



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Nanomattoncini di DNA attrattivi: studio numerico del diagramma di fase

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Candidato

Carlo Andrea De Filippo
Matricola 1668903

Relatore

Prof. Cristiano De Michele

Anno Accademico 2019/2020

Tesi non ancora discussa

Nanomattoncini di DNA attrattivi: studio numerico del diagramma di fase
Tesi di Laurea Magistrale. Sapienza – Università di Roma

© 2019 Carlo Andrea De Filippo. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con \LaTeX e la classe Sapthesis.

Email dell'autore: carloandreadefilippo@gmail.com

Indice

Introduzione	1
1 Colloidi di DNA	3
1.1 Struttura primaria del DNA	3
1.1.1 Struttura secondaria del DNA	4
1.1.2 Stabilità del DNA	6
1.2 Nanostrutture a DNA	7
1.2.1 DNA tiles	8
1.2.2 DNA origami	9
1.3 Cristalli liquidi di DNA	11
2 Monte Carlo	14
2.1 Random Sampling (Brute Force Monte Carlo)	15
2.1.1 Hit and miss	15
2.1.2 Volume escluso	16
2.2 Importance Sampling	17
2.3 Algoritmo di Metropolis	19
2.4 Mosse di prova	23
2.4.1 Mossa traslazionale	23
2.4.2 Mossa rotazionale	23
2.4.3 Mossa di volume	25
2.5 Ensemble canonico (NVT)	27
2.6 Ensemble isobaro-isoterma (NPT)	28
3 Dettagli simulazione	31
3.1 Struttura delle particelle	31
3.2 Descrizione dei modelli	32
3.2.1 Parallelepipedo a corpo duro	32
3.2.2 Parallelepipedo patchy	33
3.2.3 Parallelepipedo con 4 patch	34
3.3 Condizioni periodiche al bordo (PBC)	36
3.4 Sovrapposizione parallelepipedi	39
3.5 Liste concatenate e calcolo energia	40
3.5.1 Introduzione alle liste concatenate	40
3.5.2 Applicazione delle liste: calcolo dell'energia	43
3.6 Efficienza delle mosse di prova	44

3.7	Configurazione iniziale	45
3.7.1	Caso 2 patch	46
3.8	Gas reale e volume escluso	46
3.8.1	Derivazione dell'espansione del viriale	46
3.8.2	Descrizione programma	49
3.9	Patch con specificità di legame	50
4	Teoria	51
4.1	Cristalli liquidi e fasi	51
4.2	Parametro d'ordine nematico	55
4.3	Parametro d'ordine biassiale	56
4.4	Parametro d'ordine smettico	56
4.5	Parametro d'ordine colonnare	56
4.6	Funzione di distribuzione a coppie	57
4.7	Teoria delle transizioni di fase	61
4.7.1	Transizione isotropo-nematica	61
4.7.2	Transizione nematico-smettica e nematico-colonnare	64
4.7.3	Sistemi dotati di legami reversibili	66
4.7.4	Distribuzione della grandezza dei cluster	69
4.8	Simulazioni su modelli simili	73
5	Risultati	78
5.1	Gas reale	78
5.1.1	Volume escluso	78
5.1.2	Fit espansione del viriale	79
5.2	Modello senza patch	81
5.2.1	Stabilità della fase colonnare	84
5.3	Modello dotato di due patch	86
5.3.1	T 0.1	88
5.3.2	T 0.12	90
5.3.3	T 0.2	92
5.4	Modello dotato di quattro patch	95
5.4.1	T 0.1	97
5.4.2	T 0.12	99
5.4.3	T 0.2	101
5.5	Confronto con i dati sperimentali	103
5.6	Analisi della distribuzione della grandezza dei cluster	106
	Conclusioni	108
A	Dettagli del codice in C++	110
	Bibliografia	117

Introduzione

I cristalli liquidi sono fasi intermedie tra quella isotropa e quella cristallina e per questo motivo sono anche dette mesofasi. Le loro proprietà fisiche risultano essere intermedie rispetto a quelle dei liquidi e dei cristalli: presentano caratteristiche liquide in almeno una direzione e sono caratterizzati da un'ordine orientazionale. Gli oggetti che manifestano una fase liquido cristallina posseggono tipicamente un'anisotropia conformazionale, ad esempio un'elongazione maggiore lungo una direzione. Tra i numerosi materiali, organici e non, che presentano un comportamento di questo tipo, a partire dagli anni '50 sono stati condotti diversi esperimenti per studiare le fasi liquido cristalline delle strutture basate sul DNA. Lo sviluppo delle nanostrutture di DNA ha reso possibile la costruzione di oggetti di varie forme e dimensioni. Questo è risultato fondamentale nello studio delle fasi liquido cristalline del DNA e sulle sue interazioni. Benché le fasi liquido cristalline di particelle basate sul DNA sono state soggette ad ampio studio negli ultimi decenni, sono numerose le scoperte recenti in questo ambito. Ad esempio, infatti, solo recentemente è stata scoperta la possibilità di ottenere una fase smettica in sospensioni di frammenti di DNA [56]. Questi risultati dimostrano la versatilità e le potenzialità del DNA come base nella costruzione di strutture più complesse e di cristalli liquidi.

L'obiettivo che si prefigge questa tesi è il calcolo delle equazioni di stato e la caratterizzazione delle fasi liquido cristalline caratteristiche di nanomattoncini di DNA, con la possibilità, inoltre, di un confronto con dati sperimentali ottenuti nel laboratorio del Forschungszentrum di Jülich. In particolare, in questo lavoro vengono modellizzati dei mattoncini nanometrici interagenti fra loro tramite volume escluso e, in alcuni casi, tramite interazioni idrofobiche tipiche dei duplex di DNA. Le particelle utilizzate, quindi, consistono in parallelepipedi duri dotate di siti attrattivi (detti patch nel seguito). Per fare ciò è stato sviluppato un programma in C++ capace di eseguire simulazioni Monte Carlo.

Il testo della tesi è stato suddiviso nei seguenti capitoli:

- Nel primo capitolo viene descritta la conformazione del DNA, introdotti i vari tipi di nanostrutture basate sul DNA ed esposto il comportamento liquido cristallino dei duplex.
- Il secondo è interamente dedicato alla spiegazione del metodo Monte Carlo e dell'algoritmo Metropolis in vari ensemble.
- Nel terzo capitolo vengono descritti i modelli utilizzati e diversi dettagli delle simulazioni, come l'algoritmo di sovrapposizione dei parallelepipedi o il calcolo dell'energia.

- Nel quarto capitolo vengono esposte le principali fasi liquido cristalline, i metodi utilizzati per distinguerle (parametri d'ordine e funzione di distribuzione a coppie) e la teoria delle transizioni di fase. Inoltre, vengono mostrati i risultati di studi precedenti su modelli simili a quello utilizzato in questa trattazione.
- Il quinto contiene i risultati ottenuti per i casi studiati, confrontandoli con i dati derivanti dagli esperimenti di laboratorio.

Infine, vengono riassunte le principali conclusioni e trattati gli accorgimenti che possono essere sviluppati per eseguire ulteriori analisi. Questa tesi, quindi, ha lo scopo di studiare dal punto di vista teorico e computazionale il comportamento liquido cristallino di queste particelle.

Capitolo 1

Colloidi di DNA

La fabbricazione di nanostrutture può utilizzare due approcci differenti: "top-down" e "bottom-up". Nel primo, una struttura più grande viene ridotta alla taglia voluta tramite strumenti esterni, ad esempio, utilizzando la fotolitografia. Tuttavia, questo metodo presenta diverse limitazioni, come la necessità di lavorare ad alto vuoto o la risoluzione massima che tipicamente corrisponde a 10 nm [27]. Negli ultimi decenni, invece, è stata mostrata la versatilità della strategia "bottom-up", o auto-assemblaggio, ovvero la costruzione di strutture nanometriche in assenza, o quasi, di un controllo esterno [35], avendo come vantaggio principale la possibilità di sintesi parallela. In particolare, il DNA è diventato uno dei principali linker molecolari e dei mattoncini base su cui costruire nanostrutture, grazie alla sua specificità di legame, stabilità termodinamica e alla velocità di sintesi [63]. In questo capitolo ne verrà descritta la struttura, molecolare e tridimensionale, e verranno mostrate diverse tipologie di nanostrutture a DNA. Infine, verrà illustrata la caratteristica del DNA a comportarsi come cristallo liquido, una mesofase fra il liquido e il solido.

1.1 Struttura primaria del DNA

Il DNA e l'RNA sono acidi nucleici costituiti da una catena di unità chiamate nucleotidi. Quest'ultimi sono costituiti da tre elementi: uno zucchero pentoso, una base azotata e uno, o più, gruppi fosfato [3]. Lo zucchero pentoso presente nel DNA è il deossiribosio, che differisce dal ribosio, caratteristica dell'RNA, dalla mancanza del gruppo OH in posizione 2' (figura 1.1 A). Le basi azotate si possono dividere in due gruppi: le purine, di cui fanno parte l'adenina e la guanina (A e G), e le pirimidine, la citosina, timina e uracile (C, T e U) (figura 1.1 B).

La differenza fra la timina, presente nel DNA, e l'uracile, presente nell'RNA, è l'assenza in quest'ultimo di un gruppo metilico (CH_3) in posizione 5 dell'anello. Quando una base è legata alla posizione 1 di uno zucchero pentoso, tramite un particolare legame covalente chiamato glicosidico, si forma il cosiddetto nucleoside. Infine, se legato ad esso troviamo uno o più gruppi fosfato (PO_4^{3-}), la molecola che si viene a formare è chiamata nucleotide (figura 1.2 A). Per la polimerizzazione degli acidi nucleici, i nucleotidi utilizzati hanno tre gruppi fosfato in posizione 5' dello zucchero (figura 1.2 A). Tuttavia, come si può vedere nella figura 1.2 (B), lo scheletro della molecola è costituito da un'alternanza di zuccheri e gruppi fosfato,

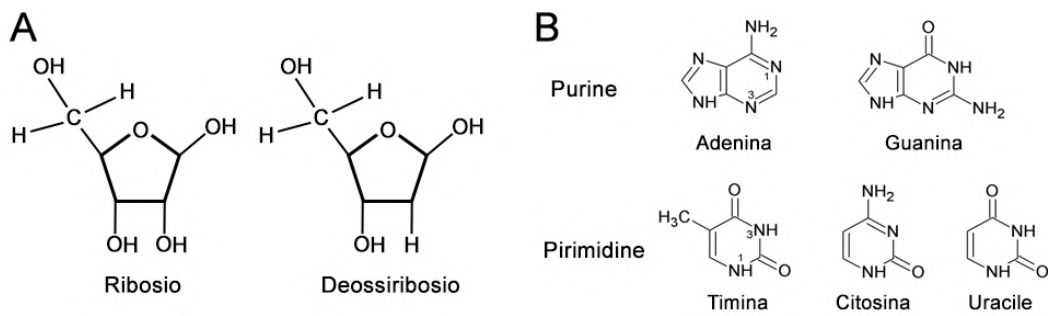


Figura 1.1. A: a sinistra la struttura del ribosio, presente nell'RNA, mentre a destra il deossiribosio, presente nel DNA. B: rappresentazione delle basi azotate presenti negli acidi nucleici. La timina è presente nel DNA mentre l'uracile nell'RNA. Immagine B modificata da [77].

ottenendo, quindi, una catena di nucleositi monofosfato. Infatti, durante il processo di formazione della catena nucleotidica si assiste alla perdita di un pirofosfato, due gruppi fosfato legati fra loro [58]. Ogni gruppo fosfato forma un legame, chiamato fosfodiesterico, con il carbonio 5' dello zucchero successivo e con il 3' di quello precedente. Ciò conferisce una polarità intrinseca alla catena polinucleotidica che presenterà, quindi, due diverse estremità, una con il carbonio 3' libero e l'altra con il carbonio 5' non impegnato nel legame.

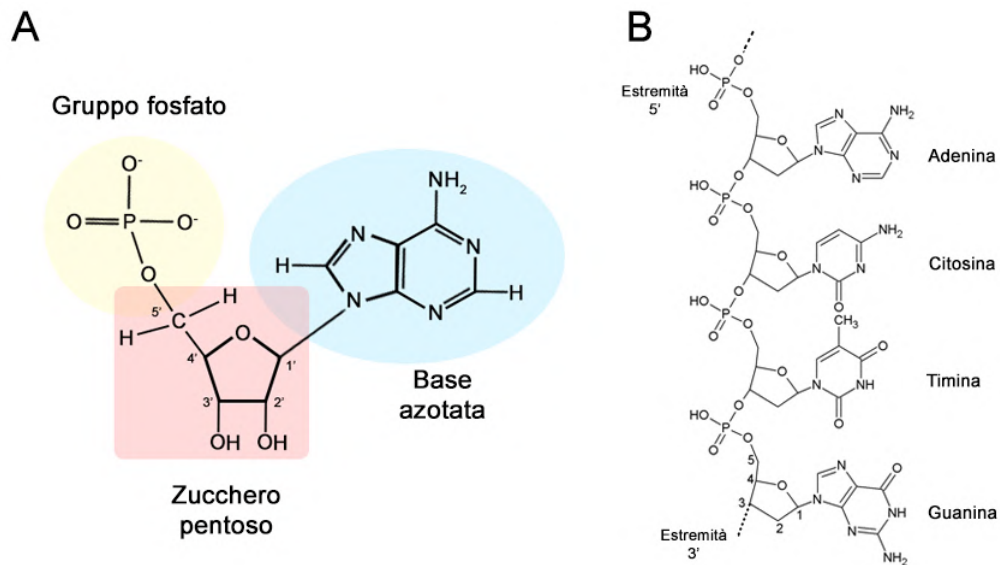


Figura 1.2. A: raffigurazione di un nucleotide monofosfato. B: rappresentazione dello scheletro di DNA. Immagine B modificata da [77].

1.1.1 Struttura secondaria del DNA

Durante i primi anni '50 vennero utilizzate diverse tecniche per capire la struttura tridimensionale del DNA. Tra queste, molte già perfezionate per lo studio delle proteine, è stato fondamentale l'apporto della diffrazione a raggi X, tramite la quale

si poterono stabilire diverse proprietà fisiche del DNA. Sono stati ipotizzati diversi modelli, come ad esempio quello di Pauling del 1952 che prevedeva tre eliche di zucchero-fosfato intrecciate con le basi sporgenti verso l'esterno, i quali, tuttavia, risultarono errati. Solamente nel 1953, utilizzando i dati di diffrazione prodotti dalla ricercatrice Rosalind Franklin, James Watson e Francis Crick riuscirono a capirne la struttura ad elica e a calcolarne i parametri. Il modello che proposero consisteva in una doppia elica con le basi disposte all'interno, legate fra loro seguendo una semplice regola: l'adenina si lega con la timina mentre la citosina con la guanina (figura 1.3).

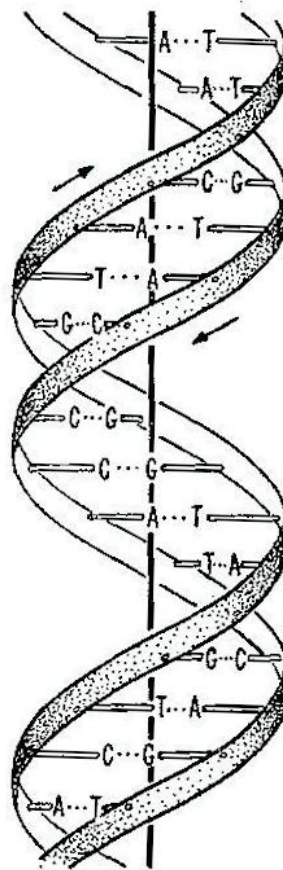


Figura 1.3. Rappresentazione schematica del modello proposto da Watson e Crick. Immagine modificata da [70].

