistema con una quantità finita di propellente soggetta ad esaurimento con una legge sigmoideale nel tempo secondo l'equazione 4.1.

$$f(t) = k \frac{e^{[s(t-t_{1/2})]}}{1 + e^{[s(t-t_{1/2})]}} \quad (4.1)$$

Nell'espressione compaiono k corrispondente all'intensità massima della forza applicata alle molecole attive, la pendenza s della sigmoide e $t_{1/2}$, l'ascissa corrispondente al punto di flesso che, in tutte le simulazioni, si è fissata a metà della durata della simulazione t_{tot} . La scelta del valore associato al parametro k è ricaduta su un valore che permettesse all'energia introdotta nel sistema di non essere troppo elevata e dunque di poter essere tollerata dal campione. Si è messa a punto la pendenza della curva in modo tale da non provocare variazioni troppo repentine della forza fornita alle particelle, permettendo una corretta termalizzazione ed una transizione maggiormente controllata del valore degli osservabili dal regime in cui viene fornito propellente a quello in cui la forza addizionale si esaurisce. La forza addizionale agisce lungo l'asse maggiore delle molecole attive costituenti il campione, come visualizzabile in figura, mentre, in figura 4.3, si riporta una rappresentazione dell'andamento della forza nel tempo.

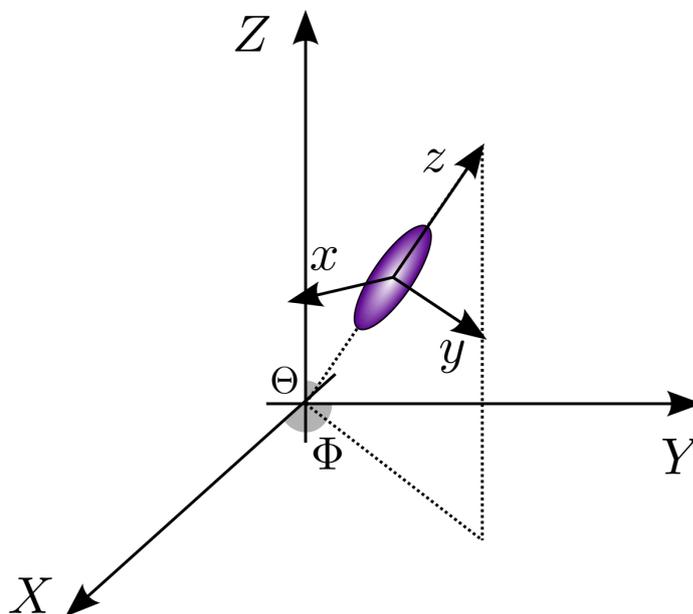


Figura 4.2: Rappresentazione di un ellissoide rispetto al sistema di riferimento del campione (coordinate cartesiane maiuscole) e rispetto a se stesso (coordinate cartesiane minuscole); la forza addizionale fornita alle particelle attive ha come direzione l' z e come verso quello uscente rispetto all'origine degli assi. Le coordinate polari (Φ , Θ) permettono di esprimere la posizione dei centri di massa delle particelle nello spazio.

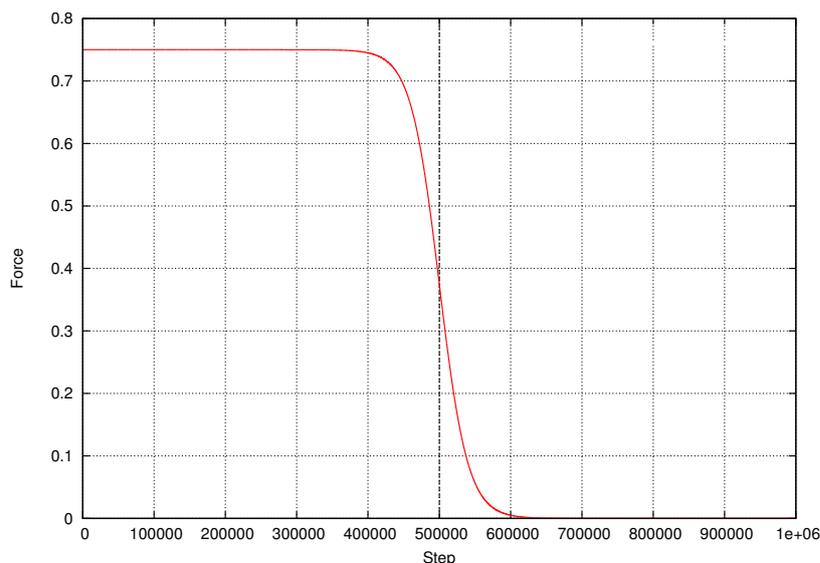


Figura 4.3: Andamento della forza impressa alle particelle attive nel tempo per le simulazioni effettuate; con la linea tratteggiata posta a metà del tempo di simulazione si indica il luogo dei punti in cui si trova il flesso della sigmoide. La curva è stata ricavata utilizzando i seguenti valori dei parametri: $k = 0.75$, $s = -5 \cdot 10^{-5}$.

In fase di studio preliminare si è verificato, tramite l'analisi del primo polinomio di Legendre ($\langle P_1 \rangle = \langle \cos \beta \rangle$ 2.2), che l'orientazione media di partenza delle particelle attive fosse nulla in quanto nel nostro modello non vi sono presupposti di polarità preferenziale per quanto riguarda la configurazione iniziale del campione.

4.4 Definizione e controllo della temperatura

4.4.1 Il calcolo delle temperature in sistemi di equilibrio

Al fine di comprendere le problematiche emerse nel calcolare e controllare la temperatura del sistema oggetto di studio, tipicamente di non-equilibrio, si ritiene opportuno dapprima descrivere i metodi con cui essa viene misurata in sistemi all'equilibrio.

La temperatura viene in generale calcolata come proprietà media di un gruppo di particelle, proporzionale al quadrato delle loro velocità; se si considera il caso di un sistema composto da N particelle sferiche ad un dato istante t_n , queste contribuiranno ciascuna con la propria velocità *traslazionale* ($v_i(t_n)$), per cui la temperatura media del sistema $\langle T_{trasl}^{(t_n)} \rangle$ ad un dato istante t_n sarà calcolata a partire dalla formula 4.2a, dove compaiono anche le variabile k_B , la costante di Boltzmann e $do f_{trasl}$, il numero di gradi di libertà del sistema, a sua volta definito in 4.2b con D il numero di dimensioni in cui si sta svolgendo la simulazione.

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t_n) = \frac{dof}{2} k_B \langle T_{trasl}(t_n) \rangle \quad (4.2a)$$

$$dof_{trasl} = D \cdot N \quad (4.2b)$$

Particelle non sferiche tridimensionali implicano nel calcolo della temperatura a loro associata il contributo sia traslazionale che rotazionale della loro velocità; a ognuna di esse si associano quindi 6 gradi di libertà, 3 traslazionali (dof_{trasl}) e 3 rotazionali (dof_{rot}). Mentre la temperatura traslazionale media del sistema ad un dato istante rimarrà descritta dalla formula presentata in 4.2a, si definisce in 4.3 la temperatura *rotazionale* $\langle T_{rot}(t_n) \rangle$, dove k_i rappresenta un fattore moltiplicativo nel calcolo del momento di inerzia, dipendente dalla forma delle particelle considerate e che, per particelle ellissoidali, viene assunto pari a 0.2, mentre $\omega_i(t_n)$ rappresenta il valore della velocità angolare.

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i k_i \omega_i^2(t_n) = \frac{dof_{rot}}{2} k_B \langle T_{rot}(t_n) \rangle \quad (4.3)$$

Le particelle coinvolte in questa tesi rappresentano un caso di quest'ultimo tipo, con simmetria rotazionale rispetto ai propri assi x ed y che diminuisce il numero di gradi di libertà rotazionali a 2 in quanto vengono compresi nel calcolo i soli contributi degli assi indipendenti.

4.4.2 La temperatura traslazionale nei sistemi attivi

Sistemi come quelli coinvolti nelle simulazioni di cui questa tesi trovano sempre maggior riscontro in letteratura [80, 81], data la crescente attenzione verso le dinamiche di non equilibrio (NEMD).

Come precedentemente descritto, il sistema oggetto delle simulazioni consta di particelle inerti, ovvero sia non soggette ad alcuna forza se non a quelle di interazione interparticellare e di altre, attive, a cui si è applicata la forza addizionale descritta in 4.3. A queste ultime non è corretto applicare l'equazione 4.2a in quanto queste si muovono con una velocità che solo in parte si origina dagli urti con le particelle dell'intorno (*velocità fluttuazionale*); la componente che viene esclusa dal calcolo della temperatura corrisponde alla velocità dovuta alla spinta del propellente alla particella attiva e a cui, in questo lavoro di tesi, ci si riferisce con il termine *velocità balistica*. L'effetto del propellente di aumentare gli urti e dunque le vibrazioni termiche del campione viene comunque preservato, per cui le particelle attive contribuiscono comunque alla dinamica del sistema.

Non distinguere i diversi contributi delle velocità porta ad una sovrastima della temperatura effettiva del campione per cui, qualora si applicasse un termostato, questo porterebbe a riscalaggi errati delle velocità e dunque ad una dinamica errata. In particolare un ter-

mostato che calcola una temperatura maggiore rispetto a quella effettiva delle particelle, diminuisce le velocità delle particelle nel tentativo di abbassarne il valore medio: questo si traduce in un congelamento dei moti particellari ed un incremento di ordine delle particelle del tutto fittizio [82].

In questo lavoro di tesi si è adottata quindi la strategia di considerare il vettore velocità traslazionale $v_i(t_n)$ associato all' i -esima particella ad un dato istante t_n come risultante tra il vettore velocità traslazionale al tempo precedente $v_i(t_{n-1})$ e gli scarti dovuti alle componenti balistica $\Delta v_{i,bal}(t_n)$ e fluttuazionale $\Delta v_{i,flutt}(t_n)$ riferiti al tempo n , come si può trovare espresso in equazione 4.4.

$$v_i(t_n) = v_i(t_{n-1}) + \Delta v_{i,bal}(t_n) + \Delta v_{i,flutt}(t_n) \quad (4.4)$$

Gli ultimi contributi elencati si ricavano rispettivamente a partire dalla forza addizionale impressa alle particelle dal propellente all'istante considerato ($f_{i,bal}(t_n)$) e a cui viene applicata la seconda legge di Newton, 4.5a e come differenza tra valori noti 4.5b.

$$\Delta v_{i,bal}(t_n) = \frac{\Delta f_{i,bal}(t_n)}{m_i} \Delta t_n \quad (4.5a)$$

$$\Delta v_{i,flutt}(t_n) = \Delta v_i(t_n) - \Delta v_{i,bal}(t_n) \quad (4.5b)$$

In figura 4.4 è possibile osservare una rappresentazione di quanto detto finora.

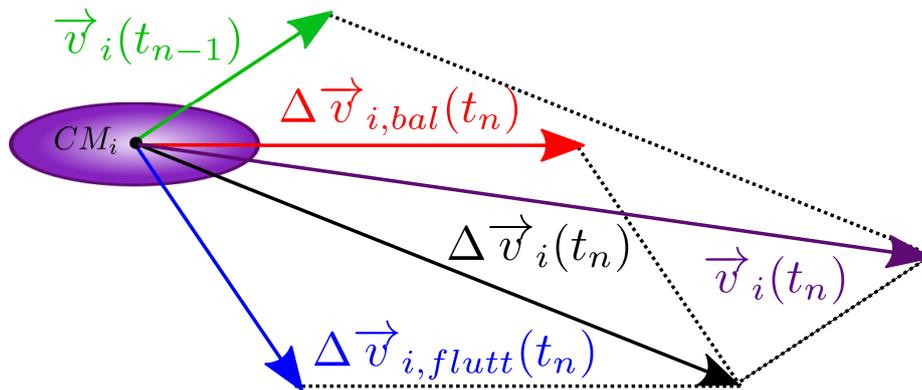


Figura 4.4: Il vettore velocità di una particella $v_i(t_n)$ (in viola nell'immagine) è la risultante della somma tra il vettore velocità al tempo precedente $v_i(t_{n-1})$ (in verde) con la risultante $\Delta v_i(t_n)$ (in nero in figura) delle componenti di variazione balistica $\Delta v_{i,bal}(t_n)$ (in rosso) e fluttuazionale $\Delta v_{i,flutt}(t_n)$ (in blu).

Si sottolinea come per le particelle inerti, non essendo presente alcuna forza addizionale, sia presente solo il contributo fluttuazionale del moto e non quello balistico. La temperatura traslazionale del campione ad un dato istante t_n viene dunque calcolata

come media sulle particelle del campione a partire dalla loro sola velocità fluttuazionale $v_{i,flutt}(t_n)$, come descritto nelle equazioni 4.6.

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_{i,flutt}^2(t_n) = \frac{dim}{2} N k_B \langle T_{flutt}(t_n) \rangle \quad (4.6a)$$

$$v_{i,flutt}(t_n) = v_{i,flutt}(t_{n-1}) + \sum_{n=1}^n \Delta v_{i,flutt}(t_n) \quad (4.6b)$$

4.4.3 Termalizzazione

Il controllo della temperatura traslazionale si è effettuato riscaldando le sole componenti fluttuazionali del vettore velocità delle particelle attraverso una serie di step, razionalizzabili seguendo uno schema a passi temporali successivi:

- $t = 0$

All'inizio della simulazione ogni particella i del campione possiede una velocità $v_i(t_0)$ riconducibile al solo contributo fluttuazionale, tale per cui risulta valida l'equazione 4.7

$$v_i(t_0) \equiv v_{i,flutt}(t_0) \quad (4.7)$$

La componente balistica della velocità $v_{i,bal}(t_0)$ risulta infatti nulla dato che al primo istante il propellente non è stato ancora fornito alla particella.

- $t = 1$

Trascorso il primo time step la velocità dell'ellissoide assume il valore $v_i(t_1)$, scomponibile come da equazione 4.8

$$v_i(t_1) = v_i(t_0) + \Delta v_{i,bal}(t_1) + \Delta v_{i,flutt}(t_1) \quad (4.8)$$

Dove le variazioni di velocità balistica $\Delta v_{i,bal}(t_1)$ e fluttuazionale $\Delta v_{i,flutt}(t_1)$ sono esplicitate nelle equazioni 4.9 insieme alla differenza di velocità complessiva $\Delta v_i(t_1)$.

$$\Delta v_{i,bal}(t_1) = \frac{\Delta f(t_1)}{m_i} \Delta t_1 \quad (4.9a)$$

$$\Delta v_{i,flutt}(t_1) = \Delta v_i(t_1) - \Delta v_{i,bal}(t_1) \quad (4.9b)$$

$$\Delta v_i(t_1) = v_i(t_1) - v_i(t_0) \quad (4.9c)$$

Assumendo che a contribuire alla temperatura del campione ad un dato istante n sia soltanto la velocità $v_{i,flutt}(t_n)$, dovuta agli urti casuali della particella considerata,

definiamo quest'ultima per il primo timestep in equazione 4.10.

$$v_{i,flutt}(t_1) = v_{i,flutt}(t_0) + \Delta v_{i,flutt}(t_1) \quad (4.10)$$

Sarà dunque questo valore a dover essere riscaldato dal termostato per riportare la temperatura al valore settato: si passerà dunque dal valore di $v_{i,flutt}(t_1)$ trovato in precedenza ad una velocità fluttuazionale termalizzata $v_{i,flutt}^{term}(t_1)$. Questo nuovo contributo andrà a sua volta a modificare il vettore velocità definito in equazione 4.8 secondo le relazioni sotto riportate (4.11)

$$\Delta v_{i,flutt}^{term}(t_1) = v_{i,flutt}^{term}(t_1) - v_{i,flutt}(t_0) \quad (4.11a)$$

$$v_i^{term}(t_1) = v_i(t_0) + \Delta v_{i,bal}(t_1) + \Delta v_{i,flutt}^{term}(t_1) \quad (4.11b)$$

- $t = n$

Si riportano ora le equazioni generalizzate per un n -esimo timestep, il cui significato non si discosta da quanto precedentemente illustrato. La velocità della particella non ancora termalizzata sarà quindi quella espressa in equazione 4.12

$$v_i(t_n) = v_i^{term}(t_{n-1}) + \Delta v_{i,bal}(t_n) + \Delta v_{i,flutt}(t_n) \quad (4.12)$$

La velocità fluttuazionale $v_{i,flutt}(t_n)$ da riscaldare viene ricavata, secondo la relazione 4.13, a partire da quella restituita dal termostato all'istante precedente $v_{i,flutt}^{term}(t_{n-1})$

$$v_{i,flutt}(t_n) = v_{i,flutt}^{term}(t_{n-1}) + \Delta v_{i,flutt}(t_n) \quad (4.13)$$

Ne derivano quindi i valori di $\Delta v_{i,flutt}^{term}(t_n)$ e $v_i^{term}(t_n)$, come espresso rispettivamente in 4.14a e 4.14b.

$$\Delta v_{i,flutt}^{term}(t_n) = v_{i,flutt}^{term}(t_n) - v_{i,flutt}^{term}(t_{n-1}) \quad (4.14a)$$

$$v_i^{term}(t_n) = v_i^{term}(t_{n-1}) + \Delta v_{i,bal}(t_n) + \Delta v_{i,flutt}^{term}(t_n) \quad (4.14b)$$

Il processo di riscaldamento delle velocità si è effettuato per le temperature sia di tipo rotazionale che per quelle di tipo traslazionale, utilizzando il termostato di Berendsen (3.3.2) a cui si è aggiunta un fattore di coupling C la cui variazione modifica l'ampiezza dell'oscillazione con la quale si termalizza il campione, secondo le equazioni elencate in 4.15.

$$v_i^{term}(t_n) = \lambda v_i(t_n) \quad (4.15a)$$

$$\lambda = \left[1 + C \frac{t_n}{\Delta t_n} \left(\frac{T_{target}}{T_n} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.15b)$$

All'aumentare del fattore di coupling il termostato mantiene più strettamente il valore di temperatura impostata e ne riduce al contempo le fluttuazioni attorno al valore medio; per le prove descritte si è adottato un valore di C pari a 100. La frequenza con cui è stato applicato il riscaldamento delle velocità è di 1 timestep, ovvero ogni $t^* = 1000$: si è voluto infatti evitare un'applicazione eccessivamente frequente del termostato il quale, modificando sulle velocità delle particelle ne avrebbe potuto modificare in maniera drastica la dinamica.

4.4.4 Implementazione nel codice

Le simulazioni si sono condotte adottando l'algoritmo di evoluzione molecular dynamics di tipo Velocity Verlet (3.5.1) il quale si snoda in quattro passaggi il cui ordine sequenziale risulta importante al fine di introdurre efficacemente le modifiche descritte.

In particolare ci si riferisce con *initial integrate* alla prima equazione dell'algoritmo (3.25a): in questo punto il programma aggiorna la velocità di ogni singola particella. Le velocità complessive termalizzate nell'ultimo timestep considerato ($v_i^{term}(t_n)$) diventano una delle componenti della velocità al timestep successivo ($v_i^{term}(t_n) \rightarrow v_i^{term}(t_{n-1})$).

La successiva equazione (3.25b) permette di aggiornare le posizioni delle particelle; queste ultime saranno poi soggette alle forze calcolate ed applicate al terzo step dell'algoritmo (3.25c). In questa fase viene calcolata e applicata la forza addizionale alle unità attive, per cui la velocità risultante dalle varie interazioni tra le particelle durante il time step $v_i(t_n)$ della singola particella corrisponderà a $v_i(t_n) = v_i^{term}(t_{n-1}) + \Delta v_{i,bal}(t_n) + \Delta v_{i,flutt}(t_n)$; la variazione della componente balistica $\Delta v_{i,bal}(t_n)$ non verrà tenuta in considerazione per quanto concerne il calcolo della temperatura attuale del campione, se non per gli effetti secondari dovuti all'incremento degli urti vibrazionali, come descritto in equazione 4.6a.

L'applicazione del termostato avviene *end of step* (3.25d) e fornisce in output il valore termalizzato del vettore velocità $v_i^{term}(t_n)$ che verrà riassegnato al ciclo successivo come descritto all'inizio di questo paragrafo.

4.5 Lunghezza delle simulazioni

La prove sperimentali coinvolgenti le particelle attive sono state condotte a partire da campioni equilibrati per un lasso di tempo sufficientemente lungo da garantire una stabilizzazione delle loro proprietà fisiche. L'attendibilità delle prove successive è quindi anche

dipesa dalla procedura di equilibratura preliminare a cui si sono sottoposti i campioni la cui lunghezza, per ognuna delle temperature considerate, è stata pari a $4 \cdot 10^6$ timestep, con ogni step della durata di $t^{ast} = 0.001$. Per le simulazioni che prevedevano la presenza di particelle attive si è invece scelta una durata di 10^6 timestep in modo tale da realizzare un compromesso tra l'osservazione degli effetti indotti dalla forza addizionale fornita al sistema ed il tempo impiegato per ricavare queste informazioni.

4.6 Descrizione degli osservabili monitorati

Come precedentemente descritto, le prove effettuate simulano il comportamento di un campione di cristalli liquidi in cui parte delle particelle risultano attive ovvero soggette ad una forza addizionale rispetto alle forze normalmente presenti allo stato imperturbato. In sistemi intrinsecamente ordinati quali le mesofasi ciò si traduce in perturbazioni dell'ordine complessivo del sistema e in altri effetti suscettibili di interesse; gli andamenti degli osservabili, di cui seguiranno le descrizioni, rappresentano un utile mezzo attraverso il quale studiare il comportamento medio del campione durante l'arco delle simulazioni.

4.6.1 Funzione di distribuzione radiale ($g(r^*)$)

La funzione di distribuzione radiale $g(r^*)$ rappresenta la probabilità di trovare una coppia di particelle i e j alla distanza interparticellare r_{ij} , rispetto al caso di un fluido isotropo. Essa può essere utilizzata al fine di indagare la natura della fase studiata. In equazione 4.16 se ne fornisce una definizione, con $\rho = \frac{N}{V}$ la densità molecolare, $\mathbf{r}_{ij} = r_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ il vettore interparticellare e r il raggio della regione sferica di campionamento.

$$g(r^*) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \langle \delta(r - r_{ij}) \rangle_{ij} \quad (4.16)$$

4.6.2 Correlazione spaziale delle velocità ($g(r^*v)$)

Rappresenta una media, pesata per il valore della distanza, del prodotto scalare delle velocità delle particelle considerate, come da equazione 4.17. Rispetto alla funzione di distribuzione radiale, gli andamenti ottenuti per questo osservabile sono dipendenti anche dal modulo e dal verso dei vettori velocità considerati.

$$= \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \langle \delta(r - r_{ij}) (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_j) \rangle_{ij} \quad (4.17)$$

4.6.3 Parametri d'ordine

Come descritto al paragrafo 2.2, il parametro d'ordine $\langle P_2 \rangle$ (equazione 2.1) è un tensore di rango due il cui valore può spaziare tra 0, a cui corrisponde un sistema isotropo, a 1, in cui il sistema è completamente ordinato.

Il parametro d'ordine $\langle P_1 \rangle$, corrispondente al coseno dell'angolo formato dal direttore con l'asse lungo della particella, fornisce informazioni sul verso in cui sono orientate mediamente le molecole, corrispondendo al coseno dell'angolo compreso tra il direttore del sistema e l'asse lungo della particella.

4.6.4 Temperatura

Le temperature traslazionali e rotazionali dei diversi gruppi di particelle sono state misurate durante tutto l'arco temporale delle simulazioni utilizzando le equazioni 4.2a 4.3, discusse in dettaglio al paragrafo 4.4.1.

Capitolo 5

Risultati

Si presentano i risultati delle prove condotte a partire da substrati liquido-cristallini caratterizzati dalla presenza al loro interno di particelle dotate di un motore molecolare. Si sono scelte come temperature di partenza delle matrici inerti valori che potessero rappresentare diverse mesofasi; in particolare con una $T^* = 2.10$ si è coinvolta una fase smettica, con $T^* = 3.00$ una fase nematica ordinata, con $T^* = 3.30$ una fase nematica caratterizzata da un grado di ordine inferiore al precedente e, alla temperatura di $T^* = 3.80$, una fase isotropa. Le percentuali di particelle attive indagate sono state, per ogni temperatura scelta, dell'1,10 e 20% del campione di partenza.

5.1 Simulazioni a partire da una matrice smettica

Partendo da particelle ad una temperatura iniziale $T^* = 2.10$, in fase smettica A (figura 5.1), si sono condotte prove a percentuali di 1,10 e 20% di particelle attive; si sono quindi studiati gli osservabili descritti in sezione 4.6 di cui nei paragrafi a venire verranno discussi gli andamenti.

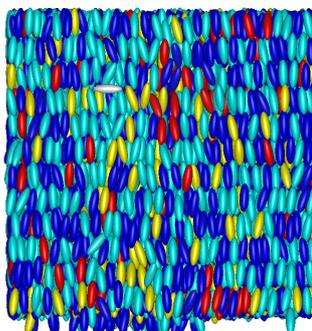


Figura 5.1: Campione equilibrato utilizzato per le simulazioni a $T^* = 2.10$, in questo caso la percentuale di particelle attive presenti (in rosso e giallo a seconda delle direzioni in cui verrà applicata la forza) è sono il 20% del totale.

5.1.1 Temperatura traslazionale

Dai grafici riportati in figura 5.2 si evince che, mentre per il gruppo delle particelle inerti la temperatura traslazionale viene mantenuta attorno ai valori di equilibrio per tutto l'arco temporale delle simulazioni, per quanto concerne le sole particelle attive i valori medi durante la fase in cui il motore molecolare risulta attivo, ovverosia durante la prima metà del tempo di simulazione, risultano lievemente superiori a quelli di equilibrio. Una volta esaurito il propellente invece si ha un ritorno alla temperatura corretta anche per questo gruppo di particelle.

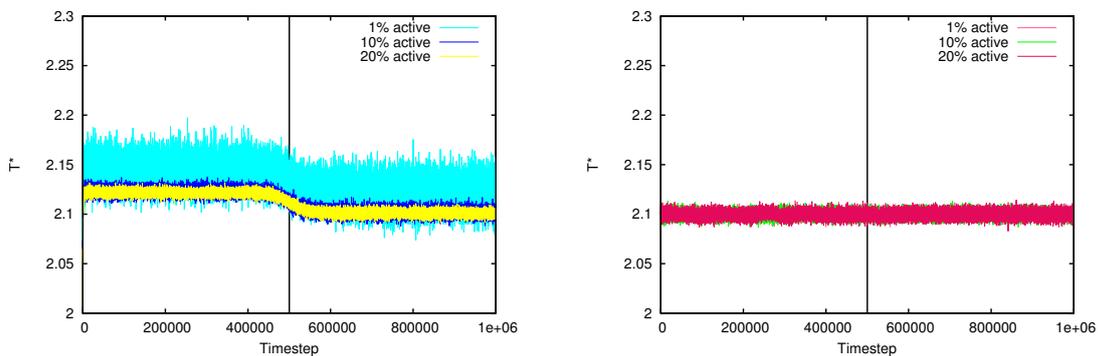


Figura 5.2: Temperature traslazionali in funzione del tempo di simulazione per campioni a diversa percentuale di particelle attive in una matrice smettica a temperatura $T^* = 2.10$. La linea continua posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui si ha il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

In tabella 5.1 si forniscono il valore di media e deviazione standard su valore delle temperature traslazionali calcolate nelle varie prove. I calcoli eseguiti si riferiscono alla prima metà della simulazione ed alla seconda separatamente, per facilitarne i confronti; inoltre sono stati esclusi i valori compresi tra 400000 e 600000 timestep, in modo da non comprendere valori di transizione tra il regime con il propellente e quello in cui questo non viene più fornito.

Tabella 5.1: Medie delle temperature traslazionali calcolate per campioni al 1,10 e 20% di particelle attive e ad una temperatura iniziale $T^* = 2.10$. I valori riportati si riferiscono agli step $0 - 4 \cdot 10^5$ (stage 1) e $6 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ (stage 2), per le particelle attive (active) e inerti (inert).

%	stage 1		stage 2	
	T_{active}^*	T_{inert}^*	T_{active}^*	T_{inert}^*
1	2.140 ± 0.020	2.100 ± 0.020	2.130 ± 0.010	2.100 ± 0.003
10	2.120 ± 0.020	2.100 ± 0.020	2.110 ± 0.010	2.100 ± 0.003
20	2.120 ± 0.020	2.100 ± 0.020	2.105 ± 0.007	2.100 ± 0.003

5.1.2 Parametro d'ordine

Per percentuali di particelle attive maggiori dell'1%, si può osservare che il $\langle P_2 \rangle$ complessivo, ovverosia mediato su tutte le particelle, attive e inerti, subisce un decremento fino al momento in cui viene fornita la forza addizionale, come è possibile osservare in figura 5.3. Il fatto che all'1% non si registrino variazioni sostanziali dell'ordine indica come esista una soglia percentuale al di sotto della quale il campione, pur essendo in uno stato di non-equilibrio, non mostri variazioni sostanziali nella sua dinamica.

Siccome tutti i campioni di partenza sono stati precedentemente equilibrati, le variazioni nell'ordine complessivo sono completamente imputabili al moto delle particelle attive.

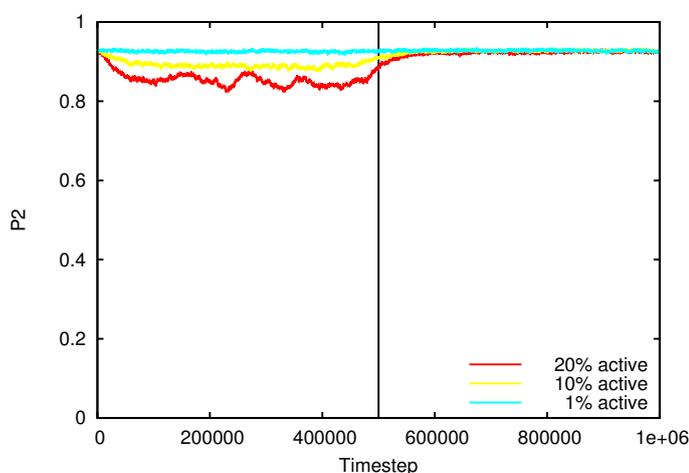


Figura 5.3: Andamenti nel tempo del parametro d'ordine mediato su tutte le particelle del campione, per prove a diversa percentuale di particelle attive ed alla temperatura iniziale $T^* = 2.10$. La linea continua nera posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui trova il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

Nelle figure successive 5.4 si paragonano, a parità del numero di particelle attive, gli andamenti del parametro d'ordine per le particelle inerti e attive: variazioni apprezzabili nei diversi andamenti sono distinguibili a partire dai campioni al 20% di particelle attive.

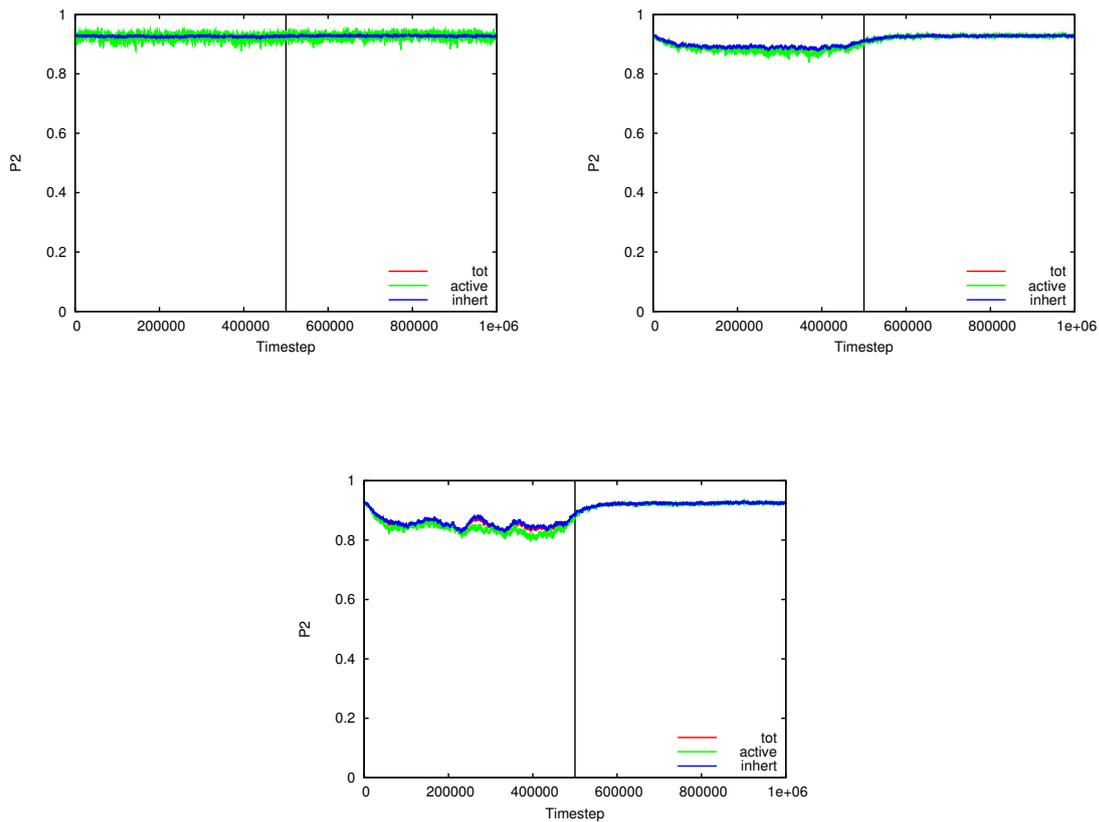
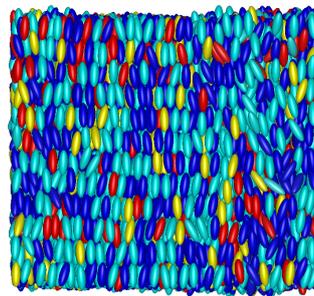
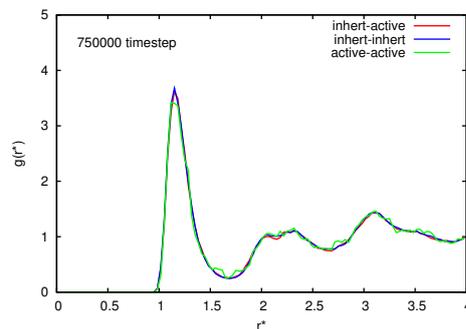
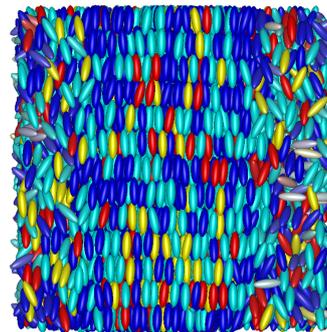
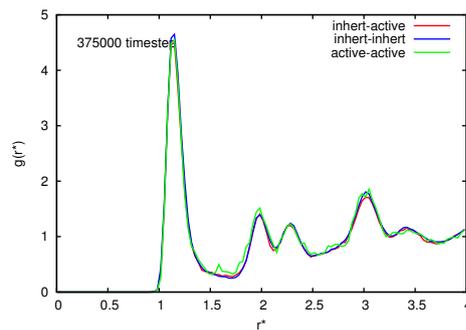
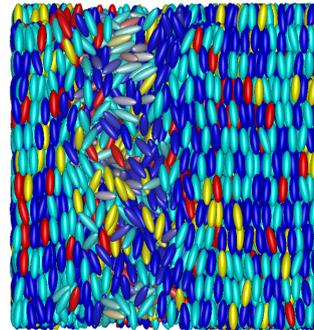
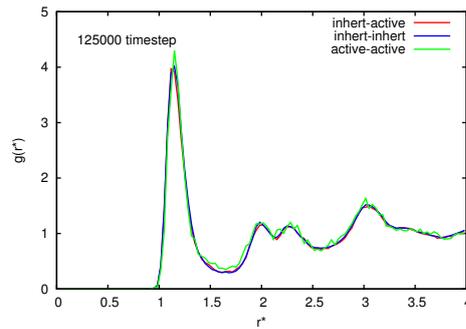