In questo modo si poteva spiegare il diametro quasi costante del DNA e la regola di Chargaff, secondo la quale il numero di basi A è uguale a quello di T mentre quello di C è uguale a quello di G. Il DNA risulta, nella sua forma più comune *in vivo* chiamata B, una doppia elica destrorsa di due catene antiparallele, ovvero con polarità opposte l'una rispetto all'altra, con le basi poste perpendicolarmente ad essa. Il DNA ha un diametro di circa 20 Å, compie un giro completo (giro d'elica) ogni 34 Å e dunque, dato che le coppie di basi sono in media distanti fra loro 3.4 Å, sono presenti circa 10 coppie di basi per ogni giro. A causa dell'asimmetria dei legami fra le basi e gli zuccheri dell'impalcatura, si vengono a creare due solchi di

dimensioni diverse: il primo, detto maggiore, di 22 Å, e uno minore, di 12 Å. Le basi interagiscono fra loro tramite legami a idrogeno, ovvero un'interazione attrattiva fra un atomo di idrogeno di una molecola X-H, con X più elettronegativo di H, e un atomo, o un gruppo di atomi, nel quale si può notare una formazione evidente di un legame [5]. Data la conformazione geometrica delle basi, G e C formano tre legami mentre A e T due (figura 1.4).

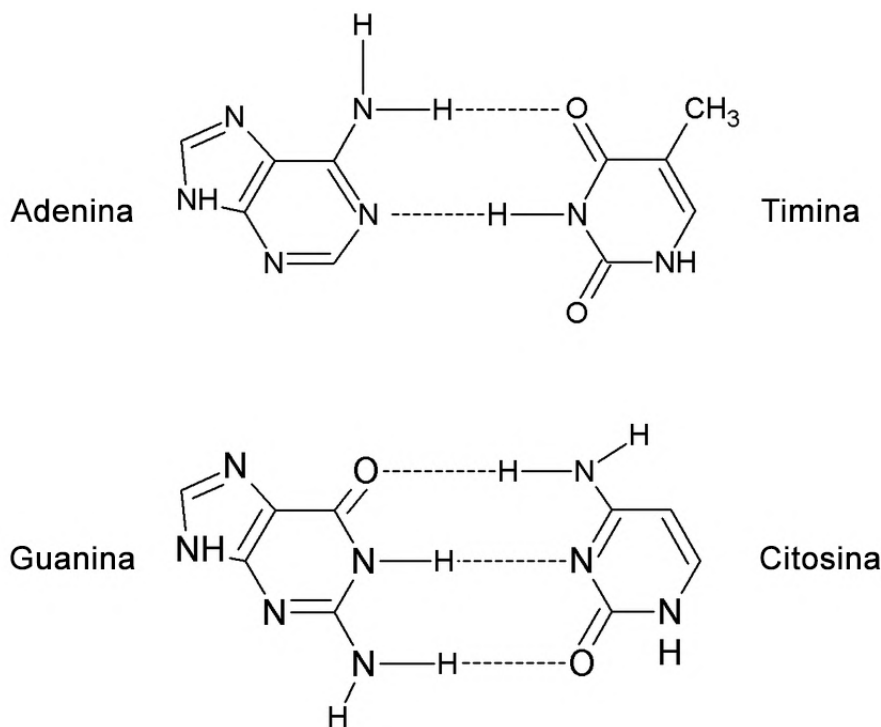


Figura 1.4. Rappresentazione dei legami fra le basi azotate. Come si può notare, A e T formano due legami ad idrogeno mentre G e C tre. Immagine modificata da [77].

1.1.2 Stabilità del DNA

Dato il ruolo di portatore dell'informazione genica del DNA, è importante che i nucleotidi siano legati fra loro tramite legami covalenti, ovvero molto forti. Tuttavia, le due catene, o strands, devono essere tenute assieme tramite forze deboli, in modo tale da permettere l'apertura della doppia elica durante la lettura e la replicazione del DNA [7]. Le forze che tengono unite le due catene del DNA sono principalmente due: l'appaiamento fra basi (base pairing) e l'impilamento (base stacking). La prima, come è stato già detto precedentemente, corrisponde ai legami a idrogeno che si instaurano fra le basi azotate e risulta irrilevante alla stabilità del sistema [73]. Infatti, da un'analisi dell'energia libera, risulta che l'appaiamento C•G abbia un'influenza quasi nulla (energia libera di Gibbs circa 0) mentre A•T sia addirittura sfavorevole (energia libera positiva), portando una destabilizzazione della doppia elica. Tuttavia, le coppie che non seguono le regole di appaiamento di Watson e Crick, le cosiddette non-WC pairs, risultano comunque più sfavorite, stabilendo, quindi, che l'appaiamento fra basi contribuisca solamente alla specificità di legame

(figura 1.5 A). La seconda forza in esame, l'impilamento delle basi, risulta essere il principale fattore che tiene unite le due catene polinucleotidiche (figura 1.5 B). Questa forza è dovuta principalmente a effetti di solvatazione in quanto le basi, essendo idrofobiche, tendono a sovrapporsi per minimizzare il contatto con l'acqua [25].

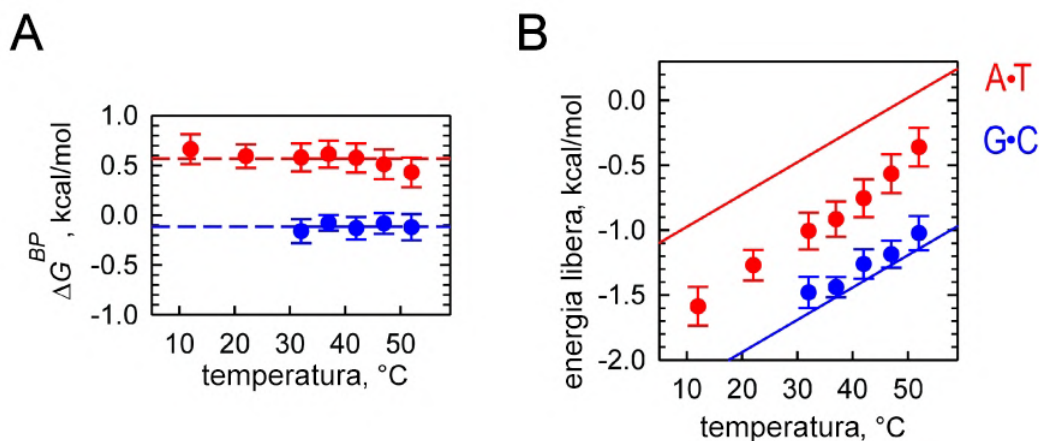


Figura 1.5. Contributi all'energia libera dovuti all'appaiamento fra basi e all'impilamento: in rosso il contributo per paia di basi (pb) dovuto al legame A•T mentre in blu la coppia G•C. A: il grafico dell'energia libera dovuta al legame a idrogeno non mostra dipendenza dalla temperatura. B: l'impilamento favorisce sempre la formazione del duplex (doppia elica), con una forte dipendenza dalla temperatura. Immagine modificata da [73].

1.2 Nanostrutture a DNA

Nel 1982 Seeman, ispirato alle giunzioni Holliday presenti in natura, propose l'utilizzo di strutture a sei rami per formare geometrie tridimensionali, introducendo così la "structural DNA nanotechnology" [61]. Utilizzando la ligazione "sticky-ended", dove le estremità dei bracci di questa struttura terminano con un singolo filamento formando un sito di legame, Seeman ipotizzò di costruire oggetti più complessi [60], con addirittura l'inserzione di macromolecole all'interno del reticolo, risolvendone il problema della cristallizzazione [63] (figura 1.6).

Effettivamente, il DNA ha molte proprietà che lo rendono un perfetto materiale da cui partire per costruire strutture più complesse. Innanzitutto, la sua grandezza permette di costruire oggetti nella scala del nanometro. Inoltre, le interazioni fra diversi blocchi sono predicibili, utilizzando l'appaiamento di Watson e Crick, con la possibilità di creare siti di attrazione specifici, ovvero gli sticky-ends di Seeman. Un'altra proprietà del DNA è quella di risultare sia rigido che flessibile allo stesso tempo: un tratto da 50 nm si comporta come un'asta rigida mentre alle giunzioni ha la possibilità di piegarsi in modo da tollerare piccole deformazioni e adattarsi a strutture non perfette. Infine, le catene nucleotidiche sono facili da realizzare e purificare in maniera automatizzata e la presenza di enzimi capaci di ligare o modificare, anche sito-specificamente, il DNA rendono la sua manipolazione molto vantaggiosa [36]. Sono principalmente due i metodi di costruzione di nanostrutture

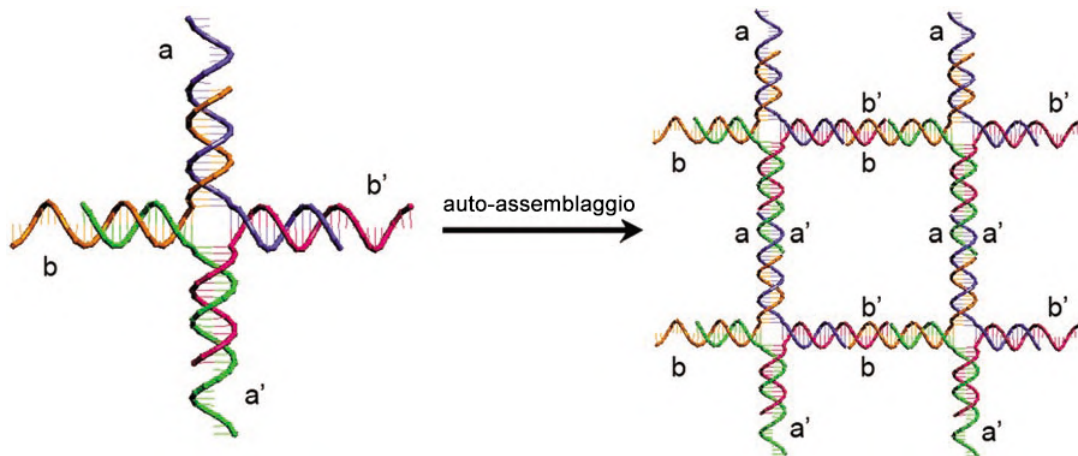


Figura 1.6. Struttura ideata da Seeman (esempio in 2D): quattro catene polinucleotidiche si uniscono a formare una giunzione. L'estremità a è complementare ad a' in modo da avere specificità di legame, analogamente per b e b' . In questo modo più elementi possono andare a unirsi e formare strutture bidimensionali. Immagine modificata da [36].

a DNA: il primo è basato sulla costruzione di mattonelle, tiles in inglese, le quali si assemblano a formare una struttura più complessa, mentre il secondo, chiamato DNA origami, prevede il ripiegamento su se stesso di un lungo filamento.

1.2.1 DNA tiles

La struttura ideata da Seeman era il primo esempio di "DNA-tile", nel quale diversi singoli filamenti (ssDNA) vengono costruiti appositamente per unirsi a formare un "building block", elemento di partenza dal quale costruire, tramite self-assembly, oggetti più complessi. Successivamente, Seeman riuscì a costruire giunzioni con 5, 6, 8 e 12 bracci, dimostrando la possibilità di costruire strutture ramificate [29]. Inizialmente tuttavia, non era possibile utilizzare questo metodo per la costruzione di oggetti complessi a causa dell'elevata flessibilità strutturale. Per risolvere questo problema, Seeman nel 1996 propose l'utilizzo di strutture basate sul doppio cross-over (DX), o triplo cross-over (TX), per rendere i componenti più rigidi [59] (figura 1.7).

Grazie a questo metodo si riuscirono a costruire diverse strutture, tra cui pattern 2D (lattice), nastri, tubi, poliedri tridimensionali, cristalli di DNA e oggetti complessi con diverse cavità poligonali. Questo approccio "multistranded" aveva degli svantaggi evidenti, come ad esempio la necessità di un controllo attento della stechiometria e la purificazione dei blocchi, portando a errori di assemblaggio e tempi lunghi [55]. Nel 2012 Wei et al. risolsero questi problemi utilizzando dei ssDNA, riuscendo a costruire diverse forme in 2D, molto più complesse delle precedenti [71]. A differenza dei tile multistrand, i quali si uniscono a formare una struttura compatta con diversi siti di interazione, questi consistono nella concatenazione di sticky ends a formare un filamento da 42 basi. Nello stesso anno, Ke et al. [33] perfezionarono questo metodo a "DNA brick" (mattoncino): una catena di 32 nucleotidi (NT), divisa in 4 domini consecutivi da 8 NT (figura 1.8). La forma acquisita dalla catena è quella di due eliche antiparallele da 16 NT unite da un legame fosfato. I due domini adiacenti al

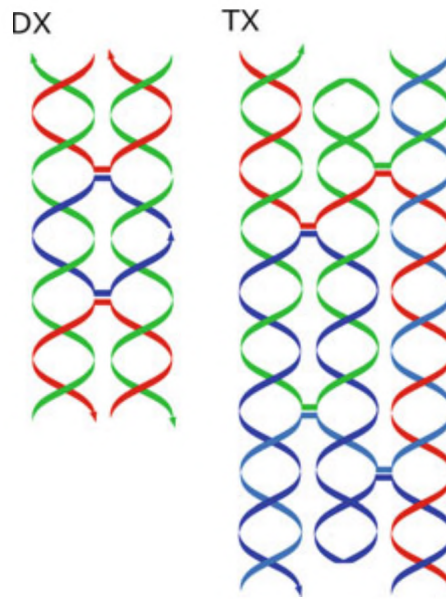


Figura 1.7. Esempi di strutture su cui basare i tile per il self-assembly: doppio cross-over (DX) e triplo cross-over (TX). Immagine modificata da [7].

legame fosfato sono chiamati testa, i restanti coda. In questo modo, un brick con la coda con sequenza a può legarsi a un altro mattoncino con una testa con una sequenza di tipo a^* , sua complementare, unendosi fra loro formando un angolo di 90° . Utilizzando questo metodo sono riusciti a costruire 102 diverse strutture 3D, ampliando enormemente le potenzialità dei mattoncini di DNA.

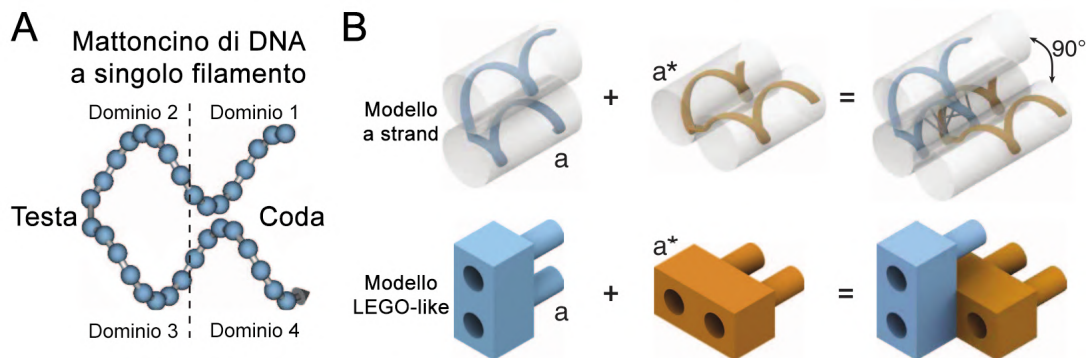


Figura 1.8. Composizione e funzionamento di un DNA brick. A: il ssDNA viene diviso in quattro domini, il primo e il quarto formano la coda mentre il secondo e il terzo formano la testa. B: il mattoncino è composto da due eliche antiparallele. Questo, unito ad una struttura complementare, forma un angolo di 90 gradi. Immagine modificata da [33].