Figura 5.4: Evoluzione temporale dei parametri d'ordine mediati su tutto il campione (tot) e sulle sole particelle attive (active) e inerti (inert) per sistemi alla temperatura iniziale $T^* = 2.10$, a diverse percentuali di particelle attive. In particolare nel diagramma in alto a sinistra si riportano i risultati ottenuti per un campione all'1% di particelle attive, in alto a destra sono invece riferiti alla prova al 10% di particelle attive mentre in basso al centro si riportano gli andamenti ottenuti per un sistema al 20% di particelle attive. La linea continua posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui trova il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

5.1.3 Funzione di distribuzione radiale

Essendo le simulazioni trattate di non-equilibrio, si è ritenuto opportuno analizzare le funzioni di distribuzione radiale ogni 125000 timestep, sui 120 step precedenti. Si sono monitorate le distanze tra particelle dello stesso gruppo (attive-attive, inerti-inerti) e miste (attive-inerti); nei grafici a seguire 5.5 sono riportati gli andamenti in ordine sequenziale della prova con il 20% di particelle attive.



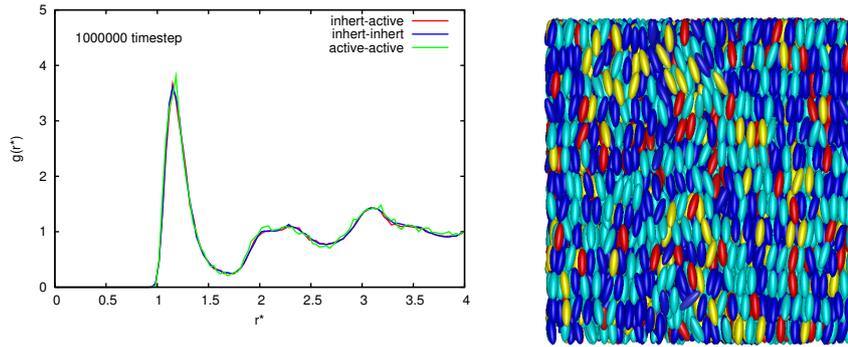


Figura 5.5: Funzioni di correlazione radiale tra coppie di particelle attive (active-active), inerti (inert-inert) e miste (inert-active) a diversi timestep, per un campione al 20% di particelle attive e a temperatura iniziale $T^* = 2.10$. Le immagini a lato corrispondono alle rappresentazioni grafiche del campione a cui si riferiscono; in rosso e giallo sono rappresentate le particelle attive con versi delle velocità opposti mentre in blu e azzurro possiamo ritrovare le particelle inerti.

Da questi grafici è possibile osservare come le tre funzioni analizzate siano pressochè analoghe negli andamenti: ciò significa che la probabilità di trovare particelle ad una certa distanza le une dalle altre sono simili per tutte le distribuzioni analizzate; si evince che il campione nei periodi di tempo campionati non si segrega in flussi composti prevalentemente da un tipo di particelle. Il fatto che si riscontrino picchi successivi a quello principale con r^* indica una periodicità nella distribuzione delle densità delle particelle tipica delle fasi smettiche. Si noti inoltre che nella fase conclusiva della simulazione l'ordine semettico caratterizzante l'inizio della simulazione risulta inferiore, il che indica come il campione non torni ad una fase ordinata come quella d'equilibrio di partenza.

5.1.4 Correlazione spaziale delle velocità

Dalla serie di grafici riportati in figura 5.6 è possibile notare come nel primo step i valori siano molto inferiori rispetto a quelli degli step successivi: siccome a contribuire ad essi concorrono sia il modulo della velocità che il suo verso, si può in generale evincere che le particelle sono inizialmente distribuite in modo casuale per quanto concerne le loro orientazioni e che l'incremento nei primi step della velocità risulta piuttosto ridotto. Il significativo aumento del valore di questi andamenti può suggerire un aumento nella velocità e nella coerenza del moto delle particelle, riconducibile ad una segregazione dei flussi di particelle.

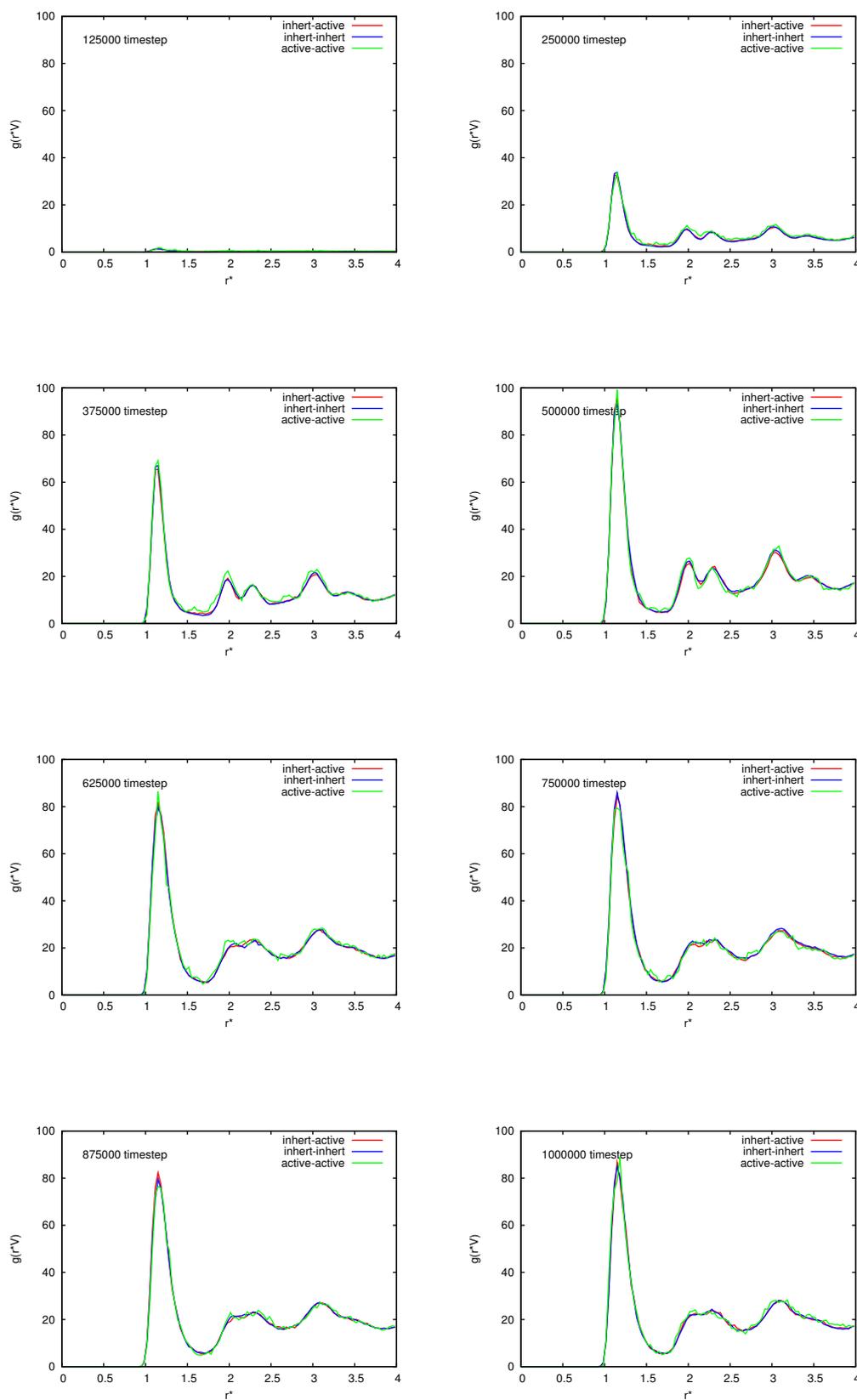


Figura 5.6: Funzioni di correlazione delle velocità tra diversi gruppi di particelle (attive-attive, inerti-inerti, miste) per un campione inizialmente smettico a temperatura $T^* = 2.10$, tratti a differente timestep.

5.1.5 Istogrammi della velocità

Ciò che si evince dall'istogramma della velocità fluttuazionale in figura 5.7 è che il termostato produce una buona distribuzione, dato l'andamento gaussiano incentrato sullo 0. Durante la simulazione le particelle attive acquisiscono un momento lineare variabile lungo z che si riflette nell'andamento bimodale della loro velocità totale lungo quell'asse, mentre le componenti lungo x ed y presentano una distribuzione pressoché coincidente.

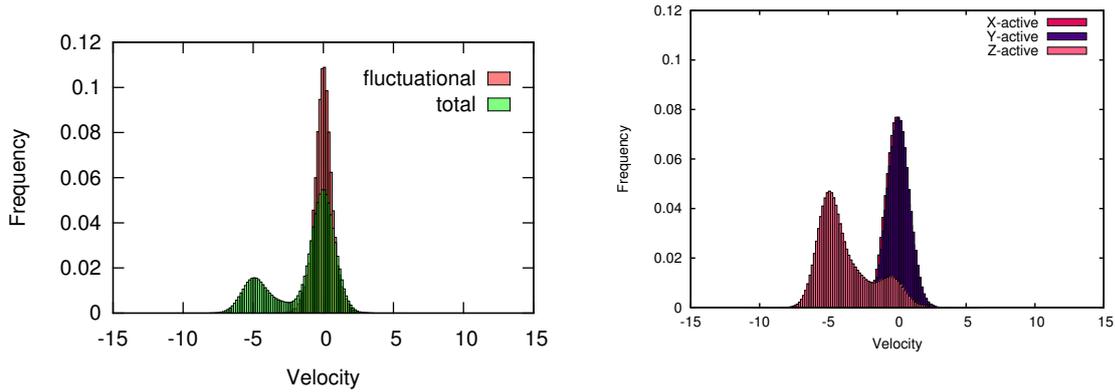


Figura 5.7: A sinistra si riporta un confronto tra gli istogrammi della velocità totale e della sola componente fluttuazionale per particelle attive. Gli istogrammi delle componenti delle velocità totale per le particelle attive lungo le tre direzioni spaziali sono invece riportati nei grafici a sinistra. Tutti gli andamenti riportati si riferiscono ad un campione al 20% di particelle attive e ad una temperatura iniziale $T^* = 2.10$.

5.2 Simulazioni a partire da una matrice nematica ordinata

Si è scelto di condurre prove su una matrice nematica ordinata, a temperatura iniziale $T^* = 3.00$ affinché si potessero confrontare i risultati ottenuti sia con quelli ottenuti a partire da un bulk più ordinato, quale quello smettico 5.1, sia con quelli di una fase nematica dalle caratteristiche più accentuate come quella presentata in 5.3.

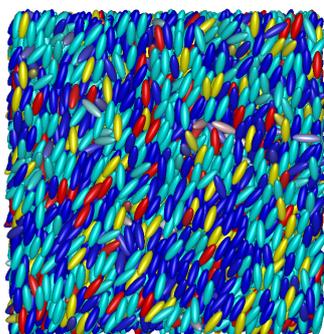


Figura 5.8: Campione equilibrato utilizzato per le simulazioni a $T^* = 3.00$, in questo caso la percentuale di particelle attive presenti (in rosso e giallo a seconda delle direzioni in cui verrà applicata la forza) è sono il 20% del totale.

5.2.1 Temperatura traslazionale

Anche in questo caso, come in quello a temperatura iniziale $T^* = 2.10$ precedente si è riusciti ad ottenere un controllo migliore sulla temperatura traslazionale delle particelle inerti piuttosto che per quello delle particelle attive, come è possibile osservare in figura 5.9.

In tabella 5.2 è possibile confrontare i valori medi, correlati dalle rispettive deviazioni standard, delle temperature precedentemente riportate in grafico. I valori si riferiscono alla prima metà della simulazione ed alla seconda separatamente, inoltre sono stati esclusi i valori compresi tra 400000 e 600000 timestep, in modo da non comprendere valori di transizione tra il regime con il propellente e quello in cui questo non viene più fornito.

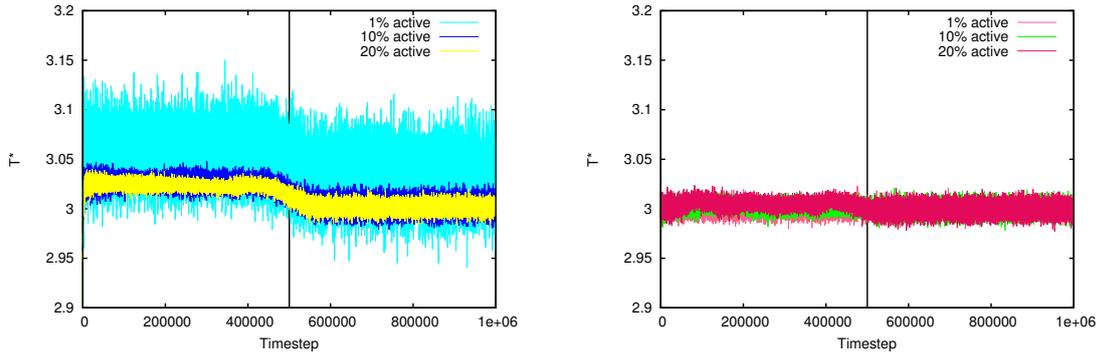


Figura 5.9: Temperature traslazionali in funzione del tempo di simulazione per campioni a diversa percentuale di particelle attive in una matrice smettica a temperatura $T^* = 3.00$. La linea continua posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui si ha il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

Tabella 5.2: Medie e deviazioni standard (σ_0) delle temperature traslazionali calcolate per campioni al 1,10 e 20% di particelle attive e ad una temperatura iniziale $T^* = 3.00$. I valori riportati si riferiscono agli step $0 - 4 \cdot 10^5$ (stage 1) e $6 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ (stage 2), per le particelle attive (active) e inerti (inert).

	stage 1		stage 2	
%	$T_{active}^* \pm \sigma_0$	$T_{inert}^* \pm \sigma_0$	$T_{active}^* \pm \sigma_0$	$T_{inert}^* \pm \sigma_0$
1	3.060 ± 0.030	3.000 ± 0.020	3.040 ± 0.020	3.000 ± 0.005
10	3.030 ± 0.020	3.000 ± 0.020	3.010 ± 0.001	3.000 ± 0.005
20	3.000 ± 0.200	3.000 ± 0.200	2.900 ± 0.400	2.900 ± 0.400

5.2.2 Parametro d'ordine

Dagli andamenti complessivi del secondo polinomio di Legendre 5.10 è possibile osservare come per campioni con una percentuale inferiore all'1% di particelle attive non si osservino variazioni significative rispetto alla condizione di equilibrio. Sistemi attivi al 10% mostrano un aumento dell'ordine complessivo del sistema oltre i livelli di partenza, raggiungendo un plateau attorno al valore di $\langle P_2 \rangle \approx 0.8$, fino a che non si raggiunge la metà del tempo di simulazione oltrevia quando si esaurisce il propellente. Per il 20% di particelle attive è possibile invece notare come a circa 350000 timestep il sistema si disordini fino a valori tipici di sistemi prossimi all'isotropicità, per poi riordinarsi ai valori precedenti.

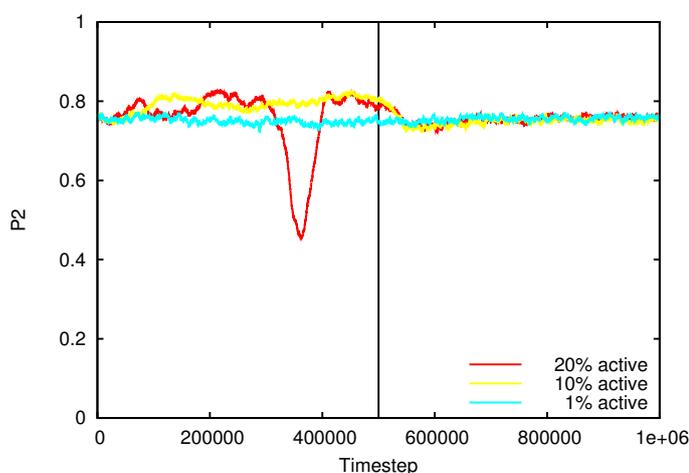


Figura 5.10: Andamenti nel tempo del parametro d'ordine mediato su tutte le particelle del campione, per prove a diversa percentuale di particelle attive ed alla temperatura iniziale $T^* = 3.00$. La linea continua nera posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui trova il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

L'analisi del comportamento dei singoli gruppi di particelle, attive e inerti, nel tempo porta a notare come le variazioni dell'ordine per le particelle attive siano maggiormente accentuate rispetto agli andamenti di quelle prive di propellente; queste ultime mantengono generalmente un'ordine più alto rispetto alla controparte attiva ed essendo presenti in numero maggiore, vanno a contribuire in modo più significativo all'andamento complessivo dei campioni.

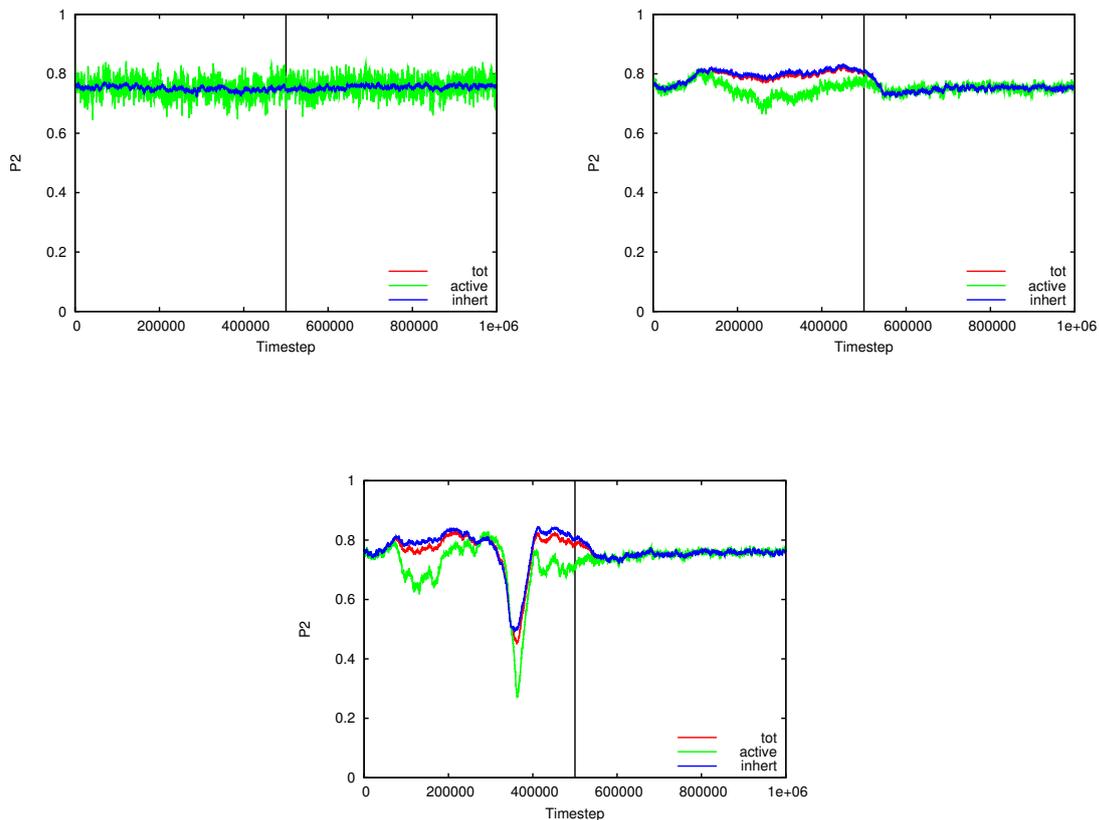
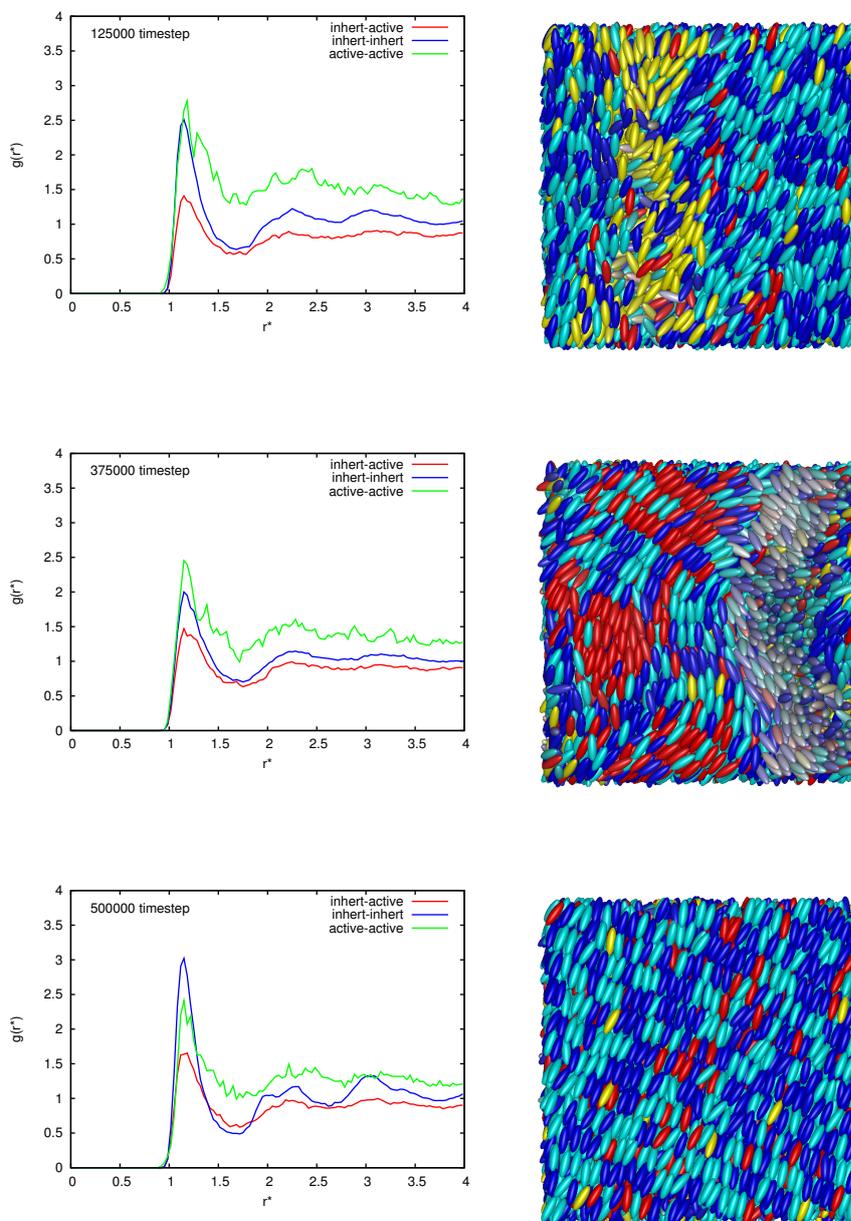


Figura 5.11: Evoluzione temporale dei parametri d'ordine mediati su tutto il campione (tot) e sulle sole particelle attive (active) e inerti (inert) per sistemi alla temperatura iniziale $T^* = 3.00$, a diverse percentuali di particelle attive. In particolare nel diagramma in alto a sinistra si riportano i risultati ottenuti per un campione all'1% di particelle attive, in alto a destra sono invece riferiti alla prova al 10% di particelle attive mentre in basso al centro si riportano gli andamenti ottenuti per un sistema al 20% di particelle attive. La linea continua posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui trova il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

5.2.3 Funzione di distribuzione radiale

A differenza degli andamenti discussi per i campioni smettici, le distribuzioni di funzioni radiale ottenute dalle simulazioni a temperatura $T^* = 3.00$ non presentano picchi ben definiti successivi a $r^* = 1$ persistenti nel tempo. Se si considera l'esempio in figura 5.12, è possibile infatti notare questi picchi caratteristici soltanto agli step 125000 e 500000. ciò può essere spiegato ipotizzando la formazione di strutture transitorie di ordine simile a quello di una fase smettica, composte da particelle prevalentemente inerti. Nella seconda metà della simulazione gli andamenti tornano ad essere quelli tipici di una fase nematica.



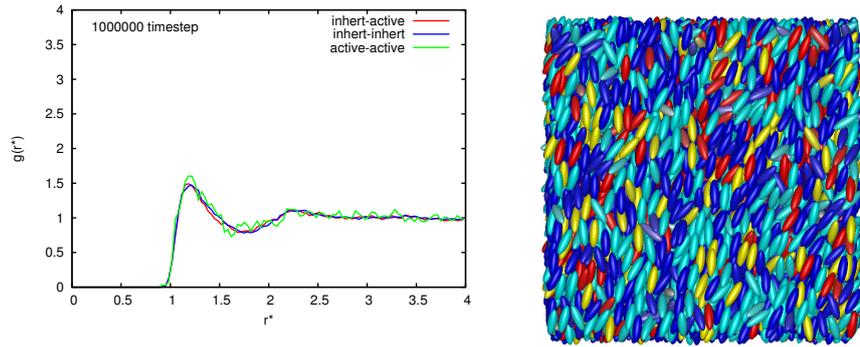
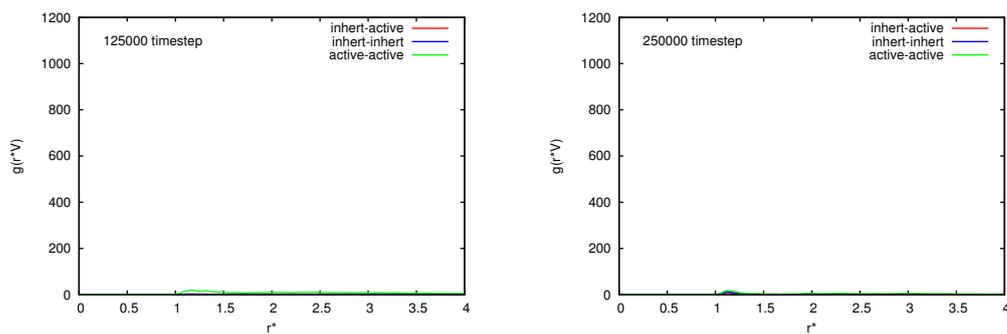


Figura 5.12: Funzioni di correlazione radiale tra coppie di particelle attive (active-active), inerti (inert-inert) e miste (inert-active) a diversi timestep, per un campione al 20% di particelle attive e a temperatura iniziale $T^* = 3.00$. Le immagini a lato corrispondono alle rappresentazioni grafiche del campione a cui si riferiscono; in rosso e giallo sono rappresentate le particelle attive con versi delle velocità opposti mentre in blu e azzurro possiamo ritrovare le particelle inerti.

5.2.4 Correlazione spaziale delle velocità

A partire dall'osservazione degli andamenti in figura 5.13 è possibile ipotizzare che una fase caratterizzata da una maggiore mobilità delle particelle quale quella nematica favorisce una maggiore segregazione dei flussi di particelle, così come della loro coerenza: si raggiungono in questo caso valori molto elevati delle distribuzioni, che tuttavia iniziano ad aumentare con un ritardo rispetto al caso in cui veniva coinvolto il sistema smettico.



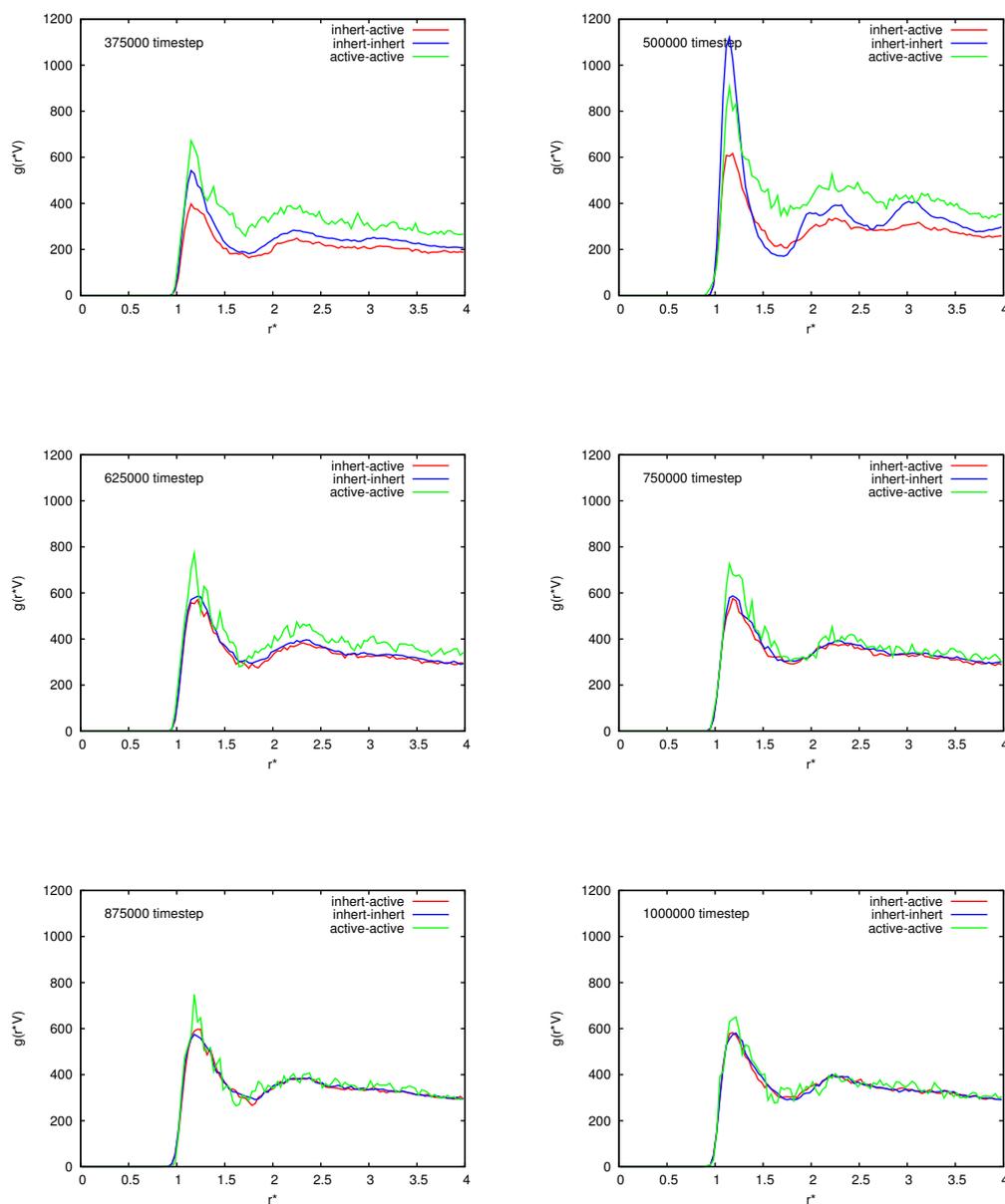


Figura 5.13: Funzioni di correlazione delle velocità tra diversi gruppi di particelle (attive-attive, inerti-inerti, miste) per un campione inizialmente smettico a temperatura $T^* = 3.00$, tratte a differenti timestep.

5.2.5 Istogrammi della velocità

Analogamente al caso dell'istogramma riferito alla velocità fluttuazionale delle particelle attive in un amatrice smettica, si è ottenuto (5.14) un andamento gaussiano incentrato attorno a zero, da cui si può evincere un campionamento corretto delle velocità da parte del termostato. In questo caso tuttavia le componenti della velocità delle particelle attive lungo

i diversi assi spaziali sono differenti, come dimostra il profilo quadrimodale della velocità totale.