1.2.2 DNA origami

Il secondo metodo di costruzione di nanostrutture a DNA è chiamato DNA origami. Introdotto da Rothemund nel 2006 [53], una singola lunga catena, chiamata scaffold,

viene piegata su se stessa con l'aiuto di centinaia di piccoli oligonucleotidi, chiamati staple (graffetta) (figura 1.9).

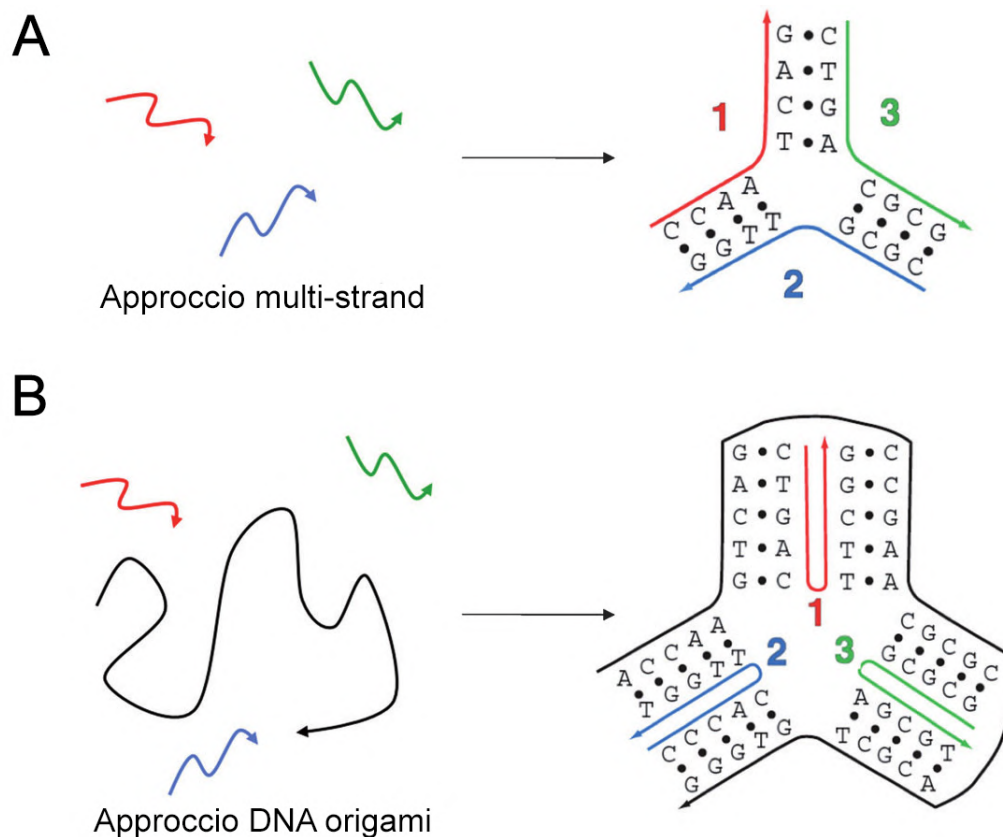


Figura 1.9. Confronto fra due metodi di costruzione di nanostrutture a DNA. A: approccio "multistranded", diverse catene si uniscono a formare una struttura più complessa. B: DNA origami, un singolo filamento viene ripiegato tramite diversi oligonucleotidi. Immagine modificata da [55].

Anche se precedentemente era già stato utilizzato un metodo simile [65], il risultato di Rothemund fu quello più sorprendente, ripiegando su se stesso un singolo filamento da 7 kilobasi (kb) utilizzando 200 staple strands. Nel suo articolo originale, Rothemund riuscì a ottenere diverse strutture planari (2D): da figure geometriche, quali triangoli o quadrati, fino a esempi più complessi, come una faccina sorridente. Unendo fra loro diverse superfici tramite ulteriori legami è possibile ottenere anche strutture 3D con una cavità interna, ad esempio una scatola con il coperchio la cui apertura è controllabile [4]. Questi "single-layer" origami avevano lo svantaggio di essere poco resistenti a sforzi meccanici, per questo motivo vennero sviluppati metodi per costruire strutture con più strati di DNA. Nel primo esempio, sviluppato da Douglas [19], un filamento viene ripiegato su se stesso tramite diversi staple strands, formando delle eliche antiparallele densamente impacchettate, unite fra loro tramite cross-over, con un pattern esagonale. Facendo ciò, la struttura che viene a formarsi è molto più robusta e stabile, comportando, tuttavia, un tempo di assemblaggio molto maggiore. Il secondo metodo, chiamato wireframe, riprende il concetto ideato da Seeman nel 1991 [62]: partendo da una struttura planare, un singolo strand di

DNA viene ripiegato su se stesso a formare una figura tridimensionale. In questo modo vengono costruiti oggetti con un volume e superficie elevati rispetto al numero di basi utilizzate.

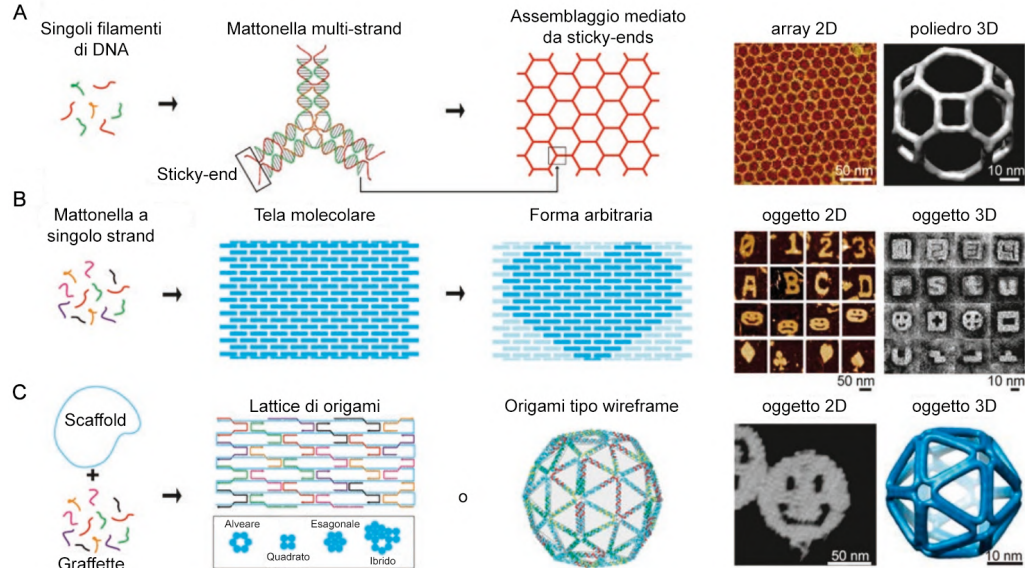


Figura 1.10. Panoramica dei tipi di nanostrutture a DNA. A: diversi filamenti si uniscono a formare un mattoncino dotato di sticky ends, in modo da formare strutture più complesse. B: i mattoncini consistono direttamente in singoli strand di DNA. C: metodo del DNA origami, un lungo filamento viene ripiegato su se stesso tramite piccoli oligonucleotidi a formare dei lattice, 2D o 3D, oppure oggetti poligonali (wireframe origami). Immagine modificata da [69].

1.3 Cristalli liquidi di DNA

I materiali nei quali si ha un debole, seppur presente, ordinamento e, di conseguenza, la mancanza dell'ordine tridimensionale a lungo raggio caratteristico dei sistemi cristallini, vengono chiamati soffici. Inoltre, in questi materiali l'energia cinetica molecolare a temperatura ambiente è comparabile con $k_B T$ [26]. Infine, l'energia necessaria a deformarne la superficie è molto minore di quella di un cristallo, da cui il nome "soffice" [24]. Fanno parte di questo tipo di materiali come i colloidi, i tensioattivi, i cristalli liquidi, alcuni materiali biologici e polimeri fusi o in soluzione. I colloidi, in particolare, hanno come caratteristica principale l'essere di grandezza fra 1 nm e 1 μm , molto più grandi del solvente ma abbastanza piccoli da rimanere dispersi nel fluido, contro la forza di gravità [22]. Le doppie eliche di DNA in soluzione sono un esempio di materiale colloidale presentando, a causa della loro anisotropia, delle fasi liquido cristalline. I cristalli liquidi (LC) sono uno stato della materia nella quale si ha un parziale ordinamento posizionale e orientazionale, una mesofase fra un liquido isotropo e una fase cristallina [7]. Questo stato e le fasi caratteristiche verranno descritte dettagliatamente nel paragrafo 4.1. Negli anni '50 e '60, diversi studi su lunghe catene di DNA in vitro identificarono due fasi principali [39, 52]:

1. colesterica, o chirale nematica (N^*), nella quale le molecole si allineano lungo una direzione, chiamato asse nematico \hat{n} , senza un ordinamento posizionale a lungo raggio. Tuttavia, a causa della chiralità del DNA, guardando il sistema nella direzione perpendicolare, si può notare che la direzione dell'asse \hat{n} segue una spirale (figura 1.11 A).
2. colonnare (COL), nella quale le molecole si allineano a formare un reticolo 2D, mantenendo la libertà di scorrere fra loro lungo la direzione perpendicolare (figura 1.11 B).

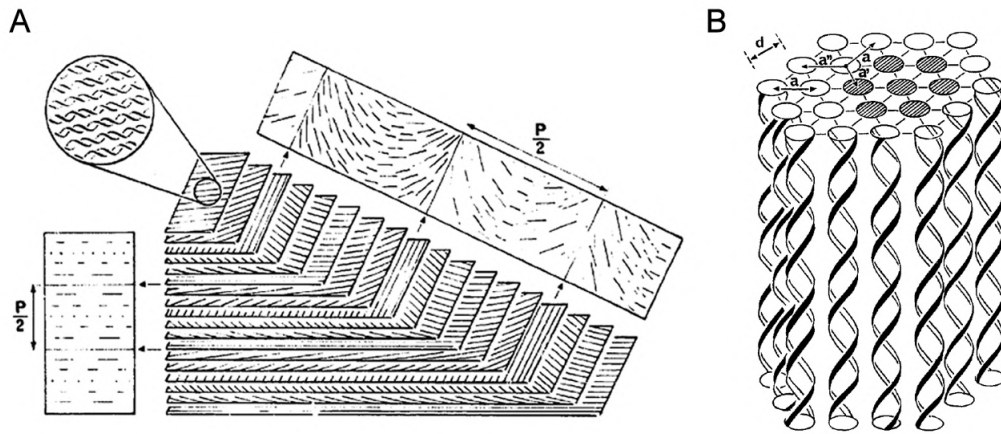


Figura 1.11. A: rappresentazione della fase colesterica. Ogni strato ha un asse nematico il quale ruota al variare del piano. B: rappresentazione della fase colonnare, in questo caso presentando un reticolo esagonale. Immagini modificate da [37] e [38] rispettivamente.

Una serie di esperimenti più recenti ha dimostrato che dsDNA e dsRNA (dove ds sta per double stranded, ovvero doppio filamento) di lunghezza fra le 4 e le 20 pb, chiamati nDNA (nano-DNA), presentano fasi nematiche e colonnari ad alte concentrazioni [45]. Questa evidenza è in contrasto con le simulazioni di sferocilindri duri di lunghezza L e diametro D [40, 9], le quali mostrano fasi liquido cristalline solo se è soddisfatto $L/D > 4$. È stato ipotizzato che questo comportamento sia dovuto all'effetto di stacking fra due nDNA i quali, impilandosi, formano delle catene lunghe abbastanza da rispettare il criterio. Una situazione analoga si ha con dei nDNA dotati di sticky-ends complementari. L'effetto di impilamento può essere mitigato con l'inclusione di sticky-ends non complementari, non ottenendo fasi liquido cristalline (figura 1.12 A). Prendendo, invece, un set di strand complementari e uno di strand non complementari, si possono ottenere domini nei quali si osservano fasi liquido cristalline [45]. È stato osservato, inoltre, che raffreddando un mix di single-stranded nDNA, gli oligomeri complementari formano delle doppie eliche, creando domini di cristalli liquidi separati dagli strands non accoppiati [75] (figura 1.13).

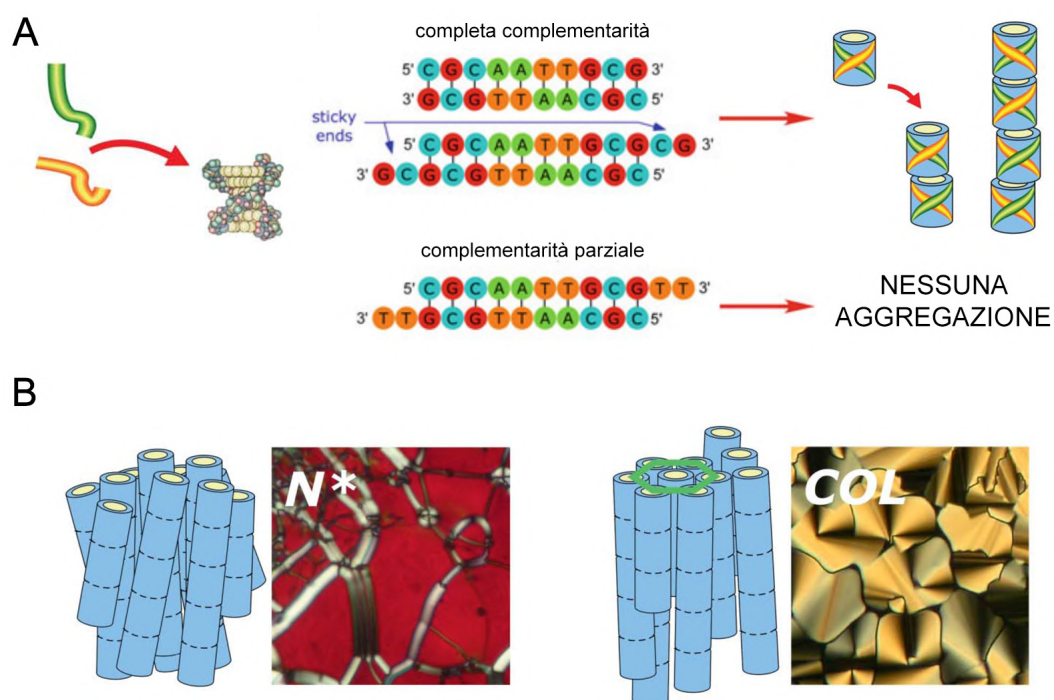


Figura 1.12. A: due strand si uniscono a formare un nDNA. Nel caso di completa complementarità si possono avere nDNA con o senza sticky-ends, ottenendo fasi liquido cristalline. Nel caso in cui, invece, la complementarità non è completa, l'interazione di impilamento non è abbastanza forte da creare aggregazione. B: rappresentazione delle due fasi osservate in nDNA, colesterica e colonnare. Modificate da [7] e [75].