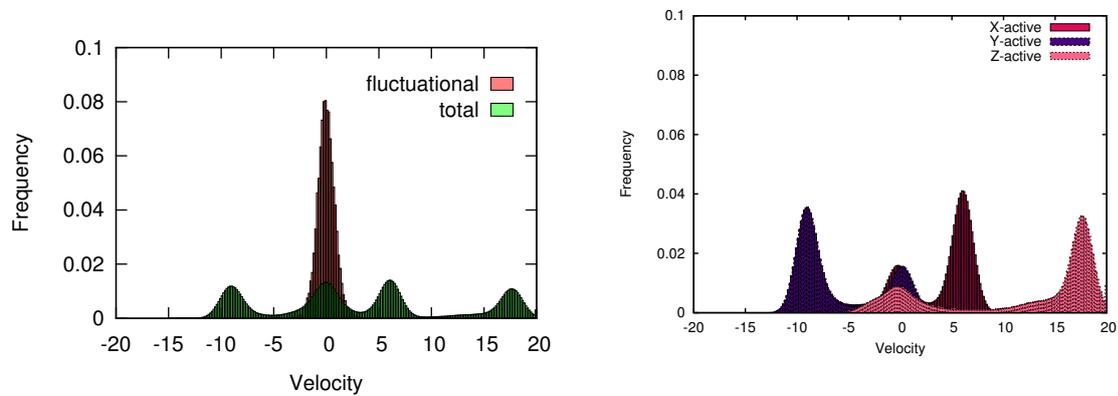


Figura 5.14: A sinistra si riporta un confronto tra gli istogrammi della velocità totale e della sola componente fluttuazionale per particelle attive. Gli istogrammi delle componenti delle velocità totale per le particelle attive lungo le tre direzioni spaziali sono invece riportati nei grafici a sinistra. Tutti gli andamenti riportati si riferiscono ad un campione al 20% di particelle attive e ad una temperatura iniziale $T^* = 3.00$.

5.3 Simulazioni a partire da una matrice nematica

Allo scopo di studiare il comportamento di campioni liquido-cristallini in cui fosse presente solo un ordine orientazionale in presenza di diverse percentuali di particelle attive, si è partiti da un campione alla temperatura iniziale $T^* = 3.30$ (figura 5.15), in una fase nematica più disordinata rispetto alla precedente.

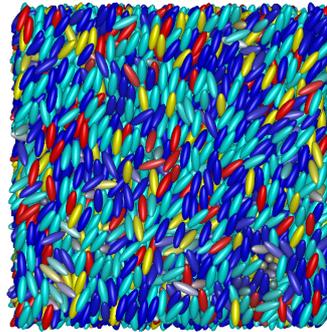


Figura 5.15: Campione equilibrato utilizzato per le simulazioni a $T^* = 3.30$, in questo caso la percentuale di particelle attive presenti (in rosso e giallo a seconda delle direzioni in cui verrà applicata la forza) è sono il 20% del totale.

5.3.1 Temperatura traslazionale

La temperatura traslazionale delle particelle inerti rimane in generale ben controllata durante tutto il periodo delle simulazioni; Per quanto riguarda invece il controllo della temperatura per le particelle attive, come nei casi precedenti quest rimane stabile ad un valore lievemente superiore a quello di equilibrio per la prima metà del tempo di simulazione mentre successivamente si osserva un ritorno ai valori iniziali, come visionabile in figura 5.16; si riportano in tabella 5.3 i valori medi con i rispettivi errori delle temperature traslazionali di cui ai grafici precedenti.

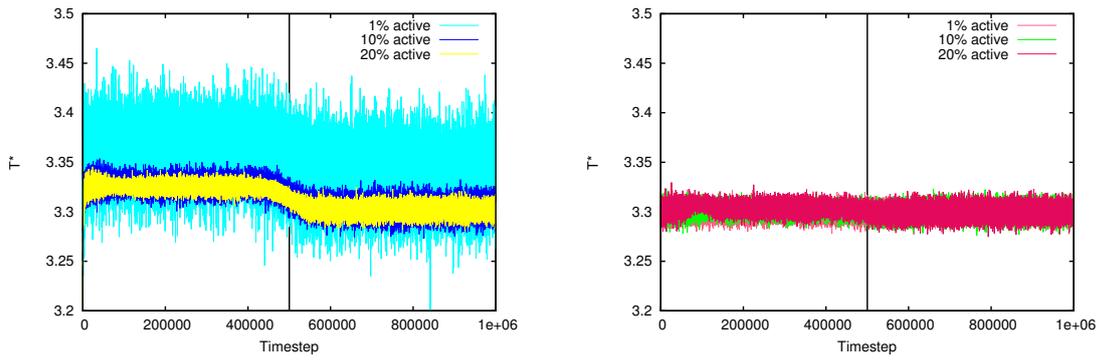


Figura 5.16: Temperature traslazionali in funzione del tempo di simulazione per campioni a diversa percentuale di particelle attive in una matrice smettica a temperatura $T^* = 3.30$. La linea continua posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui si ha il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

Tabella 5.3: Medie e deviazioni standard (σ_0) delle temperature traslazionali calcolate per campioni al 1,10 e 20% di particelle attive e ad una temperatura iniziale $T^* = 3.30$. I valori riportati si riferiscono agli step $0 - 4 \cdot 10^5$ (stage 1) e $6 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ (stage 2), per le particelle attive (active) e inerti (inhert).

%	stage 1		stage 2	
	$T_{active}^* \pm \sigma_0$	$T_{inhert}^* \pm \sigma_0$	$T_{active}^* \pm \sigma_0$	$T_{inhert}^* \pm \sigma_0$
1	3.360 ± 0.040	3.300 ± 0.030	3.340 ± 0.030	3.300 ± 0.006
10	3.330 ± 0.030	3.300 ± 0.030	3.310 ± 0.010	3.300 ± 0.006
20	3.320 ± 0.030	3.300 ± 0.030	3.300 ± 0.300	3.300 ± 0.300

5.3.2 Parametro d'ordine

In questo caso 5.17 si osservano generali aumento del parametro d'ordine per la prima metà del tempo di simulazione, ovvero fino al punto di flesso della forza fornita alle particelle attive; diversamente da quanto osservato nel caso della matrice nematica ordinata, non si sono manifestate per nessuna delle percentuali coinvolte, bruschi decrementi di questo parametro. Ancora una volta, campioni all'1% di particelle attive non mostrano particolari divergenze dagli andamenti di campioni all'equilibrio mentre invece campioni al 10% ed al 20% della componente attiva procedono in maniera simile nel tempo.

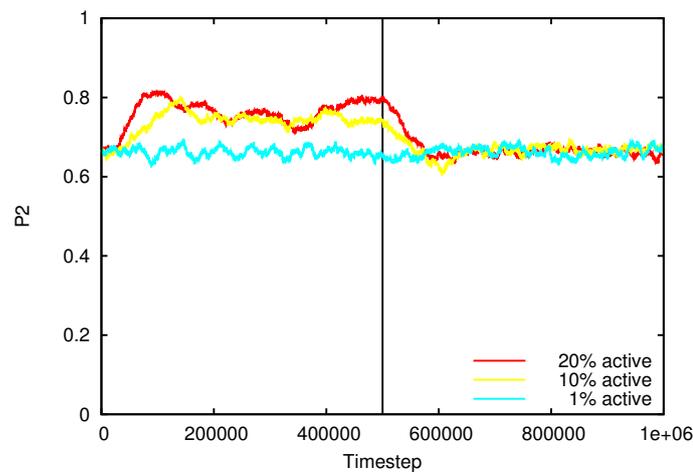


Figura 5.17: Andamenti nel tempo del parametro d'ordine mediato su tutte le particelle del campione, per prove a diversa percentuale di particelle attive ed alla temperatura iniziale $T^* = 3.30$. La linea continua nera posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui trova il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

Come possibile osservare dalle figure 5.18, le particelle attive mostrano andamenti del $\langle P_2 \rangle$ maggiormente variabili rispetto a quelle inerti, che mantengono un ordine complessivo più stabile.

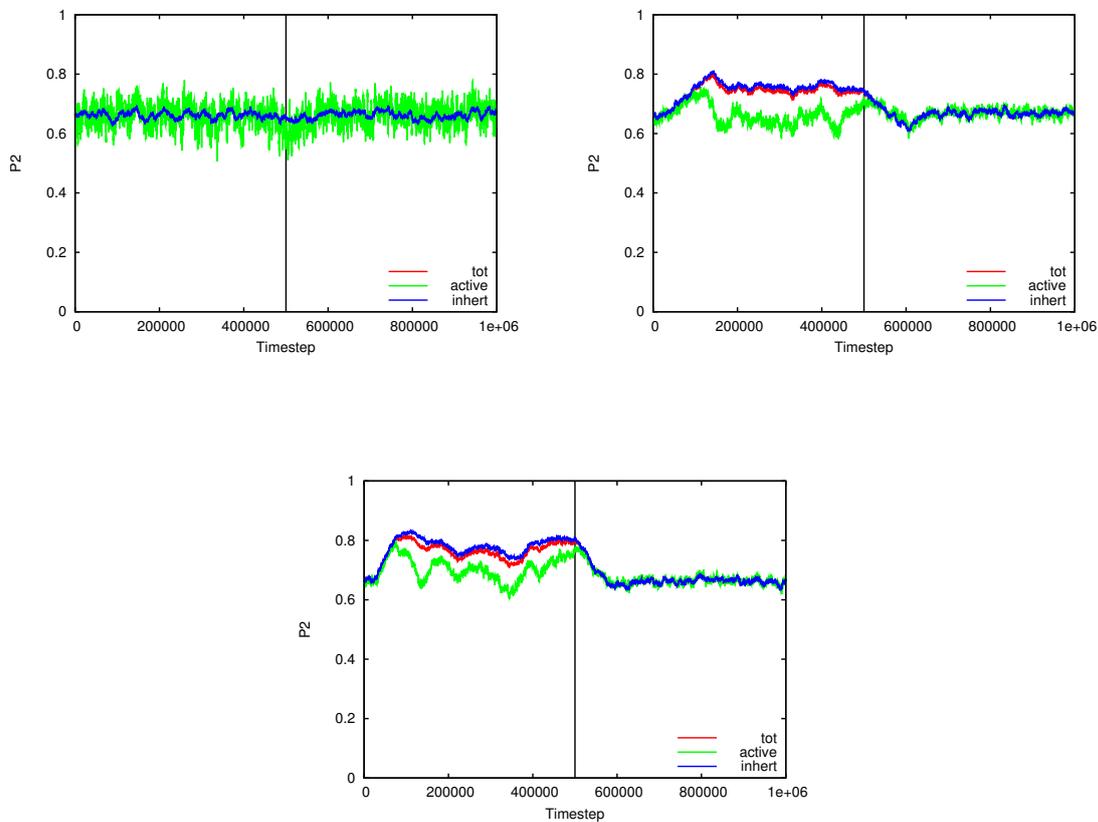
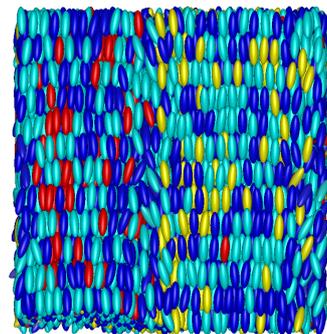
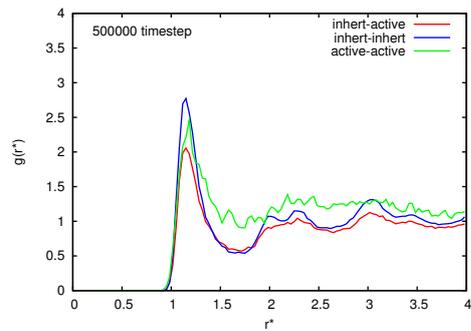
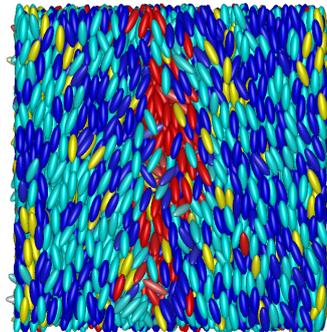
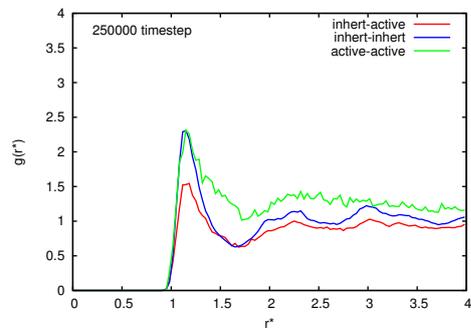
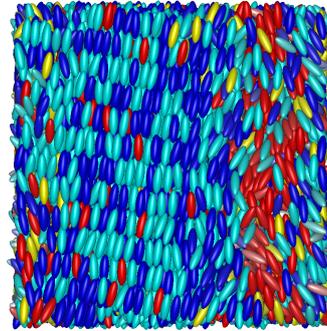
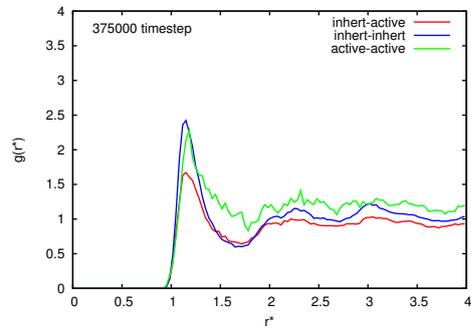


Figura 5.18: Evoluzione temporale dei parametri d'ordine mediati su tutto il campione (tot) e sulle sole particelle attive (active) e inerti (inert) per sistemi alla temperatura iniziale $T^* = 3.30$, a diverse percentuali di particelle attive. In particolare nel diagramma in alto a sinistra si riportano i risultati ottenuti per un campione all'1% di particelle attive, in alto a destra sono invece riferiti alla prova al 10% di particelle attive mentre in basso al centro si riportano gli andamenti ottenuti per un sistema al 20% di particelle attive. La linea continua posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui trova il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

5.3.3 Funzione di distribuzione radiale

Nei grafici a seguire (5.19) si presenta un caso esemplificativo dell'andamento nel tempo delle funzioni di distribuzione radiale per un campione nematico al 20% di particelle attive. Anche in questo caso è possibile osservare come in taluni intervalli (per esempio a 500000 timestep) si ripresenti andamenti che ricordano quelli ottenuti per il campione smettico, che tuttavia interessano in modo quasi esclusivo la distribuzione tra particelle

inerti (inert-inert). Oltre i 500000 timestep invece le funzioni di distribuzione si riassettano entro valori tipici di una fase nematica caratterizzata tuttavia da un ordine inferiore rispetto all'inizio della simulazione.



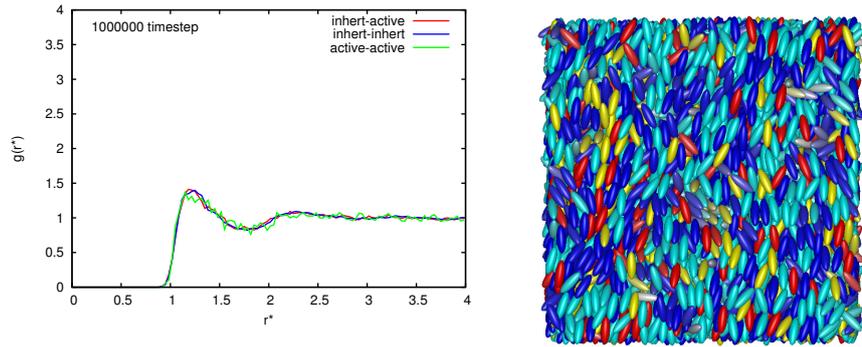
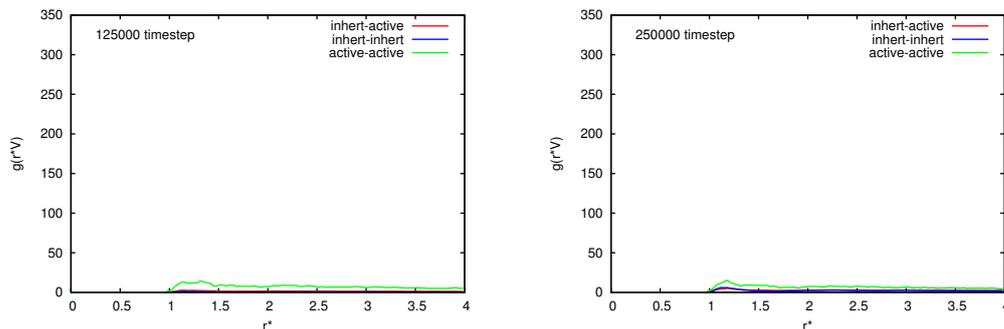


Figura 5.19: Funzioni di correlazione radiale tra coppie di particelle attive (active-active), inerti (inert-inert) e miste (inert-active) a diversi timestep, per un campione al 20% di particelle attive e a temperatura iniziale $T^* = 3.30$. Le immagini a lato corrispondono alle rappresentazioni grafiche del campione a cui si riferiscono; in rosso e giallo sono rappresentate le particelle attive con versi delle velocità opposti mentre in blu e azzurro possiamo ritrovare le particelle inerti.

5.3.4 Correlazione spaziale delle velocità

Dall'osservazione dei diagrammi riportati in figura 5.20 si riscontra un ulteriore ritardo nell'aumento dei valori della distribuzione che tuttavia risultano complessivamente inferiori in modulo rispetto al caso precedente. Ciò può essere imputabile, se si accetta l'ipotesi di formazione di correnti ordinate come origine delle variazioni di questi andamenti, ad una difficoltà da parte del sistema a ordinarsi, partendo da una fase nematica caratterizzata da un ordine inferiore rispetto al caso di un campione nematico a $T^* = 3.00$



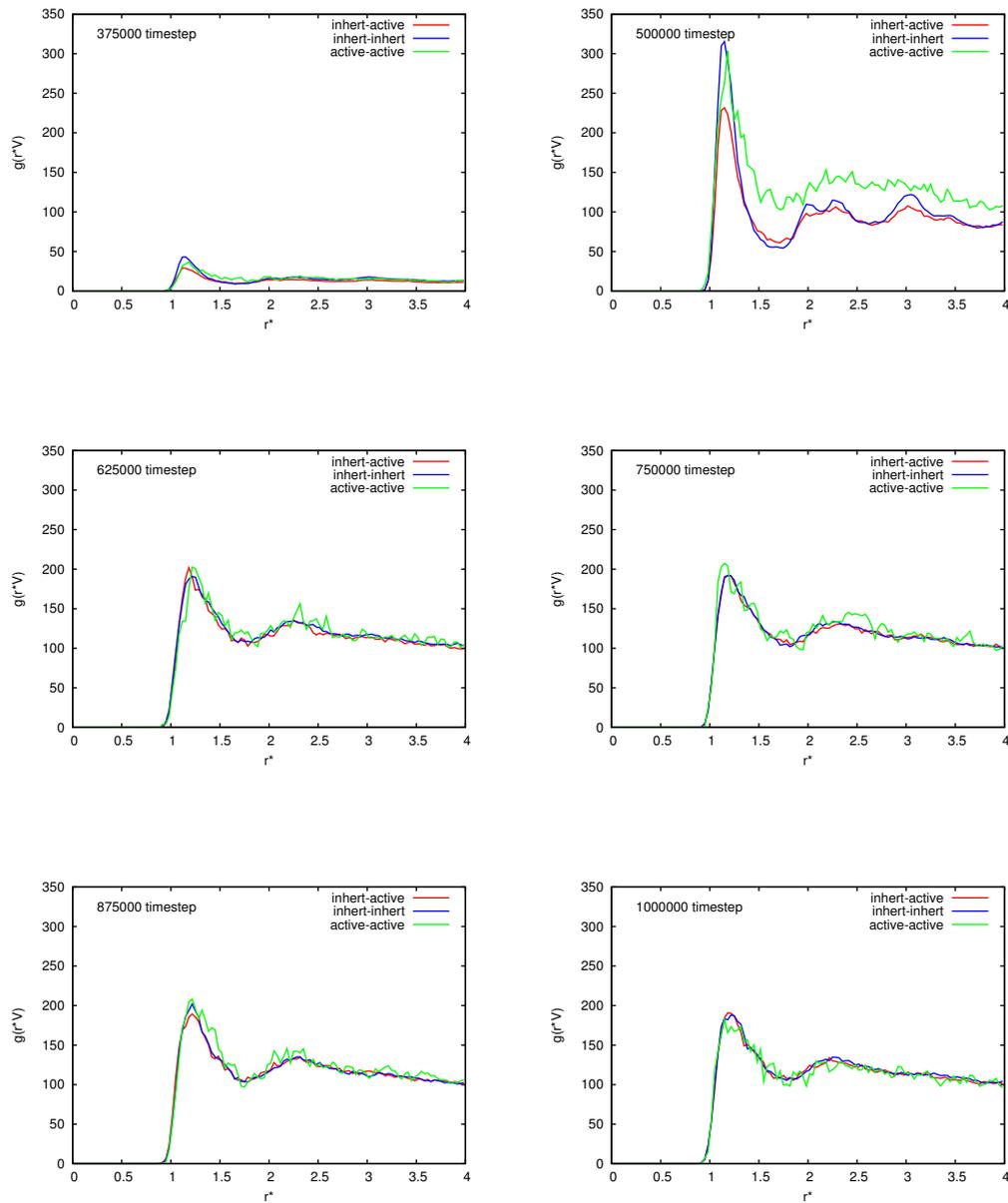


Figura 5.20: Funzioni di correlazione delle velocità tra diversi gruppi di particelle (attive-attive, inerti-inerti, miste) per un campione inizialmente smettico a temperatura $T^* = 3.30$, tratte a differenti timestep.

5.3.5 Istogrammi della velocità

In questo caso (5.21), oltre alla corretta distribuzione delle velocità fluttuazionali per le particelle attive, è possibile osservare andamenti delle componenti delle velocità totali (sempre riferiti allo stesso gruppo di particelle), simili per gli assi x ed y mentre maggiormente variabili lungo z , direzione in cui è applicata la forza del motore molecolare.

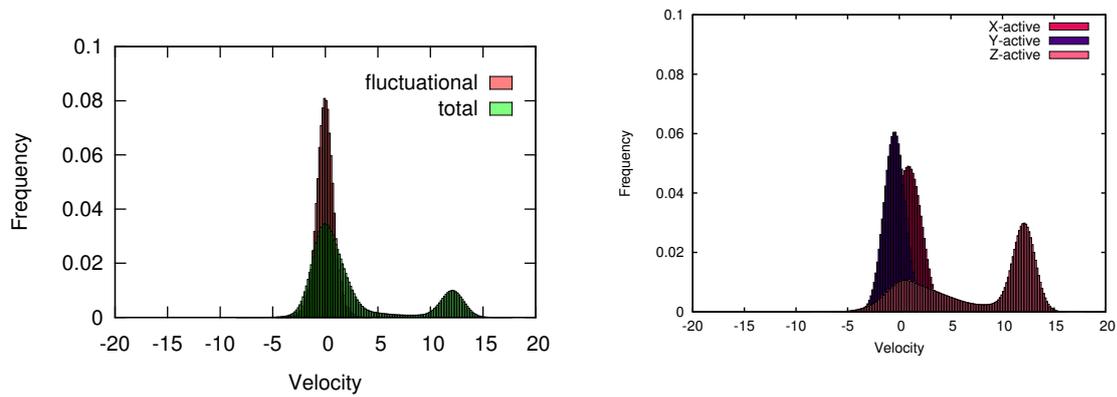


Figura 5.21: A sinistra si riporta un confronto tra gli istogrammi della velocità totale e della sola componente fluttuazionale per particelle attive. Gli istogrammi delle componenti delle velocità totale per le particelle attive lungo le tre direzioni spaziali sono invece riportati nei grafici a sinistra. Tutti gli andamenti riportati si riferiscono ad un campione al 20% di particelle attive e ad una temperatura iniziale $T^* = 3.30$.

5.4 Simulazioni a partire da una matrice isotropa

Si sono effettuate simulazioni a partire da un bulk isotropo allo scopo di valutare se la presenza di particelle attive inducesse un ordine anche in fasi in cui le molecole di partenza fossero prive di un'orientazione iniziale. A temperatura iniziale $T^* = 3.80$ le particelle si trovano in una fase priva di ordine orientazionale che posizionale (figura 5.22), per cui le variazioni dell'ordine sono direttamente imputabili alla dinamica delle particelle attive.

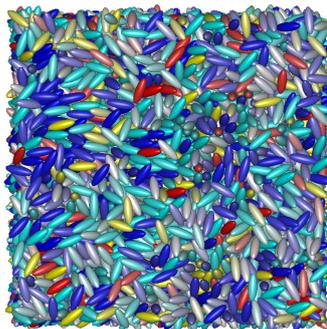


Figura 5.22: Campione equilibrato utilizzato per le simulazioni a $T^* = 3.80$, in questo caso la percentuale di particelle attive presenti (in rosso e giallo a seconda delle direzioni in cui verrà applicata la forza) è sono il 20% del totale.

5.4.1 Temperatura traslazionale

La temperatura traslazionale viene mantenuta dal termostato in maniera soddisfacente anche per le particelle attive che, essendo soggette alla forza addizionale, risultano maggiormente problematiche sotto quest'aspetto: in figura 5.23 ne è possibile osservare gli andamenti. I valori medi con le relative deviazioni standard delle temperature discusse in precedenza in questo paragrafo, sono riportati in tabella 5.4.

Tabella 5.4: Medie e deviazioni standard (σ_0) delle temperature traslazionali calcolate per campioni al 1,10 e 20% di particelle attive e ad una temperatura iniziale $T^* = 3.80$. I valori riportati si riferiscono agli step $0 - 4 \cdot 10^5$ (stage 1) e $6 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ (stage 2), per le particelle attive (active) e inerti (inert).

%	stage 1		stage 2	
	$T_{active}^* \pm \sigma_0$	$T_{inert}^* \pm \sigma_0$	$T_{active}^* \pm \sigma_0$	$T_{inert}^* \pm \sigma_0$
1	3.860 ± 0.050	3.800 ± 0.040	3.840 ± 0.040	3.800 ± 0.007
10	3.820 ± 0.040	3.800 ± 0.040	3.810 ± 0.010	3.800 ± 0.007
20	3.820 ± 0.040	3.800 ± 0.040	3.810 ± 0.010	3.800 ± 0.007

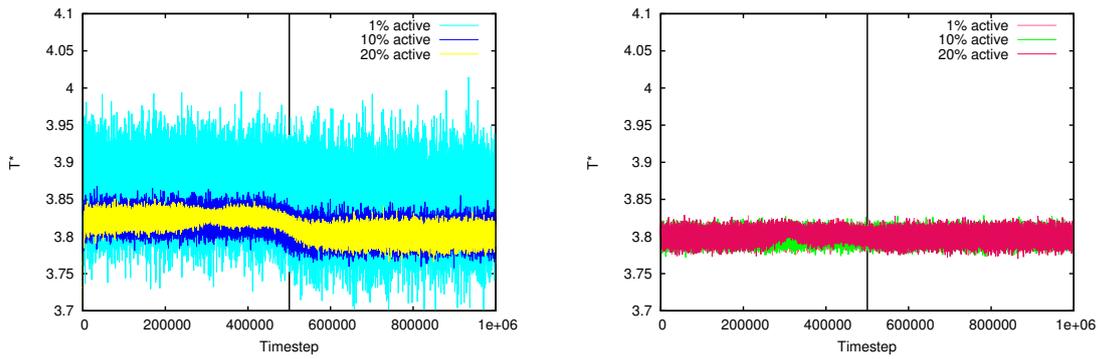


Figura 5.23: Temperature traslazionali in funzione del tempo di simulazione per campioni a diversa percentuale di particelle attive in una matrice smettica a temperatura $T^* = 3.80$. La linea continua posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui si ha il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

5.4.2 Parametro d'ordine

Pur essendo la matrice di partenza inizialmente priva di un ordine preferenziale, corrispondendo ad un fluido isotropo, è possibile notare (5.24) come nel campione al 20% di particelle attive si manifesti un brusco aumento del secondo parametro d'ordine complessivo; in questo caso per percentuali minori di particelle attive non si osservano discostamenti dagli andamenti di equilibrio, apprezzabili nella seconda metà della simulazione.

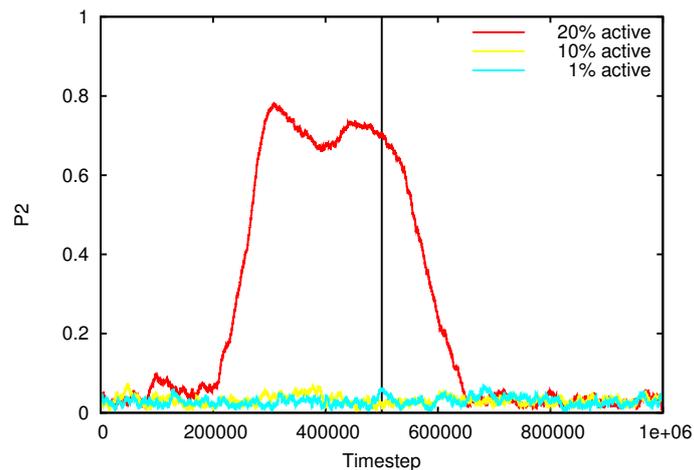


Figura 5.24: Andamenti nel tempo del parametro d'ordine mediato su tutte le particelle del campione, per prove a diversa percentuale di particelle attive ed alla temperatura iniziale $T^* = 3.80$. La linea continua nera posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui trova il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

In figura 5.25, dove sono riportati gli andamenti del parametro d'ordine per i gruppi di particelle attivi e inerti rispetto al profilo totale, è possibile osservare come, nel caso al 20% di particelle attive, l'ordine delle particelle prive di propellente sia generalmente più elevato rispetto a quello delle particelle attive.

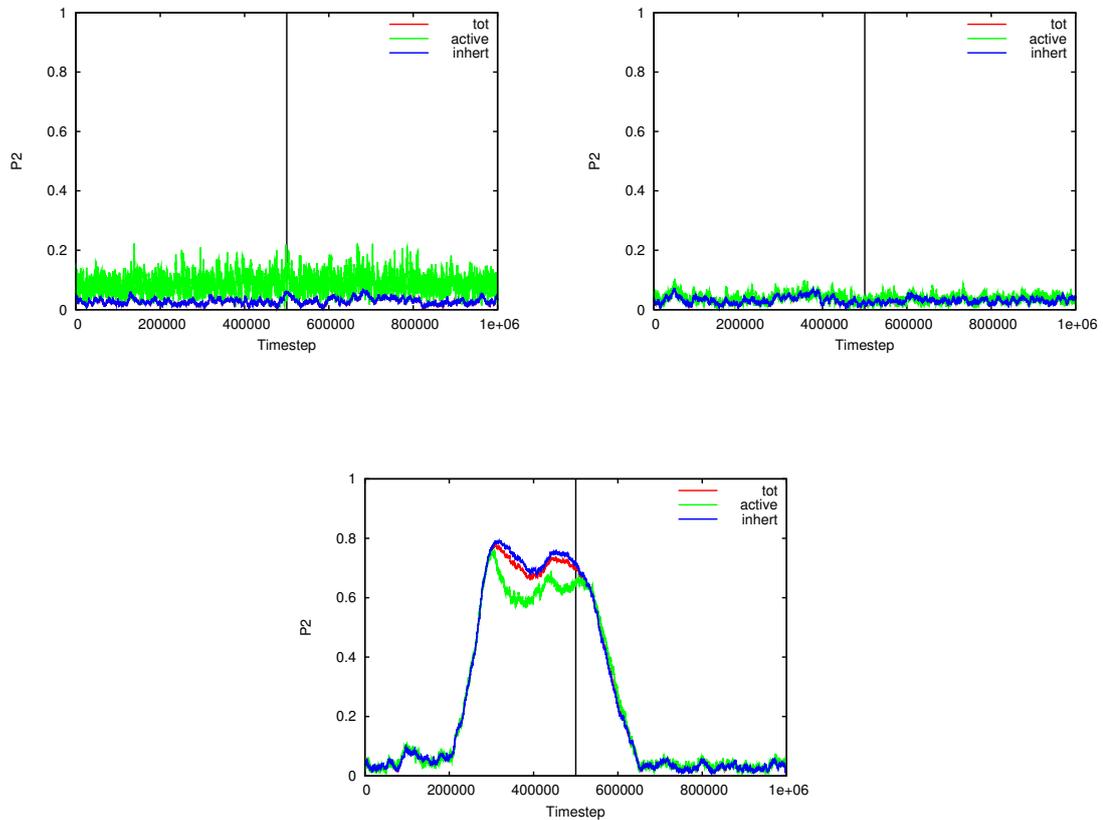
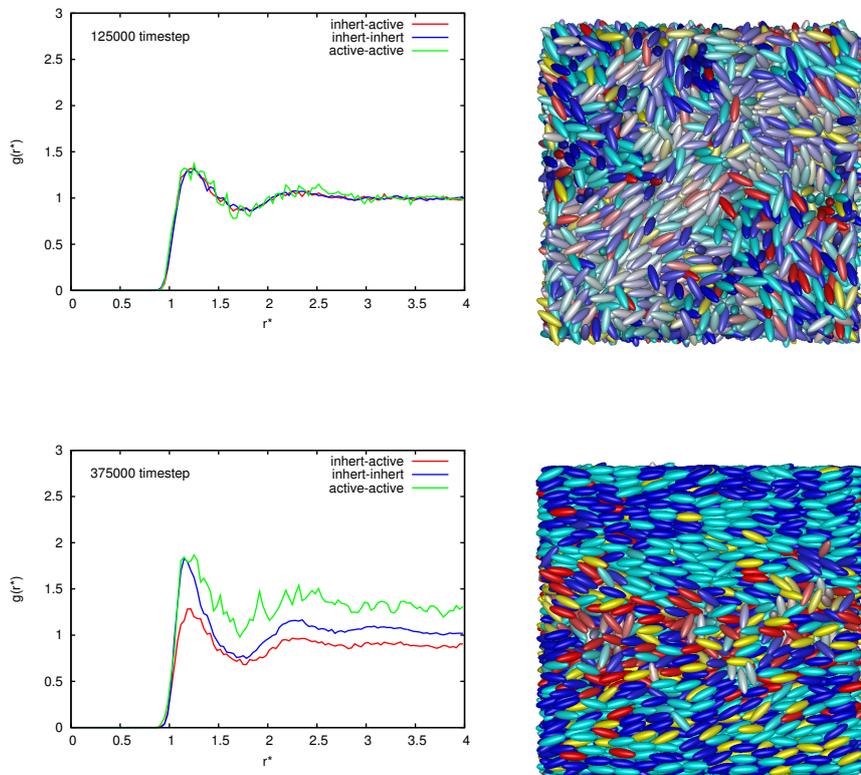


Figura 5.25: Evoluzione temporale dei parametri d'ordine mediati su tutto il campione (tot) e sulle sole particelle attive (active) e inerti (inert) per sistemi alla temperatura iniziale $T^* = 3.80$, a diverse percentuali di particelle attive. In particolare nel diagramma in alto a sinistra si riportano i risultati ottenuti per un campione all'1% di particelle attive, in alto a destra sono invece riferiti alla prova al 10% di particelle attive mentre in basso al centro si riportano gli andamenti ottenuti per un sistema al 20% di particelle attive. La linea continua posta a metà simulazione indica il momento della simulazione in cui trova il flesso dell'andamento della forza fornita alle particelle attive.