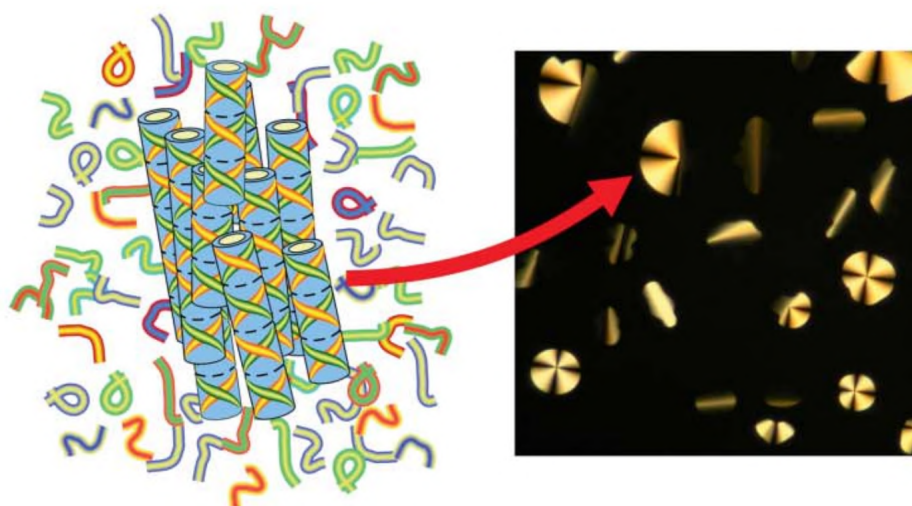


Figura 1.13. Rappresentazione di ssDNA i quali, unendosi, formano dei domini di cristalli liquidi separati da oligomeri non accoppiati. Immagine modificata da [75].

Capitolo 2

Monte Carlo

I metodi Monte Carlo (MC) sono una classe di algoritmi computazionali basati sul campionamento casuale ripetuto mirati all'approssimazione di un'incognita. Alcuni esempi di questo metodo risalgono a ben prima del ventesimo secolo: nel 1777 il naturalista Buffon inventò un procedimento per approssimare il valore di π lanciando in maniera casuale un ago su una griglia di linee parallele e contando il numero di volte in cui l'ago intersecava una linea [28]. Il metodo Monte Carlo venne inizialmente sviluppato da von Neumann, Ulam e Metropolis alla fine degli anni '40 con lo scopo di studiare la diffusione dei neutroni all'interno di un materiale fissile [2]. Il nome Monte Carlo, coniato da Metropolis nel 1947, rappresenta perfettamente l'uso massiccio di numeri randomici di questo metodo e diventò il titolo dell'articolo del 1949 nel quale, assieme ad Ulam, esposero la loro idea [43]. In questo manoscritto, presero come esempio il problema di calcolare il volume di una regione venti-dimensionale, confinata, ad esempio, in un ipercubo unitario, definita da un set di disuguaglianze:

$$f_1(x_1, \dots, x_{20}) < 0 ; \dots ; f_{20}(x_1, \dots, x_{20}) < 0 \quad (2.1)$$

Per farlo, si dovrebbe suddividere ogni coordinata in dieci parti e valutare quali dei 10^{20} punti soddisfano le disuguaglianze. Tuttavia, questo metodo risulta computazionalmente molto dispendioso. Per questo motivo, Metropolis e Ulam proposero di utilizzare 10^4 punti distribuiti casualmente in modo da avere una stima del volume che risulta, con grande probabilità, molto accurata, e permettendo di diminuire di molto il peso computazionale. Nello studio numerico di un sistema di N particelle si devono svolgere, durante il calcolo delle medie delle osservabili, degli integrali multidimensionali, corrispondenti ai gradi di libertà dello spazio delle fasi. Ad esempio, nel caso dell'ensemble canonico si ha:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}} \quad (2.2)$$

dove $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ è l'Hamiltoniana del sistema, data dalla somma dell'energia cinetica e dell'interazione fra le particelle $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \mathcal{K}(\mathbf{p}^N)$ [23].

Dal momento che \mathcal{K} è in forma quadratica, l'integrazione sui momenti è risolvibile analiticamente. La difficoltà nel calcolo delle medie di funzioni $A(\mathbf{r}^N)$, a meno di rari esempi di cui si conosce la soluzione analitica, ha richiesto lo sviluppo di tecniche numeriche sempre più efficienti e precise.

L'idea di fondo del metodo Monte Carlo è, quindi, la ripetizione di un esperimento numerose volte, o per un tempo sufficientemente lungo, affinché le quantità ottenute convergano quasi certamente al valore vero grazie alla legge forte dei grandi numeri [34]. In questo capitolo verranno trattati diversi metodi Monte Carlo per valutare integrali multidimensionali e per il calcolo delle quantità medie di nostro interesse.

2.1 Random Sampling (Brute Force Monte Carlo)

L'esempio che fecero Metropolis e Ulam nell'articolo del 1949 consiste nel più semplice metodo Monte Carlo, chiamato Random Sampling o Brute Force MC. Supponiamo di voler valutare l'integrale in una dimensione:

$$I = \int_a^b dx f(x) \quad (2.3)$$

Questo può essere riscritto come:

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle, \quad (2.4)$$

dove $\langle f(x) \rangle$ è il valore medio di $f(x)$ nell'intervallo $[a, b]$ il quale viene calcolato prendendo un numero L grande di punti distribuiti casualmente e uniformemente nell'intervallo. In questo modo, si ottiene una stima di I la quale, grazie alla legge forte dei grandi numeri, tenderà al valore effettivo quando $L \rightarrow \infty$, con varianza $\sigma^2 \propto 1/L$:

$$\begin{cases} I_L = \frac{(b-a)}{L} \sum_{i=1}^L f(x_i) \\ I_L \xrightarrow{L \rightarrow \infty} I \end{cases} \quad (2.5)$$

Uno degli obiettivi dei vari algoritmi Monte Carlo è proprio quello di diminuire la varianza [67].

2.1.1 Hit and miss

Come primo esempio, consideriamo la stima del valore di π tramite il calcolo dell'area di un cerchio unitario centrato nell'origine e inscritto in un quadrato di lato 2 (figura 2.1). Viene generato un set di numeri casuali nel quadrato OABC ($x \in [0, 1]$ e $y \in [0, 1]$) e valutata la funzione:

$$f(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{se } x^2 + y^2 \leq R \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.6)$$

Quindi, generando L di coordinate, ovvero $2L$ numeri casuali, otteniamo una stima dell'area del cerchio e, conseguentemente, di π :

$$\pi \approx 4 \frac{\text{Area sotto la curva } CA}{\text{Area del quadrato } OABC} = 4 \frac{\sum_{i=1}^L f(x_i)}{L} \quad (2.7)$$

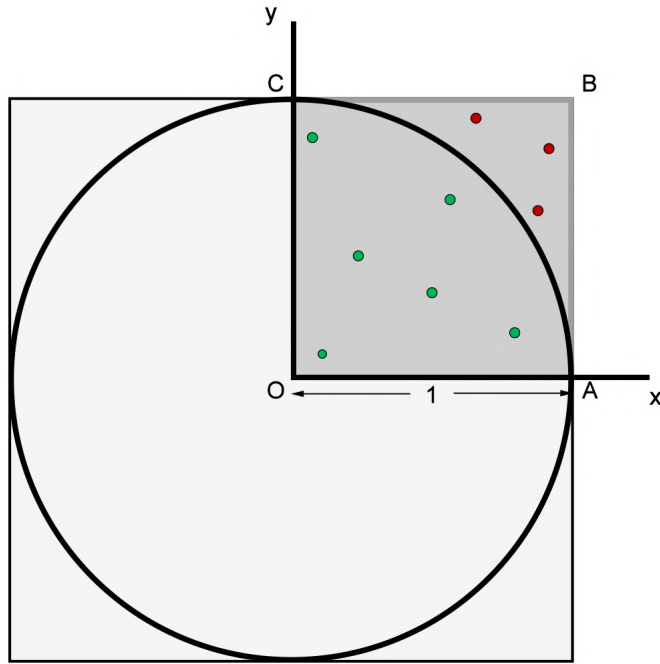


Figura 2.1. Rappresentazione del metodo Hit and Miss MC per il calcolo del valore di π . Viene generato un numero L di coordinate casuali e calcolata la funzione (2.6). In verde sono raffigurati i punti all'interno del cerchio, in rosso i restanti.

2.1.2 Volume escluso

In maniera del tutto analoga al primo esempio, è possibile calcolare il volume escluso di una particella, definito come il volume inaccessibile a causa della presenza di un'altra particella. Consideriamo, ad esempio, il caso di due sfere di diametro σ (raggio $R = \sigma/2$) con potenziale duro:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} \infty & \text{se } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < \sigma \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.8)$$

Poniamo una delle due sfere nell'origine in modo da ottenere $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = U(\mathbf{r})$. Il volume escluso sarà dato da:

$$Volume\ escluso = -F(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \left(1 - e^{-\beta U(\mathbf{r})}\right) \quad (2.9)$$

Possiamo risolvere questo integrale utilizzando il metodo Monte Carlo: una seconda sfera viene generata L volte in un punto casuale di un quadrato con lato $4R$ e calcolata la quantità

$$f(\mathbf{r}) = e^{-\beta U(\mathbf{r})} - 1 = \begin{cases} -1 & \text{se le sfere si toccano} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.10)$$

Otteniamo in questo modo una stima del volume escluso:

$$Volume\ escluso = -\frac{(4R)^3}{L} \sum_i f_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Nel caso di sfere dure il valore analitico è noto $\left(\frac{4\pi}{3}(2R)^3\right)$, tuttavia per oggetti più complicati questo metodo risulta molto efficiente. Nel paragrafo 3.8 verrà calcolato il volume escluso del nostro sistema: un parallelepipedo a corpo duro di lati $(2, 4, 16)$.

2.2 Importance Sampling

Il Random Sampling Monte Carlo utilizza variabili casuali uniformemente distribuite in un intervallo per il calcolo di un integrale. Tuttavia, negli integrali di nostro interesse, come ad esempio in (2.2), la maggior parte del tempo computazionale viene utilizzato per calcolare punti per i quali la funzione integranda è trascurabile [23]. La soluzione consiste nel campionare più punti dove quest'ultima porta ad un contributo importante mentre estrarne di meno da regioni nelle quali si avrebbe un esito trascurabile. Questo approccio, chiamato Importance Sampling, è stato introdotto nel 1953 da Metropolis *et al.* [42]. Consideriamo di voler calcolare l'integrale (2.3) campionando i punti distribuiti secondo una densità di probabilità $w(x)$ nell'intervallo $[a, b]$ ($a = 0$ e $b = 1$ per comodità):

$$\begin{cases} w(x) \geq 0 \\ \int dx w(x) = 1 \end{cases} \quad (2.12)$$

Possiamo riscrivere l'integrale come:

$$I = \int_0^1 dx w(x) \frac{f(x)}{w(x)} \quad (2.13)$$

e, assumendo di sapere che $w(x)$ è la derivata di un'altra funzione $u(x)$ (non negativa e non decrescente) con $u(0) = 0$ e $u(1) = 1$ (ovvero $w(x)$ normalizzata), possiamo fare un cambio di coordinate

$$I = \int_0^1 du \frac{f(x(u))}{w(x(u))} \quad (2.14)$$

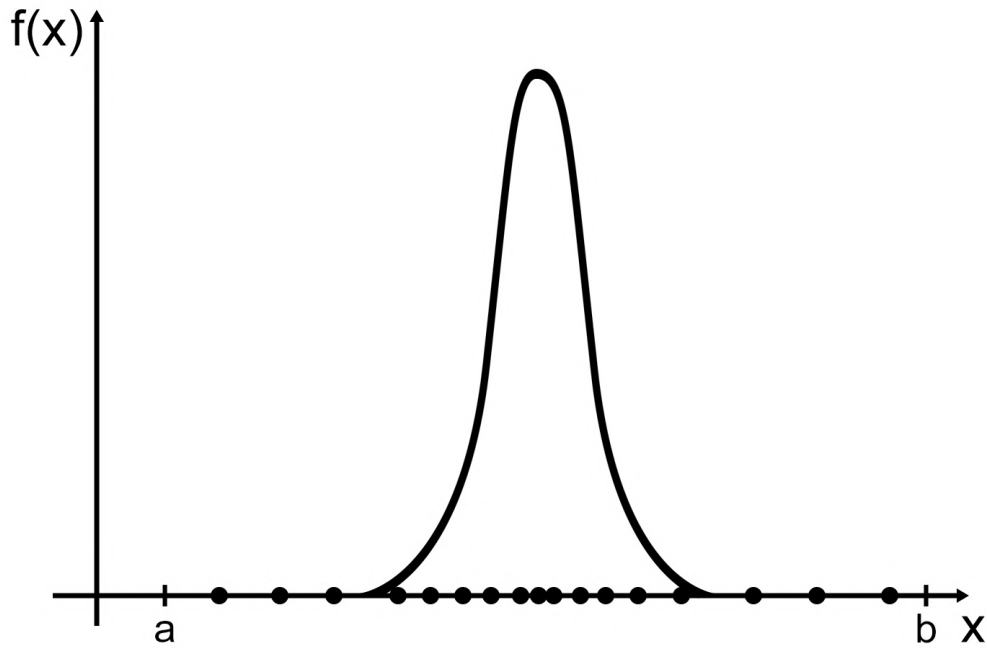


Figura 2.2. Rappresentazione del metodo Importance Sampling MC. I punti sul dominio di integrazione $[a, b]$ vengono scelti casualmente secondo la distribuzione $w(x)$ che rispecchia la funzione $f(x)$ di interesse.

In questo modo, generando L variabili random di u nell'intervallo $[0, 1]$ si ottiene una stima di I :

$$I \approx I_L = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} \quad (2.15)$$

Il vantaggio di questo approccio si può evincere andando a guardare la varianza di I_L :

$$\sigma_I^2 = \frac{1}{L} \left[\langle (f/w)^2 \rangle - \langle f/w \rangle^2 \right] \quad (2.16)$$

Infatti, anche se la varianza ha ancora l'andamento $1/L$, il fattore moltiplicativo può essere ridotto tramite un'opportuna scelta della distribuzione di campionamento $w(x)$. Ponendo $w(x)$ costante si ottiene nuovamente il Random Sampling ($\sigma_I^2 = 1/L$). Nel caso ideale la distribuzione di campionamento $w(x)$ dovrebbe essere un multiplo di $f(x)$ in modo tale da avere varianza nulla. Tuttavia, una scelta non idonea di $w(x)$, ad esempio una funzione che non rappresenta appieno $f(x)$, può portare un risultato peggiore rispetto al random sampling [67].

Purtroppo, questo metodo non può essere utilizzato semplicemente per il calcolo di integrali del tipo (2.2) in quanto non conosciamo una trasformazione che ci porti dall'integrale (2.13) al (2.14). Conoscere una trasformazione di questo tipo permetterebbe di generare punti con una densità di probabilità proporzionale al fattore di Boltzmann, rendendo quasi del tutto inutile l'utilizzo di simulazioni al computer. Inoltre, va precisato che i metodi Monte Carlo non risultano competitivi rispetto ad altri algoritmi quando la dimensione su cui si deve integrare è limitato a poche dimensioni.

2.3 Algoritmo di Metropolis

Come è stato anticipato nei paragrafi precedenti, se si volesse calcolare il valore medio di una quantità dipendente solamente dalla posizione $A(\mathbf{r}^N)$, nel caso di un ensemble canonico, si dovrebbe calcolare il rapporto fra due integrali:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}} \quad (2.17)$$

dove il denominatore è la funzione di partizione del sistema Z . Dato che la densità di probabilità di trovare il sistema in una configurazione attorno a \mathbf{r}^N è definita come:

$$\rho(\mathbf{r}^N) \equiv \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{Z} \quad (2.18)$$

possiamo definire la media sull'ensemble come

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \rho(\mathbf{r}^N) \quad (2.19)$$

Supponendo di poter generare L configurazioni ρ_i secondo la distribuzione $\rho(\mathbf{r}^N)$, possiamo scrivere:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \rho_i A(\mathbf{r}_i^N) \quad (2.20)$$

Come generiamo dei punti nello spazio delle configurazioni proporzionali al fattore di Boltzmann? Metropolis *et al.* nel 1953 [42] ha introdotto l'algoritmo omonimo per la creazione di configurazioni con probabilità proporzionali a $e^{-U/kT}$, ovvero un metodo per campionare l'ensemble canonico. In questa trattazione, invece, verrà definito un metodo generale, rimandando il caso canonico al paragrafo 2.5. Si genera il sistema in una configurazione iniziale, che chiameremo o (old), che abbia probabilità ρ_o non nulla, ad esempio disponendo le particelle in esame in un reticolo cristallino (vedi 3.7). Successivamente, si genera una seconda configurazione n (new) ottenuta dalla prima tramite una mossa casuale, ad esempio spostando una particella di una quantità Δ , e si deve scegliere se accettare o rigettare la mossa effettuata. In questo modo si viene a formare una catena di Markov, una sequenza di configurazioni che soddisfa due condizioni:

1. ogni elemento appartiene ad un insieme finito di valori, o spettro degli stati, S ;
2. deve valere la proprietà di Markov, ovvero che la probabilità di ottenere un certo valore al tempo t dipende solamente da quello che lo precede immediatamente

$$P(x_{t+1} = y_{t+1} | x_1 = y_1 \dots x_t = y_t) = P(x_{t+1} = y_{t+1} | x_t = y_t) = \pi(o \rightarrow n) \quad (2.21)$$

dove $\pi(o \rightarrow n)$ è la probabilità di andare dalla configurazione vecchia a quella nuova.

L'algoritmo Metropolis, quindi, consente di generare una catena di Markov la cui parte asintotica contiene stati appartenenti all'ensemble scelto [31].

Supponiamo di eseguire M simulazioni Monte Carlo in parallelo, dove M è un numero molto maggiore delle configurazioni accessibili. Consideriamo la densità di probabilità $\rho_n^{(t)}$ di avere, ad un certo tempo t , la configurazione n . Come evolve il sistema? Ovvero, quale sarà la probabilità al tempo successivo $\rho_n^{(t+1)}$? Possiamo scrivere:

$$\rho_n^{(t+1)} = \rho_n^{(t)} + \sum_{k \neq n} \pi(k \rightarrow n) \rho_k^{(t)} - \sum_{k \neq n} \pi(k \rightarrow n) \rho_n^{(t)} \quad (2.22)$$

ovvero che la probabilità di avere lo stato n al tempo $t+1$ è data dalla probabilità al tempo t più la probabilità che uno stato sia passato da un generico stato k a n meno quella che sia passato da n a k . Considerando che nel caso $n = k$ le due sommatorie si annullano e che all'equilibrio il sistema risulta, in media, stazionario ($\rho_n^{(t+1)} = \rho_n^{(t)}$, $t \rightarrow \infty$), otteniamo:

$$\sum_k \pi(k \rightarrow n) \rho_k^{(t)} = \sum_k \pi(k \rightarrow n) \rho_n^{(t)} \quad (2.23)$$

Dato che la matrice di transizione π , essendo una matrice stocastica, è consistente con la proprietà

$$\sum_n \pi_{mn} = 1 \quad (2.24)$$

otteniamo:

$$\sum_k \pi(k \rightarrow n) \rho_k^{(t)} = \rho_n^{(t)} \quad (2.25)$$

Questa equazione, in forma matriciale, può essere riscritta come segue:

$$\boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\pi} = \boldsymbol{\rho} \quad (2.26)$$

e viene chiamata condizione di bilancio. L'equazione (2.26) descrive la proprietà secondo la quale il sistema una volta raggiunto l'equilibrio non tende a distruggerlo. In media, quindi, il numero di mosse che lasciano lo stato o è compensato dalle mosse che da tutti gli stati n riportano ad o . $\boldsymbol{\rho}$ è la distribuzione limite, ovvero è tale che

$$\boldsymbol{\rho} = \lim_{t \rightarrow \infty} \boldsymbol{\rho}^{(0)} \boldsymbol{\pi}^t \quad (2.27)$$

mentre $\boldsymbol{\pi}$ è la matrice di transizione della catena di Markov ergodica, ovvero che partendo da un qualsiasi punto dello spazio delle fasi tutte le configurazioni possono essere raggiunte con un numero finito di passi MC. È possibile dimostrare, partendo dal teorema di Perron-Frobenius, che una matrice stocastica ergodica ha un solo autovettore con autovalore unitario e il corrispondente autovettore è la distribuzione limite. I restanti autovalori descrivono la velocità di convergenza della catena di Markov.

Possiamo anche imporre una condizione più stringente, chiamata bilancio dettagliato:

$$\pi(o \rightarrow n) \rho_o = \pi(n \rightarrow o) \rho_n \quad (2.28)$$

ovvero che all'equilibrio le mosse che portano da o ad n sono uguali alle mosse inverse. La scelta di imporre questa condizione è sufficiente ma non necessaria ad assicurare il corretto campionamento dello spazio degli stati. Inoltre, il bilancio dettagliato assicura la reversibilità del processo ($P(t \rightarrow t + \Delta t) = P(t + \Delta t \rightarrow t)$) [67].

Metropolis propose di dividere la probabilità di cambiare configurazione $\pi(o \rightarrow n)$ come:

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n)acc(o \rightarrow n) \quad (2.29)$$

dove $\alpha(o \rightarrow n)$ è la probabilità di compiere una mossa di prova tale da portare la configurazione da o a n mentre $acc(o \rightarrow n)$ è la probabilità di accettazione della mossa. Nell'articolo del '53 [42], Metropolis ha scelto la matrice α simmetrica, eseguendo quindi una simulazione unbiased, tuttavia in alcuni casi una scelta asimmetrica di α può risultare più efficiente. Con questa scelta l'equazione 2.28 diventa (con α simmetrica):

$$acc(o \rightarrow n)\rho_o = acc(n \rightarrow o)\rho_n \quad (2.30)$$

da cui otteniamo:

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{\rho_n}{\rho_o} \quad (2.31)$$

Fra le scelte di $acc(o \rightarrow n)$ che soddisfano questa condizione possiamo scegliere acc tale che:

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \frac{\rho(n)}{\rho(o)} & \rho(n) < \rho(o) \\ 1 & \rho(n) \geq \rho(o) \end{cases} \quad (2.32)$$

Quindi, nel caso in cui la densità di probabilità della nuova configurazione sia maggiore (o rimanga costante) il passo viene accettato, altrimenti viene generato un numero $\xi \in [0, 1]$. La mossa viene accettata se ξ risulta minore di $acc(o \rightarrow n)$, altrimenti viene scartata e il sistema riportato nella configurazione iniziale. Nel caso in cui la mossa venga rigettata, la configurazione deve essere comunque contata come il punto successivo della catena di Markov [67].

Infine, dobbiamo sottolineare il fatto che non tutti i metodi Monte Carlo sono ergodici. Molti algoritmi di cui è stata dimostrata l'ergodicità non sono così efficienti, mentre, al contrario, per molti algoritmi efficienti non è stata dimostrata o, addirittura, provato il contrario. La soluzione che viene intrapresa solitamente

è l'unione di un algoritmo ergodico con occasionalmente una mossa che ne rompe l'ergodicità, in modo da aumentarne l'efficienza (vedi paragrafo 3.6).

Nei prossimi paragrafi descriveremo due ensemble che sono stati utilizzati, ovvero l'ensemble canonico (NVT) e l'ensemble isobaro-isoterma (NPT) e le relative mosse di prova.

2.4 Mosse di prova

In questo paragrafo verranno descritti i tipi di mosse che si possono effettuare negli ensemble NVT e NPT. Nel primo è possibile fare una mossa di traslazione o di rotazione mentre nel secondo si aggiunge la possibilità di cambiare il volume della scatola di simulazione.

2.4.1 Mossa traslazionale

Viene scelta casualmente una delle N particelle del sistema e viene effettuata una traslazione randomica. Per fare ciò, viene scelto un insieme di numeri casuali $\xi_i \in [0, 1]$ ($i = x, y, z$), uno per ogni asse, in modo da spostare il centro di massa della particella in una posizione all'interno di un parallelepipedo \mathcal{R} di lati $\Delta_i/2$:

$$\begin{cases} x_n(o) \rightarrow x_n(o) + \Delta_x(\xi_x - 0.5) \\ y_n(o) \rightarrow y_n(o) + \Delta_y(\xi_y - 0.5) \\ z_n(o) \rightarrow z_n(o) + \Delta_z(\xi_z - 0.5) \end{cases} \quad (2.33)$$

Questa mossa, oltre alla computazione dell'energia del sistema, comporta genericamente l'uso di condizioni periodiche al bordo, o PBC, come verrà descritto nel paragrafo 3.3. Successivamente, viene calcolata la probabilità di accettazione, come descritto nel paragrafo precedente, e deciso se accettare o meno la mossa.

La scelta di muovere una particella per volta deriva da un'analisi sull'efficienza. Infatti, si può dimostrare che cercare di spostare contemporaneamente tutte le N particelle riduce l'efficienza di un fattore $1/N$ [23]. Per quanto riguarda, invece, la scelta del valore delle massime traslazioni disponibili $\Delta_i/2$, questa verrà trattata nel paragrafo 3.6.

2.4.2 Mossa rotazionale

Nel caso in cui le particelle in esame non siano isotrope, una possibile mossa che si può compiere è la rotazione casuale di una particella. Esistono diversi approcci, ognuno adatto al tipo di particella in esame. In questa trattazione verrà descritto un metodo che permette la rotazione di un oggetto biassiale, come ad esempio un parallelepipedo. L'orientazione di un oggetto di questo tipo può essere rappresentato tramite i tre autovettori colonna \mathbf{u}_i ($i = 1, 2, 3$), i quali verranno presi unitari, della matrice di inerzia espressa nel sistema di riferimento del laboratorio [15]. Viene, quindi, costruita la matrice \mathbf{R} , chiamata di rotazione, formata dal set ortogonale di \mathbf{u}_i :

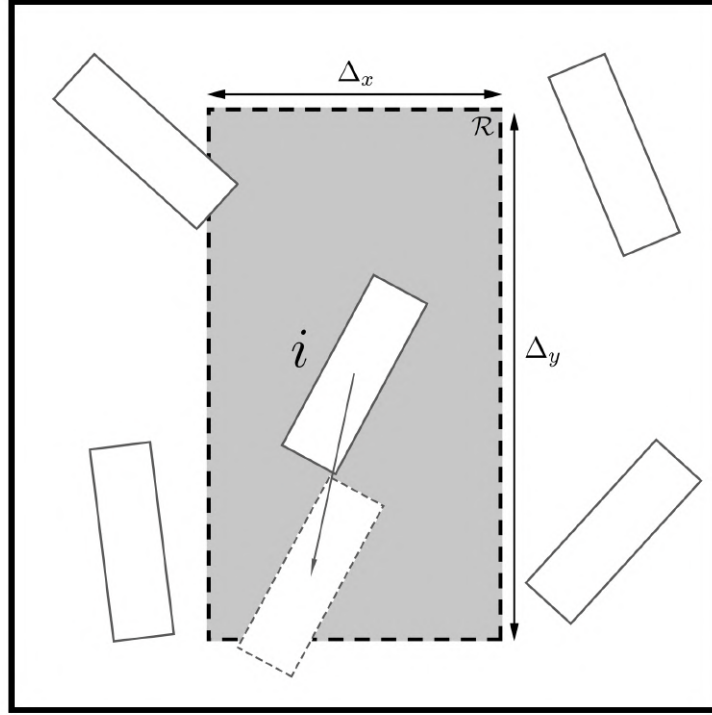


Figura 2.3. Rappresentazione della mossa traslazionale in 2D. La particella i viene spostata in un punto casuale all'interno della regione \mathcal{R} , in grigio.

$$\mathbf{R} = (\mathbf{u}_0, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)^T = \begin{pmatrix} u_{0x} & u_{0y} & u_{0z} \\ u_{1x} & u_{1y} & u_{1z} \\ u_{2x} & u_{2y} & u_{2z} \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

Questo metodo consiste nella rotazione intorno ad un asse scelto casualmente. Il primo passo, dunque, è scegliere l'asse di rotazione \hat{v} . Viene, quindi, generato un versore casuale tramite l'algoritmo di Marsaglia, ovvero vengono generati due numeri randomici $\xi_1, \xi_2 \in [-1, 1]$ finché non viene soddisfatta la condizione $s = \xi_1^2 + \xi_2^2 < 1$, dopodiché si ottiene \hat{v} come:

$$\hat{v} = \left(2\xi_1(1-s)^{1/2}, 2\xi_2(1-s)^{1/2}, 1-2s \right) \quad (2.35)$$

Successivamente, viene calcolata la matrice antisimmetrica $\mathbf{\Omega}$:

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} 0 & -v_z & v_y \\ v_z & 0 & -v_x \\ -v_y & v_x & 0 \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Viene generato l'angolo di rotazione $\theta = \Delta\theta(\xi_\theta - 0.5)$, con $\xi_\theta \in [0, 1]$ e $\Delta\theta/2$ la massima rotazione disponibile, e calcolata la matrice di rotazione \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = -\sin(\theta) \mathbf{\Omega} + (1 - \cos(\theta)) \mathbf{\Omega}^2 \quad (2.37)$$

Infine, viene aggiornata la matrice \mathbf{R} :

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} (\mathbf{I} + \mathbf{M}) \quad (2.38)$$

dove \mathbf{I} è la matrice identità. La scelta di $\Delta\theta/2$, così come per la mossa traslazionale, verrà trattata successivamente (vedi paragrafo 3.6).

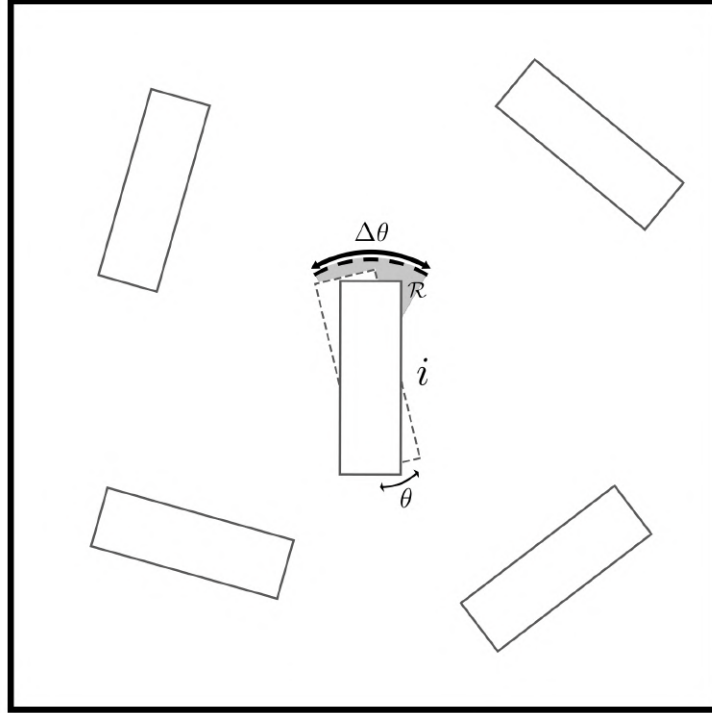


Figura 2.4. Rappresentazione della mossa di rotazione in 2D. La particella i viene ruotata di un angolo θ casuale all'interno della regione \mathcal{R} .