5.4.3 Funzione di distribuzione radiale

Osservando i grafici sottostanti (5.26) è possibile notare come funzioni di correlazione radiale per un campione al 20% di particelle attive inizialmente isotropo, vi sia una separazione degli andamenti calcolati tra sole particelle attive (active-active) e tra sole particelle inerti (inert-inert), che potrebbe suggerire una segregazione dei due gruppi. Queste considerazioni non valgono invece per concentrazioni inferiori di particelle (1%, 10%), in cui gli andamenti delle $g(r^*)$ rimangono in generale sovrapposti. Andamenti quale quello riportato per al timestep 375000, sono assimilabili a quelli ottenibili per una fase nematica, per cui anche in questo caso si evince un aumento dell'ordine per questo sistema. Oltre la metà del tempo di simulazione gli andamenti delle funzioni radiale tornano invece ad essere quelle tipiche di un fluido isotropo.



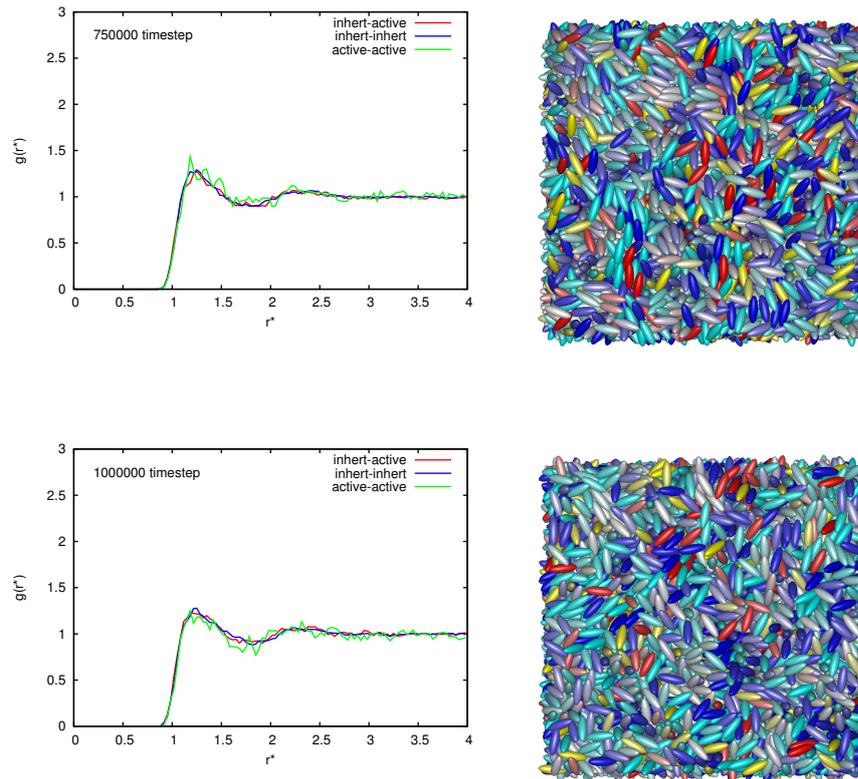


Figura 5.26: Funzioni di correlazione radiale tra coppie di particelle attive (active-active), inerti (inert-inert) e miste (inert-active) a diversi timestep, per un campione al 20% di particelle attive e a temperatura iniziale $T^* = 2.10$. Le immagini a lato corrispondono alle rappresentazioni grafiche del campione a cui si riferiscono; in rosso e giallo sono rappresentate le particelle attive con versi delle velocità opposti mentre in blu e azzurro possiamo ritrovare le particelle inerti.

5.4.4 Correlazione spaziale delle velocità

In questo caso i valori di coerenza nelle velocità e nella direzione del moto delle particelle sono significativamente inferiori rispetto ai casi precedenti, dato l'intrinseco disordine caratterizzante la fase della matrice di partenza, isotropa. Il fatto che comunque aumentino i valori degli andamenti indagati, come peraltro osservabile dall'esempio in figura 5.27 tratto dalla simulazione al 20% di particelle attive, giustifica l'aumento del parametro d'ordine discusso in precedenza.

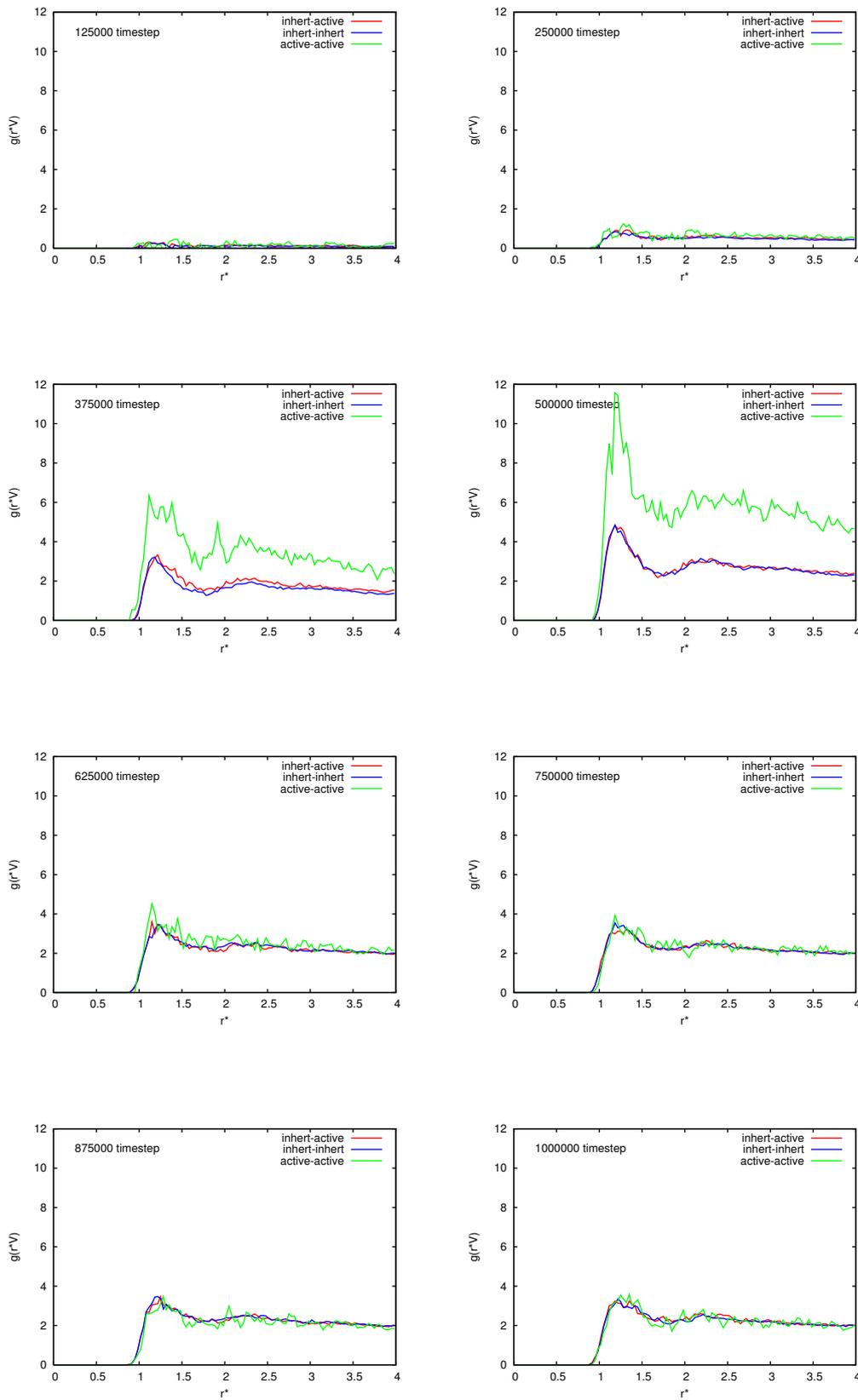


Figura 5.27: Funzioni di correlazione delle velocità tra diversi gruppi di particelle (attive-attive, inerti-inerti, miste) per un campione inizialmente smettico a temperatura $T^* = 3.80$, tratte a differenti timestep.

5.4.5 Istogrammi della velocità

Come possibile osservare dai grafici in figura 5.28, le distribuzioni delle velocità totali delle particelle attive sono simili lungo tutti e tre gli assi cartesiani; l'andamento gaussiano attorno incentrato sullo zero delle velocità fluttuazionali indica ancora una volta il riscaldamento ben campionato operato dal termostato.

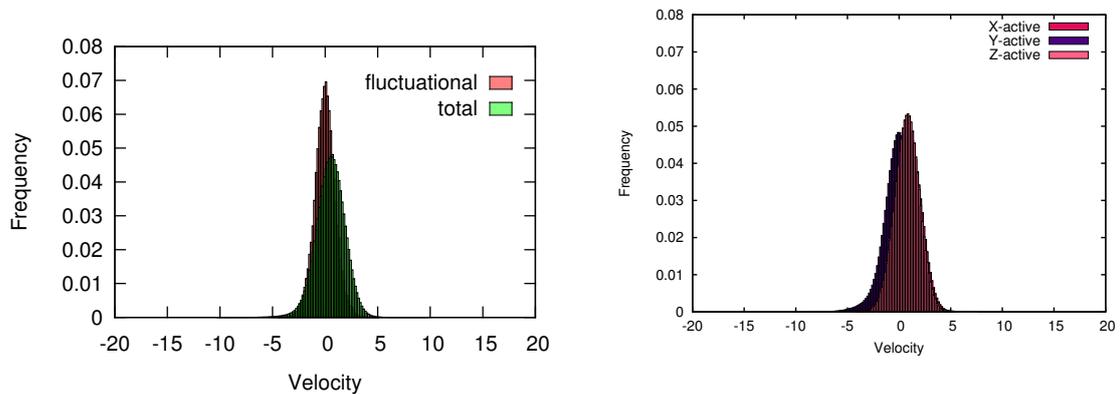


Figura 5.28: A sinistra si riporta un confronto tra gli istogrammi della velocità totale e della sola componente fluttuazionale per particelle attive. Gli istogrammi delle componenti delle velocità totale per le particelle attive lungo le tre direzioni spaziali sono invece riportati nei grafici a sinistra. Tutti gli andamenti riportati si riferiscono ad un campione al 20% di particelle attive e ad una temperatura iniziale $T^* = 3.80$.

Capitolo 6

Conclusioni

Sistemi attivi in grado di manifestare comportamenti collettivi e di organizzarsi in strutture stazionarie ordinate hanno attratto un sempre maggiore interesse della comunità scientifica [23, 68, 39] anche per le possibili applicazioni, specialmente in campo biotecnologico [27, 26, 28]; da queste considerazioni è emersa la necessità di affiancare alla nutrita letteratura sperimentale in merito, anche un modello computazionale capace di simularne gli andamenti.

In questo lavoro di tesi abbiamo modellato, tramite simulazioni Molecular Dynamics, un sistema attivo composto da particelle dotate di un motore molecolare e disperse in una matrice liquido-cristallina; lo studio ha comportato prove a percentuali di particelle attive e mesofasi smettiche, nematiche caratterizzate di diverso grado di ordine e isotrope.

La natura di non-equilibrio dei sistemi trattati ha implicato una riformulazione originale del metodo di calcolo della temperatura traslazionale del campione e della sua termalizzazione; in particolare si è scomposto il contributo incrementale alla velocità traslazionale delle particelle nelle componenti *balistica*, originata dalla propulsione del motore molecolare, e *fluttuazionale*, derivante dagli urti interparticellari. Si è quindi tenuta memoria di queste componenti lungo tutto l'arco temporale della simulazione, utilizzando la sola velocità fluttuazionale per il calcolo della temperatura traslazionale del sistema e per la sua termalizzazione.

Ciò che in primo luogo è emerso dall'introduzione nei campioni all'equilibrio di particelle attive al di sopra di una certa soglia percentuale, è una significativa alterazione delle dinamiche del sistema. Le manifestazioni più evidenti di questi cambiamenti sono rappresentate da variazioni dell'ordine del campione così come dalla formazione di segregazioni e di flussi di particelle coerenti nel moto, noti come *comportamenti collettivi* [18, 4]. L'entità di questi effetti dipende sia dalla percentuale di particelle attive coinvolte sia dalla influenza dell'ordine della matrice inerte di partenza.

Lo studio degli andamenti di osservabili quali il parametro d'ordine nematico $\langle P_2 \rangle$, le funzioni di correlazione radiale e spaziale della velocità ed i filmati realizzati a partire dalle simulazioni condotte, hanno permesso una prima caratterizzazione qualitativa dei compor-

tamenti di questi sistemi.

In particolare, considerando le prove effettuate a partire da un campione smettico, è possibile notare che particelle attive all'1% del totale non sono in numero sufficiente per comunicare un momento lineare coerente alle particelle della matrice e dunque provocare variazioni apprezzabili nelle dinamiche del sistema. Percentuali più elevate di particelle attive (10, 20%) tendono invece ad abbassare il grado di ordine complessivo del sistema: la spiegazione di questo comportamento può essere ricondotta all'elevata stabilità della configurazione iniziale (si pensi al minimo di energia potenziale per la disposizione *side-side*), perturbata dalla presenza di particelle in movimento nel campione. All'esaurirsi del propellente fornito alle particelle attive, il sistema torna ai valori d'ordine nematico stabili per la durata dell'esperimento virtuale, pur non recuperando del tutto l'ordine smettico iniziale, come dimostrato dall'analisi delle funzioni di distribuzione radiale ($g(r^*)$) e spaziale delle velocità ($g(r^*, v)$).

Campioni ad una temperatura iniziale maggiore ($T^* = 3.00$), corrispondenti ad una fase nematica ordinata, non si discostano dal comportamento descritto in precedenza se si coinvolgono basse percentuali di particelle attive (1%) ovvero non danno luogo ad alcuna deviazione significativa dagli andamenti misurati all'equilibrio. Per percentuali maggiori si osserva invece un aumento del $\langle P_2 \rangle$ che, se per il 10% di particelle attivate si stabilizza andando a creare una sorta di plateau, per la prova al 20% aumenta per poi subire un momentaneo picco negativo a circa metà del tempo di simulazione.

Per le prove coinvolgenti campioni nematici meno ordinati ($T^* = 3.30$), analogamente al caso precedentemente descritto, non si osservano variazioni del parametro d'ordine nematico complessivo per un numero di particelle attive pari all'1% del totale, mentre per le percentuali più elevate si osservano aumenti dell'ordine attorno al valore di $\langle P_2 \rangle \approx 0.8$.

Notevole è il caso delle simulazioni condotte a partire da una matrice isotropa, in cui si genera un aumento elevato dell'ordine del sistema coinvolgendo il 20% di particelle attive mentre per percentuali inferiori, non si producono alcune variazioni apprezzabili.

Dall'analisi dei parametri d'ordine nematici associati ai soli gruppi di particelle attive e inerti si osserva generalmente andamenti dissimili per i due gruppi; in particolare il gruppo di particelle inerti manifesta un ordine più elevato e stabile rispetto al profilo generato da quelle attive, variabile e inferiore nei valori che lo caratterizzano.

Qualitativamente è stato possibile osservare la formazione di segregazione e di flussi di particelle caratterizzati da una elevata coerenza locale, riscontrate anche in letteratura [1, 19, 32] attraverso l'osservazione di filmati tratti dalle simulazioni. La presenza di questi comportamenti collettivi è stata poi confermata dall'analisi delle funzioni di distribuzione radiale e di correlazione spaziale delle velocità. In particolare, dalle $g(r^*)$ si evince l'insorgere di strutture transitorie caratterizzate da una disposizione ordinata delle particelle, mentre le $g(r^*, v)$ suggeriscono la formazione di flussi coerenti nella direzione del moto e ad elevati moduli delle velocità.

L'origine dei comportamenti collettivi osservati è riconducibile alla trasmissione di quantità di moto da parte delle particelle attive a quelle inerti a seguito di urti interparticellari ed effetti di trascinamento legati alle interazioni dispersive. È possibile spiegare l'aumento di ordine all'interno di questi flussi con la rimozione della degenerazione nella distribuzione delle velocità causata dall'accumulo di un momento lineare complessivo lungo una direzione preferenziale.

In conclusione con questa tesi si è sviluppato un modello che nella sua semplicità consentisse di riprodurre e prevedere il comportamento di particelle attive in matrici liquido cristalline, con la possibilità in futuro di adattarne i parametri a scenari più complessi.

Appendice A

Unità di misura adottate

I risultati delle simulazioni molecolari vengono solitamente espressi in unità di misura ridotte (*), ovvero si scelgono alcuni parametri di riferimento (di lunghezza σ_0 , di massa m_0 e di energia ϵ_0) per poi esprimere le altre grandezze fisiche relazionandole ad essi. Una delle ragioni più importanti per cui risulta conveniente adottare unità di misura ridotte è che il modello di simulazione può essere utilizzato per rappresentare sistemi fisici differenti (una volta parametrizzati opportunamente) per cui si perderebbe la possibilità di trovare relazioni tra di essi se li si esprimesse ognuno con i propri valori di grandezza assoluta. Utilizzare inoltre unità di misura reali, basate sul Sistema Internazionale, implicherebbe l'utilizzo di cifre con un numero di decimali talmente elevato che si incorrerebbe nel rischio di *over-* o di *under-flow*, specialmente a seguito di moltiplicazioni o di altre manipolazioni numeriche. Al contrario utilizzando le unità di misura ridotte permette di maneggiare numeri solitamente di pochi ordini di grandezza ($10^{-3} - 10^3$), per cui diventa più semplice per esempio valutare errori grossolani nel calcolo delle quantità.

In tabella A.1 vengono riportate alcune delle relazioni utili per convertire le unità di misura ridotte in quelle SI.

Tabella A.1: Unità di misura ridotte utilizzate nel corso delle simulazioni ed espressioni che permettono di convertirle in unità reali.

osservabile	unità ridotta	relazione
densità	ρ^*	$\rho^* = \rho \sigma_0^3$
energia	E^*	$E^* = \frac{E}{\epsilon_0}$
forza	f^*	$f^* = f \frac{\sigma_0}{\epsilon_0}$
lunghezza	x^*	$x^* = x \sigma_0$
pressione	P^*	$P^* = \frac{P \sigma_0^3}{\epsilon_0}$
temperatura	T^*	$T^* = \frac{T k_B}{\epsilon_0}$
tempo	t^*	$t^* = t \sqrt{\frac{\epsilon_0}{m_0 \sigma_0^2}}$

Un esempio di valori tipici per la molecola 5CB sono riportati in tabella A.2.

Tabella A.2: Valori tipici in unità reali dei due parametri principali σ_0 ed ε_0 .

parametro	valore in unità reali
σ_0	5 Å
$\frac{\varepsilon_0}{k_B}$	100K
m_0	$4.22 \cdot 10^{-22} kg$
k_B	$1.3806 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$

Bibliografia

- [1] M. C. Marchetti, J. F. Joanny, S. Ramaswamy, T. B. Liverpool, J. Prost, M. Rao, and R. A. Simha. Hydrodynamics of soft active matter. *Reviews of Modern Physics*, 85:1143–89, July 2013.
- [2] P. H. Colberg and R. Kapral. Ångström-Scale Chemically Powered Motors. *EPL (Europhysics Letters)*, 106:1–6, May 2014.
- [3] F. Schweitzer. *Brownian Agents and Active Particles: Collective Dynamics in the Natural and Social Sciences*. Springer Science & Business Media, 2003.
- [4] T. Vicsek and A. Zafeiris. Collective motion. *Physics Reports*, 517:71–140, August 2012.
- [5] J. K. Parrish and E. K. Leah. Complexity, Pattern, and Evolutionary Trade-Offs in Animal Aggregation. *Science*, 284:99–101, April 1999.
- [6] M. Mitchell. *Complexity: A guided tour*. Oxford University Press, 2009.
- [7] C. Dombrowski, L. Cisneros, S. Chatkaew, R. E. Goldstein, and J. O. Kessler. Self-Concentration and Large-Scale Coherence in Bacterial Dynamics. *Physical Review Letters*, 93:1–4, August 2004.
- [8] J. F. Joanny and J. Prost. Active gels as a description of the actin-myosin cytoskeleton. *HFSP journal*, 3:94–104, January 2009.
- [9] F. Julicher, K. Kruse, J. Prost, and J. F. Joanny. Active behavior of the Cytoskeleton. *Physics Reports*, 449:3–28, September 2007.
- [10] S. Ramaswamy and M. Rao. The physics of active membranes. pages 817–39, 2001.
- [11] S. Ebbens, M. H. Tu, J. R. Howse, and R. Golestanian. Size dependence of the propulsion velocity for catalytic Janus-sphere swimmers. *Physical Review E*, 85:1–4, February 2012.
- [12] A. T. Brown and W. C. K. Poon. How platinum-coated Janus particles swim. *cond-mat.soft*, 1:1–4, 2013.

- [13] M. Conradi, M. Ravnik, M. Bele, M. Zorko, S. Zumer, and I. Musevic. Janus nematic colloids. *Soft Matter*, 5:3905–12, 2009.
- [14] W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. S. Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, and Vincent H Crespi. Catalytic Nanomotors : Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:13424–31, 2004.
- [15] T. R. Kline, W. F. Paxton, T. E. Mallouk, and A. Sen. Catalytic nanomotors: remote-controlled autonomous movement of striped metallic nanorods. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 44:744–6, January 2005.
- [16] S. Fournier-Bidoz, A. C. Arsenault, I. Manners, and G. A Ozin. Synthetic self-propelled nanorotors. *Chemical communications (Cambridge, England)*, pages 441–3, January 2005.
- [17] M. Ibele, T. E. Mallouk, and A. Sen. Schooling behavior of light-powered autonomous micromotors in water. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 48:3308–12, January 2009.
- [18] A. Czirok and T. Vicsek. Collective behavior of interacting self-propelled particles. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 281:17–29, 2000.
- [19] S. K. Das, S. A. Egorov, B. Trefz, P. Virnau, and K. Binder. Phase Behavior of Active Swimmers in Depletants: Molecular Dynamics and Integral Equation Theory. *Physical Review Letters*, 112:1–5, May 2014.
- [20] G. A. Ozin, I. Manners, S. Fournier-Bidoz, and A. Arsenault. Dream Nanomachines. *Advanced Materials*, 17:3011–18, December 2005.
- [21] V. Magdanz, S. Sanchez, and O. G. Schmidt. Development of a sperm-flagella driven micro-bio-robot. *Advanced materials*, 25:6581–8, December 2013.
- [22] I. S. M. Khalil, H. C. Dijkslag, L. Abelmann, and S. Misra. MagnetoSperm: A micro-robot that navigates using weak magnetic fields. *Applied Physics Letters*, 104:1–4, June 2014.
- [23] S. J. Ebbens and J. R. Howse. In pursuit of propulsion at the nanoscale. *Soft Matter*, 6:726–38, 2010.
- [24] E. M. Purcell. Life at low Reynolds number. *Am. J. Phys*, 45:1–11, 1977.
- [25] J. Kreuter. *Colloidal Drug Delivery Systems*. 1994.
- [26] L. Baraban, M. Tasinkevych, M. N. Popescu, S. Sanchez, S. Dietrich, and O. G. Schmidt. Transport of cargo by catalytic Janus micro-motors. *Soft Matter*, 8(1):48–52, 2012.

- [27] J. Wang and W. Gao. Nano/Microscale motors: biomedical opportunities and challenges. *ACS nano*, 6:5745–51, July 2012.
- [28] B. J. Nelson, I. K. Kaliakatsos, and J. J. Abbott. Microrobots for minimally invasive medicine. *Annual review of biomedical engineering*, 12:55–85, August 2010.
- [29] P. Galajda and P. Ormos. Complex micromachines produced and driven by light. *Applied Physics Letters*, 78:249–51, 2001.
- [30] E. Higurashi, R. Sawada, and T. Ito. Optically induced rotation of a trapped micro-object about an axis perpendicular to the laser beam axis. *Applied Physics Letters*, 72:2951–53, 1998.
- [31] A. Kumar, T. Galstian, S. K. Pattanayek, and S. Rainville. The Motility of Bacteria in an Anisotropic Liquid Environment. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 574:33–39, May 2013.
- [32] S. Zhou, A. Sokolov, O. D. Lavrentovich, and I. S. Aranson. Living liquid crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111:1265–70, January 2014.
- [33] Y. Fily, A. Baskaran, and M. F. Hagan. Dynamics of self-propelled particles under strong confinement. *Soft matter*, 10:5609–17, July 2014.
- [34] J. G. Gay and B. J. Berne. Modification of the overlap potential to mimic a linear sitesite potential. *The Journal of Chemical Physics*, 74:3316–19, 1981.
- [35] R. Berardi, A. P. J. Emerson, and C. Zannoni. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne liquid crystal. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89:4069–78, 1993.
- [36] R. Berardi, C. Fava, and C. Zannoni. A generalized Gay-Berne intermolecular potential for biaxial particles. 236:462–468, 1995.
- [37] C. Zannoni. Molecular design and computer simulations of novel mesophases. *J. Mater. Chem.*, 11:2637–46, 2001.
- [38] L. Muccioli and C. Zannoni. A deformable GayBerne model for the simulation of liquid crystals and soft materials. *Chemical Physics Letters*, 423:1–6, May 2006.
- [39] R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, and G. M. Whitesides. Autonomous Movement and Self-Assembly. *Angewandte Chemie*, 114:674–676, February 2002.
- [40] S. Gangwal, O. Cayre, M. Bazant, and O. Velev. Induced-Charge Electrophoresis of Metallodielectric Particles. *Physical Review Letters*, 100:1–4, February 2008.

- [41] J. G. Gibbs and Y. P. Zhao. Autonomously motile catalytic nanomotors by bubble propulsion. *Applied Physics Letters*, 94:1–3, 2009.
- [42] L. F. Valadares, Y. G. Tao, N. S. Zacharia, V. Kitaev, F. Galembeck, R. Kapral, and G. A. Ozin. Catalytic nanomotors: self-propelled sphere dimers. *Small*, 6:565–72, February 2010.
- [43] J. Howse, R. Jones, A. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, and R. Golestanian. Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk. *Physical Review Letters*, 99:1–4, July 2007.
- [44] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, and E. Duguet. Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 15:3745–60, 2005.
- [45] J. C. Love, B. D. Gates, D. B. Wolfe, K. E. Paul, and G.M. Whitesides. Fabrication and Wetting Properties of Metallic Half-Shells with Submicron Diameters. *Nano Letters*, 2:891–94, August 2002.
- [46] H. Takei and N. Shimizu. Gradient Sensitive Microscopic Probes Prepared by Gold Evaporation and Chemisorption on Latex Spheres. *Langmuir*, 13:1865–68, April 1997.
- [47] V. Pimienta and C. Antoine. Self-propulsion on liquid surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, pages 1–25, April 2014.
- [48] J. L. Anderson. Colloid Transport By Interfacial Forces. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 21:61–99, 1989.
- [49] R. Golestanian, T. Liverpool, and A. Ajdari. Propulsion of a Molecular Machine by Asymmetric Distribution of Reaction Products. *Physical Review Letters*, 94:1–4, June 2005.
- [50] S. J. Ebbens, G. A. Buxton, A. Alexeev, A. Sadeghi, and J. R. Howse. Synthetic running and tumbling: an autonomous navigation strategy for catalytic nanoswimmers. *Soft Matter*, 8:3077–82, 2012.
- [51] T. M. Squires and M. Z. Bazant. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis. *Journal of Fluid Mechanics*, 560:65–101, July 2006.
- [52] K. Kocevar and I. Musevic. Surface-induced nematic and smectic order at a liquid-crystal-silanated-glass interface observed by atomic force spectroscopy and Brewster angle ellipsometry. *Physical Review E*, 65:1–10, January 2002.

- [53] M. Conradi, M. Zorko, and I. Musevic. Janus nematic colloids driven by light. *Optics express*, 18:500–6, January 2010.
- [54] I. M. Saez and J. W. Goodby. Janus supermolecular liquid crystals—giant molecules with hemispherical architectures. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 9:4869–77, October 2003.
- [55] Y. Wang, R. M. Hernandez, D. J. Bartlett, J. M. Bingham, T. R. Kline, A. Sen, and T. E. Mallouk. Bipolar electrochemical mechanism for the propulsion of catalytic nanomotors in hydrogen peroxide solutions. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22:10451–6, December 2006.
- [56] J. Wang. Can man-made nanomachines compete with nature biomotors? *ACS nano*, 3:4–9, January 2009.
- [57] R. Laocharoensuk, J. Burdick, and J. Wang. Carbon-nanotube-induced acceleration of catalytic nanomotors. *ACS nano*, 2:1069–75, May 2008.
- [58] N. S. Zacharia, Z. S. Sadeq, and G. A. Ozin. Enhanced speed of bimetallic nanorod motors by surface roughening. *Chemical Communications*, pages 5856–8, October 2009.
- [59] U. K. Demirok, R. Laocharoensuk, K. M. Manesh, and J. Wang. Ultrafast catalytic alloy nanomotors. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 47:9349–51, January 2008.
- [60] S. Balasubramanian, D. Kagan, K. M. Manesh, P. Calvo-Marzal, G. U. Flechsig, and J. Wang. Thermal modulation of nanomotor movement. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 5:1569–74, July 2009.
- [61] P. Calvo-Marzal, K. M. Manesh, D. Kagan, S. Balasubramanian, M. Cardona, G. U. Flechsig, J. Posner, and J. Wang. Electrochemically-triggered motion of catalytic nanomotors. *Chemical communications (Cambridge, England)*, pages 4509–11, August 2009.
- [62] J. Burdick, R. Laocharoensuk, P. M. Wheat, J. D. Posner, and J. Wang. Synthetic nanomotors in microchannel networks: directional microchip motion and controlled manipulation of cargo. *Journal of the American Chemical Society*, 130:8164–5, July 2008.
- [63] R. Sharma, S. T. Chang, and O. D. Velev. Gel-based self-propelling particles get programmed to dance. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 28:10128–35, July 2012.

- [64] S.T. Chang, V. N. Paunov, D. N. Petsev, and O. D. Velev. Remotely powered self-propelling particles and micropumps based on miniature diodes. *Nature materials*, 6:235–40, March 2007.
- [65] D. Pantarotto, W. R. Browne, and B. L. Feringa. Autonomous propulsion of carbon nanotubes powered by a multienzyme ensemble. *Chemical communications (Cambridge, England)*, pages 1533–5, April 2008.
- [66] N. Mano and A. Heller. Bioelectrochemical propulsion. *Journal of the American Chemical Society*, 127:11574–5, August 2005.
- [67] A. A. Solovev, S. Sanchez, M. Pumera, Y. F. Mei, and O. G. Schmidt. Magnetic Control of Tubular Catalytic Microbots for the Transport, Assembly, and Delivery of Micro-objects. *Advanced Functional Materials*, 20:2430–35, June 2010.
- [68] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. a Stone, and J. Bibette. Microscopic artificial swimmers. *Nature*, 437:862–5, October 2005.
- [69] E. Lauga and T. R. Powers. The hydrodynamics of swimming microorganisms. *Reports on Progress in Physics*, 72:1–36, September 2009.
- [70] L. Zhang, J. J. Abbott, L. Dong, B. E. Kratochvil, D. Bell, and B. J. Nelson. Artificial bacterial flagella: Fabrication and magnetic control. *Applied Physics Letters*, 94:1–3, 2009.
- [71] A. Sokolov and I. S. Aranson. Physical Properties of Collective Motion in Suspensions of Bacteria. *Physical Review Letters*, 109:1–5, December 2012.
- [72] A. Sokolov, M. M. Apodaca, B. A. Grzybowski, and I. S. Aranson. Swimming bacteria power microscopic gears. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107:969–74, January 2010.
- [73] D. Andrienko. Introduction to liquid crystals. Number September, pages 1–32, 2006.
- [74] Blinov L. M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer, 2011.
- [75] D. Demus, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill. *Handbook of Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, 1998.
- [76] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation-From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2001.
- [77] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 1987.

- [78] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola, and J. R. Haak. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [79] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator.
- [80] J. Casas-Vazquez and D. Jou. Temperature in non-equilibrium states: a review of open problems and current proposals. *Reports On Progress in Physics*, 66:1937–2023, 2003.
- [81] D. Jou. Temperature in non-equilibrium states : a review of. 66:1937–2023, 2003.
- [82] S.C. Harvey, Robert K. Z. Tan, and T. E. Cheatham III. The flying ice cube: velocity rescaling in molecular dynamics leads to violation of energy equipartition. *Journal of Computational Chemistry*, 19:726–740, 1998.
- [83] S. Bernardi, B. D. Todd, and D. J. Searles. Thermostating highly confined fluids. *The Journal of chemical physics*, 132:1–10, June 2010.
- [84] P. K. Patra and B. Bhattacharya. A deterministic thermostat for controlling temperature using all degrees of freedom. *The Journal of chemical physics*, 140:1–9, February 2014.