2.4.3 Mossa di volume

L'ultima mossa che verrà analizzata è quella volumica. Questa può corrispondere a:

- espansione isotropa: il volume passa da V a $V' = V + \Delta V(\xi_V - 0.5)$, dove $\Delta V/2$ è l'ampiezza massima e $\xi_V \in [0, 1]$ è un numero randomico. Un metodo del tutto equivalente consiste nell'eseguire il random walk in $\ln V$ invece che in V direttamente [23], comportando una leggera variazione nella forma dell'accettazione (vedi 2.6). In entrambi i casi, la posizione di tutte le N particelle deve essere aggiornata: $\mathbf{r}' = \mathbf{r} (V'/V)^{1/3}$.
- espansione anisotropa: nel caso in cui sia necessario, è possibile cambiare, invece dell'intero volume, un solo lato della scatola di simulazione. Viene scelto un lato casuale e modificato secondo $L'_i = L_i + \Delta L_i(\xi_L - 0.5)$, con $\xi_L \in [0, 1]$ e $\Delta L_i/2$ l'ampiezza massima della mossa di prova lungo l'asse scelto. La componente scelta delle posizioni di tutte le N particelle viene quindi aggiornata $r'_i = r_i (L'_i/L_i)$. Questa mossa può risultare utile, ad esempio, nello studio delle mesofasi liquido cristalline con ordine traslazionale come la fase smettica o colonnare. Infatti, l'anisotropia delle particelle e delle loro interazioni può favorire la formazione di una scatola non omogenea.

La scelta di $\Delta V/2$ e $\Delta L_i/2$ verrà trattata nel paragrafo 3.6.

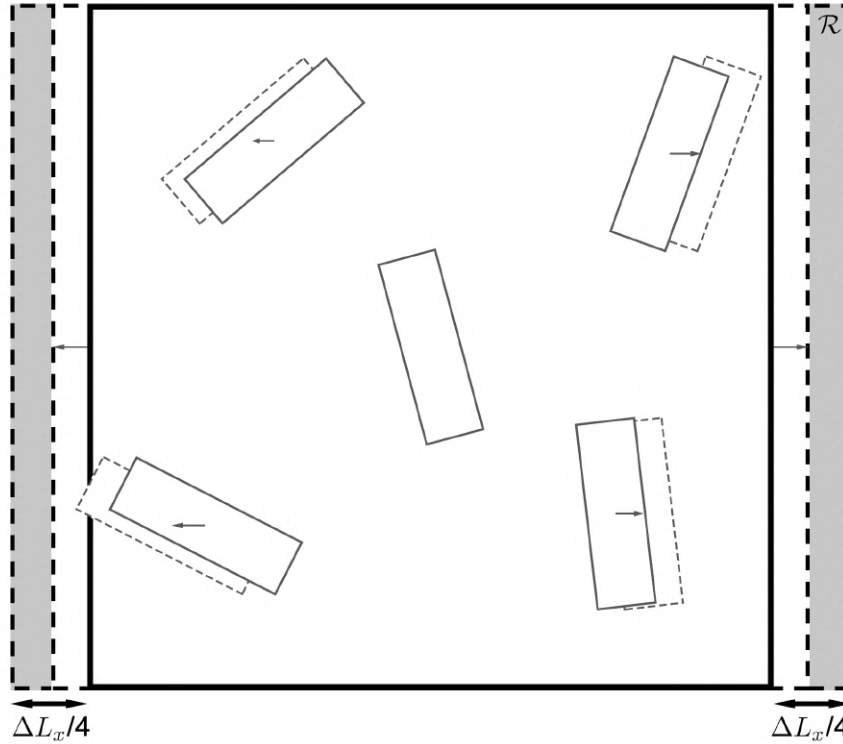


Figura 2.5. Rappresentazione della mossa di volume anisotropa in 2D: un lato della scatola viene modificato e, di conseguenza, vengono spostate tutte le particelle $r'_i = r_i (L'_i/L_i)$. In questo modo, una particella con il CM nella posizione $(0, 0)$ non verrà spostata.

2.5 Ensemble canonico (NVT)

L'ensemble canonico descrive un sistema nel quale il numero di particelle N , la temperatura T e il volume V rimane costante. Possiamo vedere questo sistema come un volume V che scambia energia con un bagno termico, mantenendone costante la temperatura (figura 2.6).

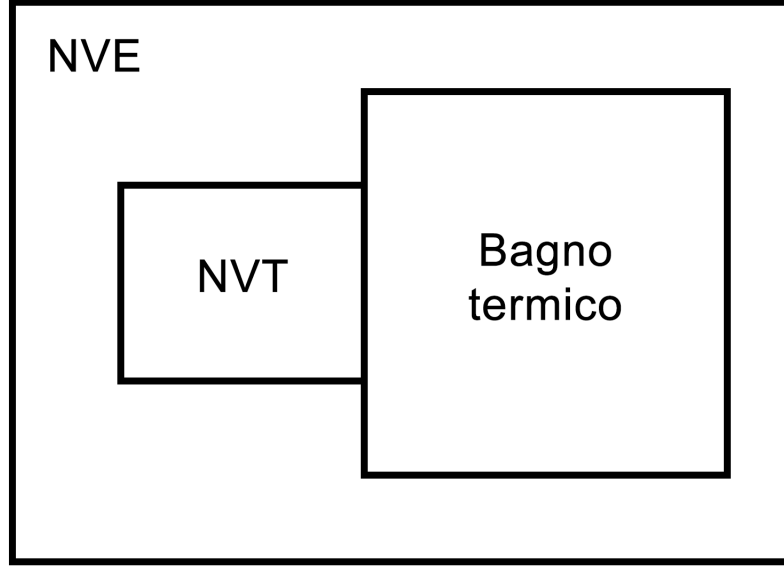


Figura 2.6. Rappresentazione di un sistema NVT: il sistema scambia energia con un bagno termico il quale ne mantiene costante la temperatura. Il sistema totale, NVT e bagno termico, può essere visto come un sistema microcanonico NVE.

Data la funzione di partizione

$$Z(N, V, T) \equiv \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)} \quad (2.39)$$

dove $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ è la lunghezza d'onda termica di de Broglie, la densità di probabilità di trovare la configurazione \mathbf{r}^N è:

$$\rho(\mathbf{r}^N) \propto e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)} \quad (2.40)$$

Dall'equazione (2.32) otteniamo la probabilità di accettazione della trial move nel caso canonico:

$$acc(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, e^{-\beta(\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o))} \right\} \quad (2.41)$$

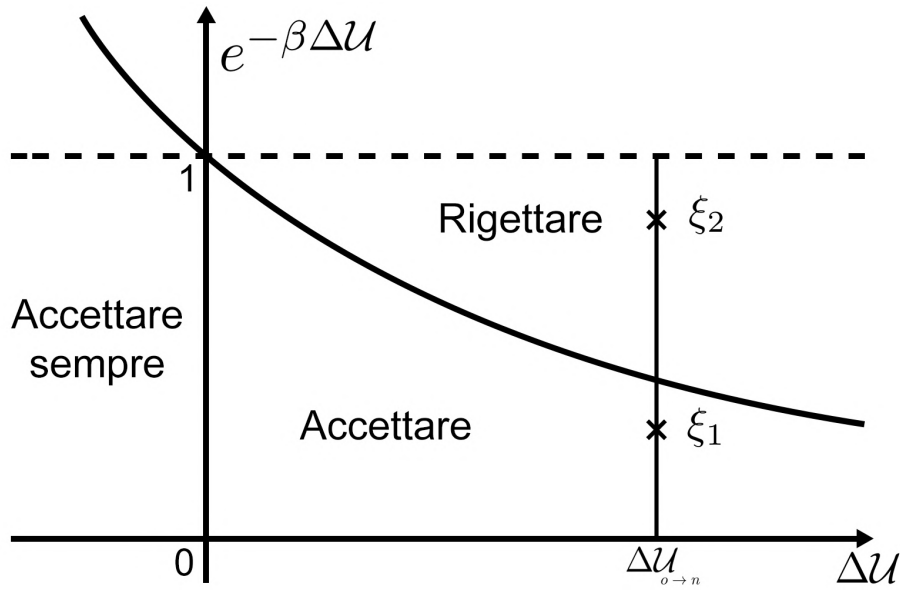


Figura 2.7. Descrizione del metodo di accettazione del passo Monte Carlo. Nel caso del numero casuale ξ_1 il passo viene accettato mentre ξ_2 viene rigettato.

2.6 Ensemble isobaro-isoterma (NPT)

L'ensemble NPT descrive un sistema nel quale il numero di particelle N , la pressione P e la temperatura T rimangono costanti. Dato che molti esperimenti reali sono sottoposti a queste condizioni, il Monte Carlo isobaro-isoterma risulta un metodo ampiamente utilizzato. Inoltre, permette facilmente il calcolo dell'equazione di stato (EOS), ad esempio la pressione in funzione della densità, di un sistema senza la necessità di un'espressione esplicita del viriale. Infine, nello studio di molti sistemi nelle prossimità di una transizione di fase del primo ordine, il sistema NPT consente una trasformazione libera del volume di simulazione, consentendo al sistema di raggiungere la fase con energia minore [23].

Consideriamo, quindi, un sistema di N particelle identiche, pressione esterna P e temperatura T costanti. Possiamo descrivere questo sistema come un volume V il quale, tramite un pistone, scambia volume con un gas perfetto di $M - N$ particelle e volume $V_0 - V$ (figura 2.8).

La funzione di partizione totale sarà, quindi, il prodotto dei due sistemi, ovvero:

$$Z(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)} \quad (2.42)$$

dove sono state utilizzate le coordinate riscalate $\mathbf{s}_i = \mathbf{r}_i/L$. Considerando il limite per il quale la taglia del serbatoio tende all'infinito ($V_0 \rightarrow \infty$, $M \rightarrow \infty$), otteniamo:

$$Z(N, P, T) = \frac{\beta P}{\Lambda^{3M} N!} \int dV V^N e^{-\beta P V} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)} \quad (2.43)$$

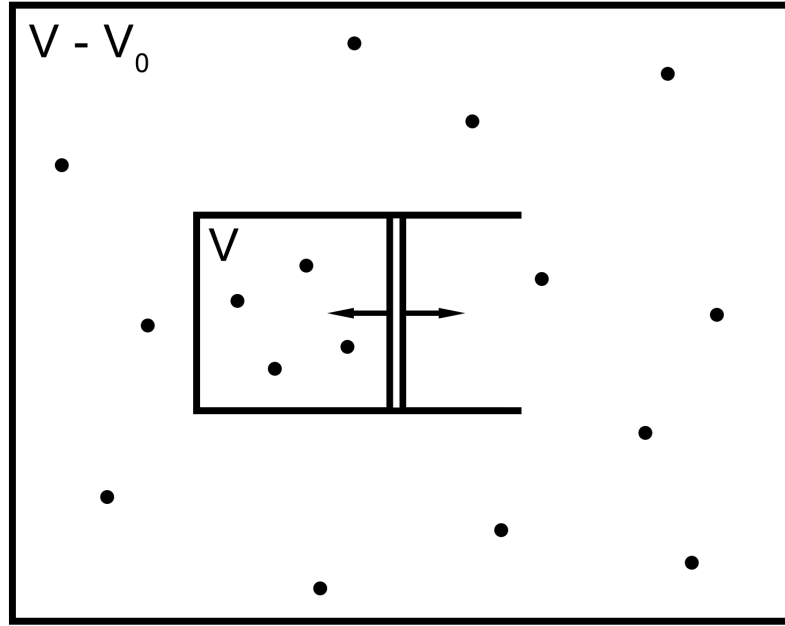


Figura 2.8. Rappresentazione di un sistema NPT: un gas ideale di volume $V_0 - V$ può scambiare volume con il sistema di N particelle in esame in modo da mantenere costante la pressione P .

La densità di probabilità, quindi, di trovare il sistema nella configurazione \mathbf{s}^N con volume V è:

$$\rho(V, \mathbf{s}^N) \propto V^N e^{-\beta PV} e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)} = e^{-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L) + PV - \frac{N}{\beta} \ln V]} = e^{\Delta G} \quad (2.44)$$

Utilizzando l'equazione (2.32) otteniamo la probabilità di accettazione di una mossa di prova nel caso isobaro-isotermo:

$$\begin{aligned} acc(o \rightarrow n) &= \min \left\{ 1, e^{-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, V') - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, V) + P(V' - V) - \frac{N}{\beta} \ln(V'/V)]} \right\} = \\ &= \min \left\{ 1, e^{-\beta \Delta G} \right\} \end{aligned} \quad (2.45)$$

dove ΔG è la differenza di energia libera di Gibbs tra le due configurazioni. Nel caso in cui la simulazione sia effettuata utilizzando come mossa di prova un cambiamento logaritmico del volume o la grandezza di un lato (vedi paragrafo 2.4.3), il fattore N nella probabilità di accettazione (2.45) viene sostituito con $N + 1$.

Dato che in generale una mossa di volume richiede il calcolo di tutte le interazioni fra le N particelle, il costo per attuarla è comparabile allo svolgimento di N mosse di spostamento o rotazione. Pertanto, solitamente si procede con una mossa di volume con una probabilità $1/N$ [23].

Capitolo 3

Dettagli simulazione

Ho sviluppato un programma in C++ in grado di effettuare simulazioni Monte Carlo negli ensemble canonico (NVT) e isobaro-isoterma (NPT), come descritto nei paragrafi 2.5 e 2.6. In questo paragrafo verrà descritta la struttura delle particelle studiate e i modelli utilizzati al fine di ottenerne l'equazione di stato. Inoltre, saranno esposti gli accorgimenti computazionali utilizzati nelle simulazioni. Infine, verrà verificato che il sistema si comporta come un gas reale a basse densità.

3.1 Struttura delle particelle

Le particelle che saranno studiate consistono in nanomattoncini di DNA composti da due doppie eliche affiancate, come descritto nella figura 3.1. I duplex sono lunghi circa 16 nm e contengono ognuno 48 pb, ottenendo, quindi, delle particelle formate da 96 pb. Queste strutture, costruite tramite un approccio multi-strand (vedi paragrafo 1.2.1), sono di tre tipi:

- Nel primo caso le particelle sono interagenti solamente tramite volume escluso. Delle code poli-T fanno sì che siano assenti le interazioni idrofobiche fra gli anelli aromatici dei duplex di particelle differenti.
- Il secondo tipo di particelle presenta solamente due code poli-T, permettendo, quindi, interazioni su una faccia.
- Nell'ultimo modello, invece, le code poli-T sono assenti. In questo modo, le particelle sono dotate di quattro siti attrattivi.

Queste strutture, quindi, rientrano nella classe dei colloidi "patchy": particella dotata di almeno un sito attrattivo, o patch, mediante il quale interagisce in maniera anisotropa e altamente direzionale con altre particelle o superfici [8, 48, 76].

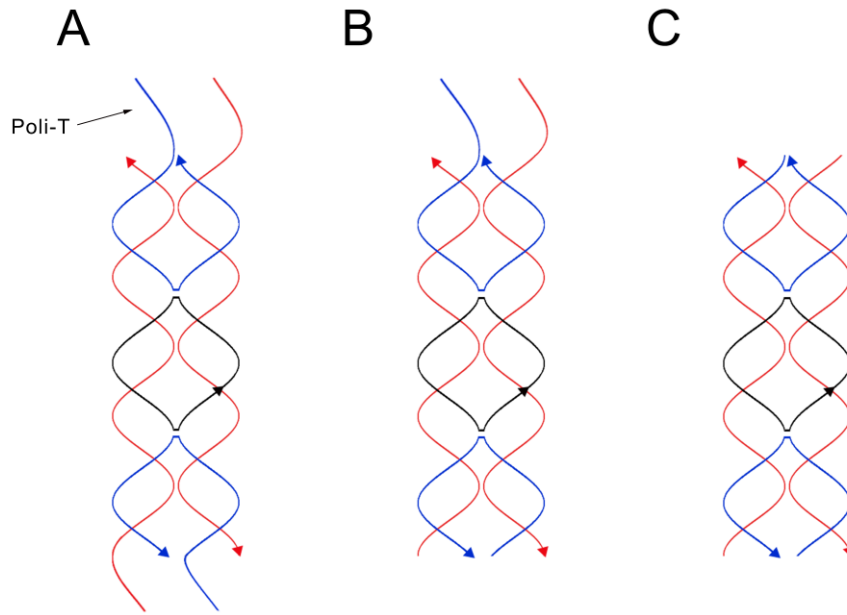


Figura 3.1. Rappresentazione delle particelle utilizzate in laboratorio. A: particelle interagenti solo tramite volume escluso. Le interazioni idrofobiche sono impedito tramite l'utilizzo di catene poli-T su entrambe le facce. B: particelle dotate di due siti di interazione. Le catene, in questo caso, sono presenti solamente su una faccia, permettendo l'interazione idrofobica fra duplex di diverse particelle. C: particelle interagenti tramite quattro patch. In questo caso sono assenti le catene poli-T e ogni duplex, quindi, possiede due siti di interazione.

3.2 Descrizione dei modelli

I modelli considerati consentono, quindi, di studiare il comportamento di un sistema di $N = 2048$ nanomattoncini di DNA, strutture composte da più filamenti di DNA, in presenza o meno di patch. I siti di interazione utilizzati hanno caratteristiche coerenti con gli effetti di stacking fra gli anelli aromatici, come è stato discusso nel paragrafo 1.1.2 [16, 46]. In particolare, sono stati soddisfatti tre punti:

1. il raggio massimo di interazione fra due patch è dell'ordine della tipica interazione idrofobica (circa 2\AA);
2. l'estensione della superficie attrattiva è compatibile con la superficie dei gruppi aromatici, che sono responsabili delle interazioni idrofobiche, all'interno delle particelle;
3. l'energia di legame è coerente con i valori di energia libera dovuti agli effetti di impilamento, come descritto nella figura 1.5.

3.2.1 Parallelepipedo a corpo duro

Il modello più semplice consiste in un parallelepipedo a corpo duro. Il sistema di particelle, quindi, interagisce solamente tramite interazioni di volume escluso. In

particolare, la particella in esame ha i tre assi di dimensione $a = (2, 4, 16)\text{nm}$, come descritto in figura 3.2. In questo caso, quindi, durante la simulazione Monte Carlo sarà necessario solamente stabilire l'eventuale sovrapposizione dei parallelepipedi (vedi paragrafo 3.4), senza calcolare alcuna energia.

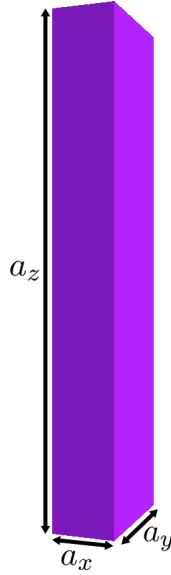


Figura 3.2. Rappresentazione del modello di parallelepipedo a corpo duro con assi di dimensione $a = (2, 4, 16)\text{nm}$. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL sviluppato da De Michele.

3.2.2 Parallelepipedo patchy

Il secondo tipo di particelle studiate consiste in un parallelepipedo a corpo duro con l'aggiunta di due patch attrattive. Il corpo ha le stesse dimensioni del caso precedente ($a = (2, 4, 16)\text{nm}$) mentre le patch aggiuntive sono poste rispetto al centro di massa della particella come:

$$\begin{cases} p_x = 0 \\ p_y = \pm sa_y/2 \\ p_z = sa_z + 0.15 \end{cases} \quad (3.1)$$

dove sa_i , $i = x, y, z$, sono i semiassi delle particelle (vedi figura 3.3).

I siti interagiscono fra loro tramite un potenziale square well $u_{SW}(r)$:

$$\beta u_{SW} = \begin{cases} -\beta u_0 & r \leq \delta \\ 0 & r > \delta \end{cases}, \quad (3.2)$$

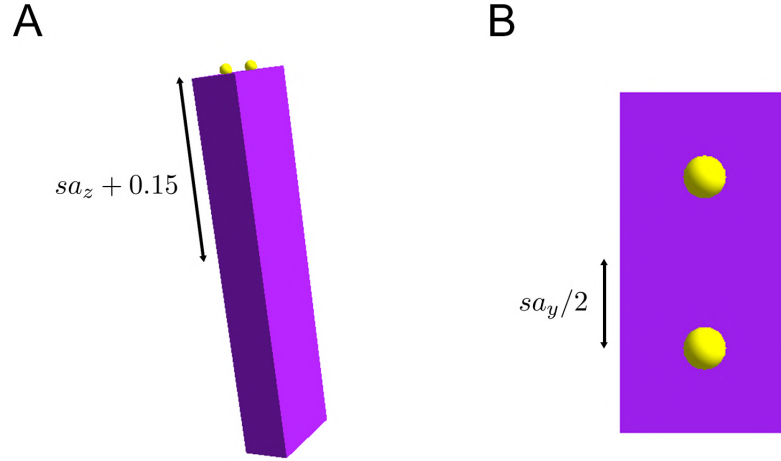


Figura 3.3. Particella dotata di due patch. A: rappresentazione laterale, il corpo coincide con il modello precedente. B: rappresentazione dall'alto. Figure ottenute tramite programma MOLGL.

dove r è la distanza fra i siti attrattivi, $\delta = 0.5$ è il range di interazione e βu_0 è il rapporto fra l'energia di legame u_0 e l'energia termica $k_B T = \beta^{-1}$ (vedi figura 3.4). In questo modo, se le patch di due particelle differenti si trovano ad una distanza minore di δ si viene a creare un legame e formare un dimero (vedi figura 3.5). È conveniente definire la temperatura adimensionale $T^* = k_B T / u_0$.

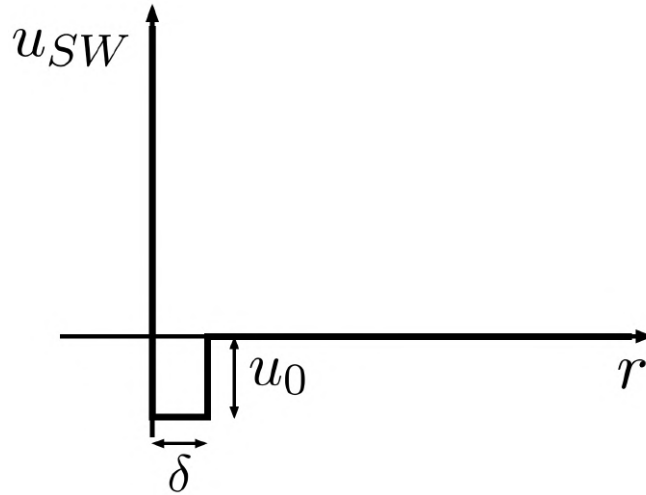


Figura 3.4. Potenziale attrattivo di tipo square-well fra le patch presenti sulle particelle. Se due siti differenti si trovano a distanza minore di δ , l'energia diminuisce di $u_0 = 1$.

3.2.3 Parallelepipedo con 4 patch

Il terzo modello consiste in un parallelepipedo a corpo duro dotato di quattro siti attrattivi disposti simmetricamente sulle facce più piccole:

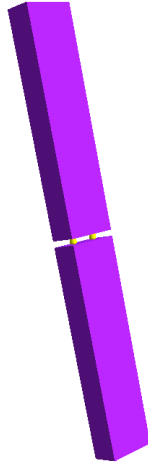


Figura 3.5. Rappresentazione di due particelle legate. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

$$\begin{cases} p_x = 0 \\ p_y = \pm sa_y/2 \\ p_z = \pm (sa_z + 0.15) \end{cases} \quad (3.3)$$

dove i \pm sono stati introdotti per descrivere tutti i quattro casi possibili. I parametri rimanenti, come l'energia di legame e il range, sono identici al caso precedente (vedi figura 3.6).



Figura 3.6. Particella a forma di parallelepipedo a corpo duro dotata di 4 siti attrattivi. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

In questo caso, la geometria delle particelle permette la formazione di catene di particelle (polimeri), come mostrato in figura 3.7.



Figura 3.7. Rappresentazione di una catena di tre particelle. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

3.3 Condizioni periodiche al bordo (PBC)

Il numero di particelle N che viene normalmente utilizzato nelle simulazioni al computer è limitato ($10 \leq N \leq 10000$), molto minore del numero di particelle presente nella materia, attorno al numero di Avogadro ($N_0 \approx 6,022 \cdot 10^{23}$). Questo è dovuto al fatto che sistemi di taglia maggiore inciderebbero troppo sulla velocità di esecuzione del programma [2]. Infatti, ad esempio, il calcolo dell'energia ha un andamento $O(N^2)$ a causa del doppio ciclo nella sua definizione:

$$U_{tot}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_j u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (3.4)$$

Come sarà discusso successivamente (vedi paragrafo 3.5), si possono adottare degli accorgimenti in modo da ridurre la complessità computazionale, riuscendo ad ottenere un andamento $O(N)$. Tuttavia, alcune mosse, come quella di volume nell'ensemble NPT, costringono alla computazione di tutte le interazioni. Inoltre, insorgono problemi nel caso in cui il numero di particelle non sia grande. Infatti, prendendo, ad esempio, 1000 molecole disposte in un cubo $10 \cdot 10 \cdot 10$, 488 giacciono sulla superficie, portando ad avere non trascurabili effetti di superficie [2]. Questo problema può essere risolto utilizzando le condizioni periodiche al bordo, in inglese periodic boundary conditions (PBC). La scatola di simulazione viene replicata in modo da formare un reticolo infinito. Per semplicità considereremo una scatola cubica, tuttavia, nulla ci vieta di utilizzare uno dei poliedri regolari che riempiono lo spazio, come ad esempio l'ottaedro troncato o il dodecaedro rombico. Ogni particella, quindi, avrà infinite immagini disposte come:

$$\vec{r}_{l,m,n} = \vec{r} + lL_x\hat{x} + mL_y\hat{y} + nL_z\hat{z} \quad (3.5)$$

dove L_x, L_y e L_z sono i lati della scatola di simulazione, \hat{x}, \hat{y} e \hat{z} i rispettivi vettori, $l, m, n \in \mathbb{Z}$ numeri che definiscono l'indice della replica, $\vec{r}_{l,m,n}$ la posizione dell'immagine e \vec{r} la posizione "vera" della particella. Ogniqualvolta, quindi, che una particella esce da un lato, una sua immagine prende il suo posto entrando dal lato opposto, rendendo così la densità di particelle nella scatola centrale, e quindi in tutto il sistema, costante (vedi figura 3.8) [2]. Nel caso bidimensionale, impone le

condizioni periodiche al bordo è topologicamente uguale a considerare la superficie di un toro tridimensionale.

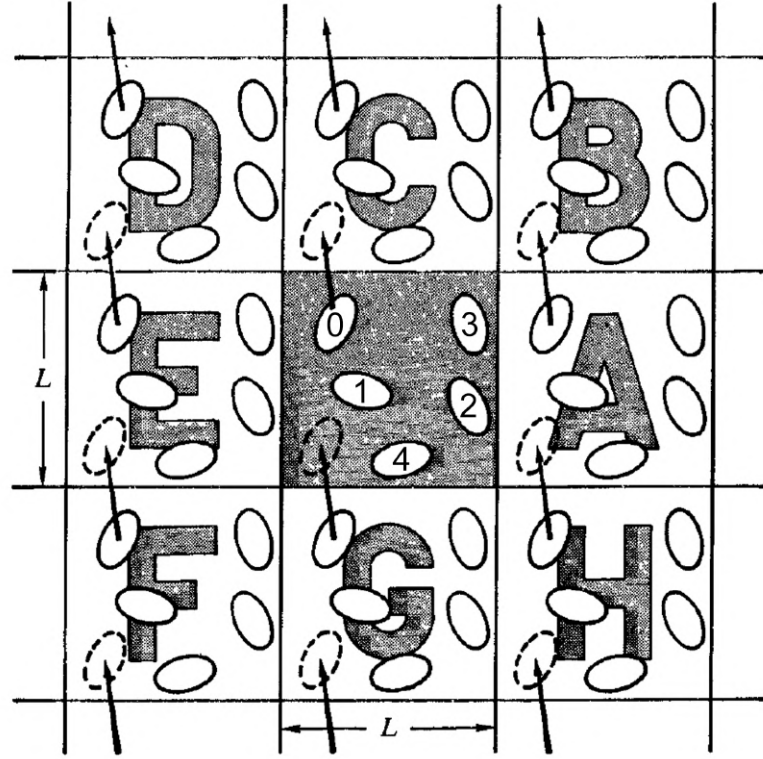


Figura 3.8. Rappresentazione nel caso 2D della condizioni periodiche al bordo (PBC), la scatola di simulazione viene ripetuta infinite volte a formare un reticolo. Le particelle sono libere di passare i lati della scatola. Immagine modificata da [2].

In generale, se volessimo calcolare la forza agente su una determinata particella dovremmo considerare il contributo dovuto all'infinito numero di particelle che costituisce il reticolo, rendendolo, quindi, impossibile. Tuttavia, nel caso di interazione a corto raggio possiamo compiere un'approssimazione, chiamata convenzione dell'immagine minima, diminuendo il numero di calcoli. Questa consiste nel considerare la particella in esame al centro di una regione della stessa forma del box di simulazione e interagente solamente con tutte le altre particelle che si trovano in essa, ovvero con l'immagine più vicina delle altre $N - 1$ particelle (vedi figura 3.9). Per determinare l'immagine più vicina si può calcolare la distanza come:

$$\begin{cases} \Delta r_x = r_{jx} - r_{ix} - rint\left(\frac{r_{jx} - r_{ix}}{L_x}\right) \\ \Delta r_y = r_{jy} - r_{iy} - rint\left(\frac{r_{jy} - r_{iy}}{L_y}\right) \\ \Delta r_z = r_{jz} - r_{iz} - rint\left(\frac{r_{jz} - r_{iz}}{L_z}\right) \end{cases} \quad (3.6)$$

dove $rint$ è una funzione che approssima il suo argomento all'intero più vicino.

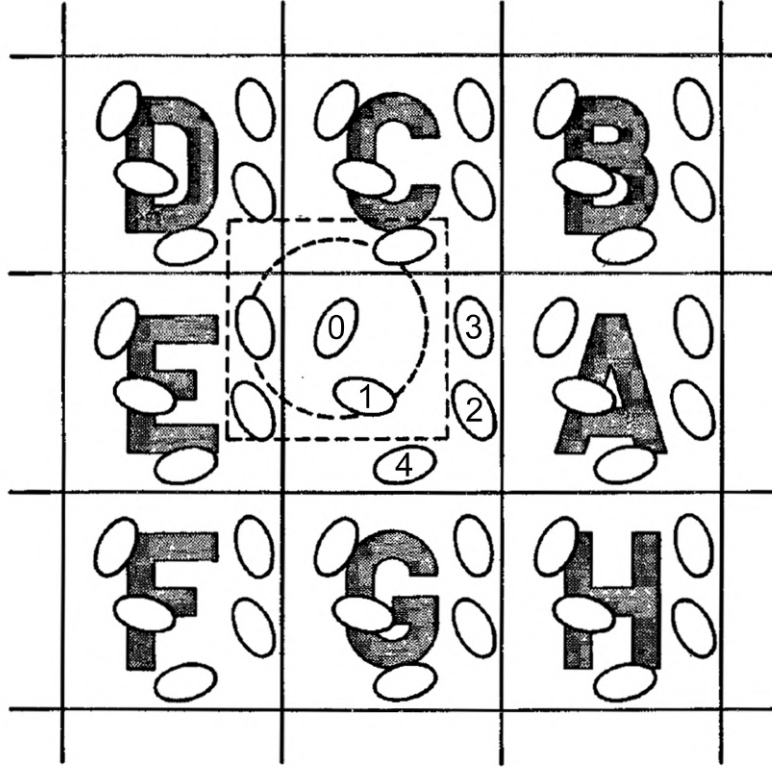


Figura 3.9. Rappresentazione nel caso 2D della convenzione dell'immagine minima. La scatola costruita attorno alla particella i -esima contiene, in questo caso, cinque particelle. Immagine modificata da [2].

L'uso delle PBC, quindi, risolve i problemi legati agli effetti di superficie. Tuttavia, non sempre le proprietà di un sistema piccolo e periodico corrispondono a quelle di uno macroscopico [2]. Infatti, in base al tipo di interazione fra le molecole o all'effetto che si vuole studiare, possono presentarsi degli effetti, chiamati di taglia finita. Prendendo, ad esempio, un potenziale di tipo Lennard-Jones con cut-off pari a 3σ è sufficiente simulare una scatola di lato $L \approx 6\sigma$ per non permettere alle particelle di accorgersi del trucco utilizzato, ovvero l'imposizione di un reticolo periodico. Invece, utilizzando la stessa dimensione della scatola per un sistema di particelle interagenti con potenziale a lungo raggio (e. g. $v(r) \sim r^{-\nu}$) ci sarà un'interazione non nulla fra una particella e la sua stessa immagine, imponendo, involontariamente, una simmetria cristallina. Una scelta errata delle dimensioni del sistema può, inoltre, impedire che si abbiano delle transizioni del primo ordine, come ad esempio quella fra la fase isotropa e nematica nei cristalli liquidi (vedi 4.1).

Nella pratica, quindi, nel caso in cui, a causa di una mossa di traslazione, una particella esca dalla scatola, la sua coordinata viene aggiornata utilizzando le PBC:

$$r_i = r_i - L_i \cdot \text{rint} \left(\frac{r_i}{L_i} \right) \quad (3.7)$$

con $i = x, y, z$. Anche le patch, ovviamente, sono soggette alle condizioni periodiche al bordo. Tuttavia, la loro posizione, per maggior chiarezza, è fissata alla particella a cui appartengono, tenendo conto delle PBC durante il calcolo dell'energia secondo l'equazione (3.6). Infine, l'implementazione delle PBC fa sì che due particelle possano essere distanti al massimo $L/2$, limitando, quindi, il range per il calcolo della funzione di distribuzione a coppie $g(\mathbf{r})$ (vedi paragrafo 4.6).

3.4 Sovrapposizione parallelepipedi

I modelli presi in esame hanno in comune la presenza di un potenziale a corpo duro. Quindi, è necessario definire un metodo per calcolare l'intersezione di due parallelepipedi. Un metodo ben ottimizzato si basa sul separating-axis theorem il quale afferma che due parallelepipedi A e B sono disgiunti se esiste un piano che li separa [10]. Definiamo la posizione delle due scatole \vec{T}_A e \vec{T}_B nel sistema di riferimento del laboratorio e \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B le loro matrici di rotazione, come descritto nel paragrafo 2.4.2. Sia \vec{d} la distanza fra le due scatole, tenendo conto delle PBC discusse nel paragrafo 3.3. Le due scatole saranno separate se la somma delle proiezioni dei semiassi lungo l'asse separatore \vec{n} , normale al piano P , è minore della proiezione di \vec{d} lungo di essa, ovvero se:

$$|\vec{r}_A \cdot \vec{n}| + |\vec{r}_B \cdot \vec{n}| < |\vec{d} \cdot \vec{n}| \quad (3.8)$$

come illustrato in figura 3.10.

Possiamo scrivere il primo membro della disequazione (3.8) come:

$$\begin{cases} |\vec{r}_A \cdot \vec{n}| = a_x |\mathbf{R}_{Ax} \cdot \vec{n}| + a_y |\mathbf{R}_{Ay} \cdot \vec{n}| + a_z |\mathbf{R}_{Az} \cdot \vec{n}| \\ |\vec{r}_B \cdot \vec{n}| = b_x |\mathbf{R}_{Bx} \cdot \vec{n}| + b_y |\mathbf{R}_{By} \cdot \vec{n}| + b_z |\mathbf{R}_{Bz} \cdot \vec{n}| \end{cases} \quad (3.9)$$

il quale, sostituito nella (3.8) dà come risultato

$$\begin{aligned} & a_x |\mathbf{R}_{Ax} \cdot \vec{n}| + a_y |\mathbf{R}_{Ay} \cdot \vec{n}| + a_z |\mathbf{R}_{Az} \cdot \vec{n}| + \\ & + b_x |\mathbf{R}_{Bx} \cdot \vec{n}| + b_y |\mathbf{R}_{By} \cdot \vec{n}| + b_z |\mathbf{R}_{Bz} \cdot \vec{n}| < |\vec{d} \cdot \vec{n}| \end{aligned} \quad (3.10)$$

Gli assi candidati ad essere separatori sono 15: le normali alle facce delle due scatole (\mathbf{R}_{Ai} e \mathbf{R}_{Bi} , $i \in \{x, y, z\}$) e 9 normali dei piani formati da un angolo di A e uno di B ($\mathbf{R}_{Ai} \times \mathbf{R}_{Bj}$ con $i, j \in \{x, y, z\}$ e $i \neq j$). Nel caso in cui nessuno di questi 15 piani sia separatore, allora le due scatole si intersecano sicuramente. Nel caso particolare, invece, in cui le due scatole abbiano due assi paralleli, è sufficiente controllare le normali alle facce, in quanto il prodotto vettoriale restituisce le normali stesse.

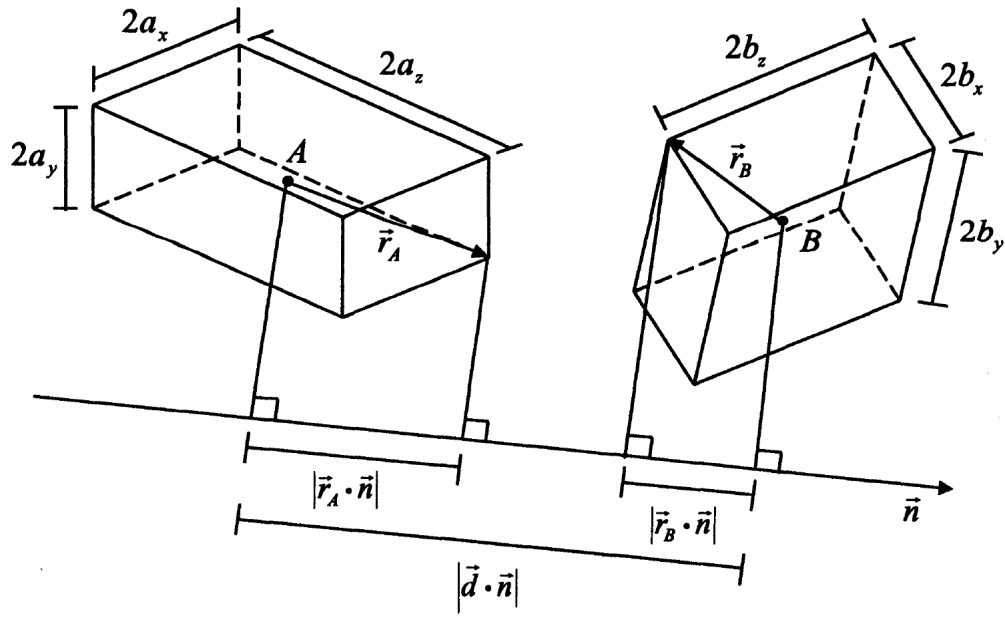


Figura 3.10. Rappresentazione della condizione in equazione (3.8). I vettori \vec{a} e \vec{b} rappresentano i semiassi delle due scatole, \vec{r}_A e \vec{r}_B la somma dei semiassi delle due scatole. Nel caso in cui la somma delle componenti di \vec{r}_A e \vec{r}_B lungo l'asse separatore sia minore della componente della distanza fra i centri di massa, le due scatole risultano disgiunte. Immagine modificata da [10].

3.5 Liste concatenate e calcolo energia

3.5.1 Introduzione alle liste concatenate

Nei paragrafi precedenti, è stato accennato al costo computazionale dovuto al calcolo dell'energia, il quale è $O(N^2)$, in particolare $\frac{1}{2}N(N-1)$. Nel 1967, Verlet suggerì un metodo per incrementare notevolmente la velocità di esecuzione del programma [68]. Questo si basa sulla costruzione di liste contenenti le particelle vicine alla i -esima in modo tale da, diminuire il numero di interazioni da calcolare, ipotizzando un'interazione a corto raggio. Questo metodo, chiamato liste di Verlet, risulta poco pratico nel caso di sistemi con un numero di particelle elevato ($N > 1000$). Nel mio caso, quindi, è stato adottato un metodo diverso, chiamato liste concatenate (linked lists in inglese). La scatola di simulazione viene divisa in un reticolo di $M = M_x \cdot M_y \cdot M_z$ celle uguali di lati r_{ci} maggiori delle distanze di interazione, come descritto in figura 3.11. Per fare ciò viene calcolato il numero di celle per lato:

$$M_i = \text{int} \left(\frac{L_i}{r_{co}} \right) \quad \text{con } i = x, y, z \quad (3.11)$$

dove r_{co} è il range dell'interazione e int permette di prendere la parte intera dell'argomento. La grandezza di una cella sarà:

$$r_{ci} = \frac{L_i}{M_i} \text{ con } i = x, y, z \quad (3.12)$$

Per ogni particella viene calcolato l'indice c della cella di appartenenza come:

$$c_i = (r_i + L_i/2) / r_{ci} \quad (3.13)$$

$$\downarrow$$

$$c = c_x + c_y \cdot M_x + c_z \cdot M_x \cdot M_y \quad (3.14)$$

dove $L_i/2$ è presente in quanto la scatola si assume che abbia coordinate comprese fra $-L_i/2$ e $L_i/2$.

20	21	22	23	24
19	18	17	16	15
10	11	12	13	14
9	8	7	6	5
0	1	2	3	4

Figura 3.11. Rappresentazione 2D della divisione della scatola nel metodo delle liste concatenate. Ogni cella viene indicata con un indice univoco che permette di ricavare le celle vicine.

Il primo passo è la costruzione di due array: head e list. Il primo, che ha lunghezza pari al numero totale di celle, contiene l'indice della prima particella all'interno della cella i -esima. In caso non ve ne sia alcuna, questa viene inizializzata a -1 . Nel caso, invece, in cui sia presente una particella, l'elemento di head è usato come indirizzo di una lista concatenata, chiamata list, che contiene le rimanenti particelle presenti nella cella. Seguendo gli elementi di questa lista, di lunghezza N , si riescono ad individuare tutte le particelle appartenenti alla cella i -esima, fino ad arrivare a -1 , il quale ci dice che non sono presenti particelle aggiuntive (vedi figure 3.12, 3.13).

Indice	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Head	7		9							
List	-1	0	-1	2	1	3	4	6	5	8

Figura 3.12. Immagine esplicativa del funzionamento delle due liste head e list. La prima riga corrisponde all'indice della cella. Prendendo, ad esempio, la seconda cella, questa contiene la particella 10 (presente nell'array head) e, successivamente, tutte le particelle presenti nella lista concatenata.

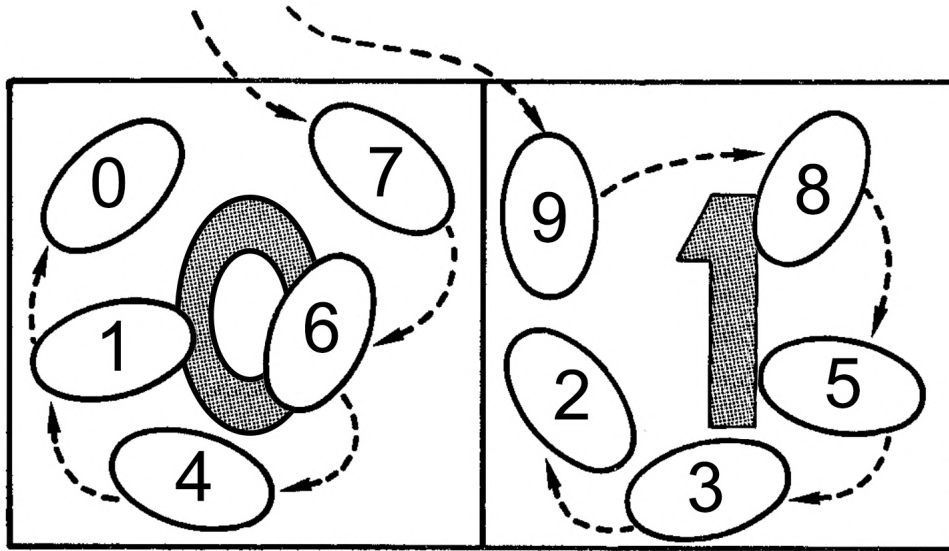


Figura 3.13. Rappresentazione dettagliata delle due celle della figura 3.12. Immagine modificata da [2].

In ogni cella saranno presenti, in media, $N_c = N/M$ particelle e, dato che il numero di celle vicine in 3D sono 27, vengono calcolate $27NN_c$ interazioni. Possiamo scegliere la grandezza delle celle in modo tale da minimizzare il numero di particelle medio in una cella N_c , aumentando così la velocità di esecuzione. In particolare, la grandezza di una cella viene determinata dal tipo di interazione coinvolta. Nel caso di corpi duri, ad esempio, il lato della cella deve assicurare che venga individuata la possibile intersezione fra due particelle, da cui la condizione che il lato deve essere maggiore della diagonale del corpo (vedi paragrafo 3.5.2)

Le liste vengono calcolate all'inizio della simulazione, durante l'inizializzazione del sistema (vedi paragrafo 3.7). Successivamente, ad ogni passo traslazionale viene verificato se la particella cambia cella e, in tal caso, vengono aggiornate le liste. Per fare ciò è stata creata una funzione, chiamata UpdateList, in grado di rimuovere la

particella i dalla lista precedente e metterla nella nuova cella (vedi figura 3.14):

1. cancellazione dalla lista della cella iniziale (figura 3.14 A). Se la particella i è nella lista head, questa viene sostituita con la particella a cui punta. Altrimenti, viene cercata all'interno della lista list e sostituita con la successiva.
2. inserimento nella lista della nuova cella (figura 3.14 B). In questo caso viene spostata la particella che stava in head in list[i] e, al suo posto, inserita la particella i .

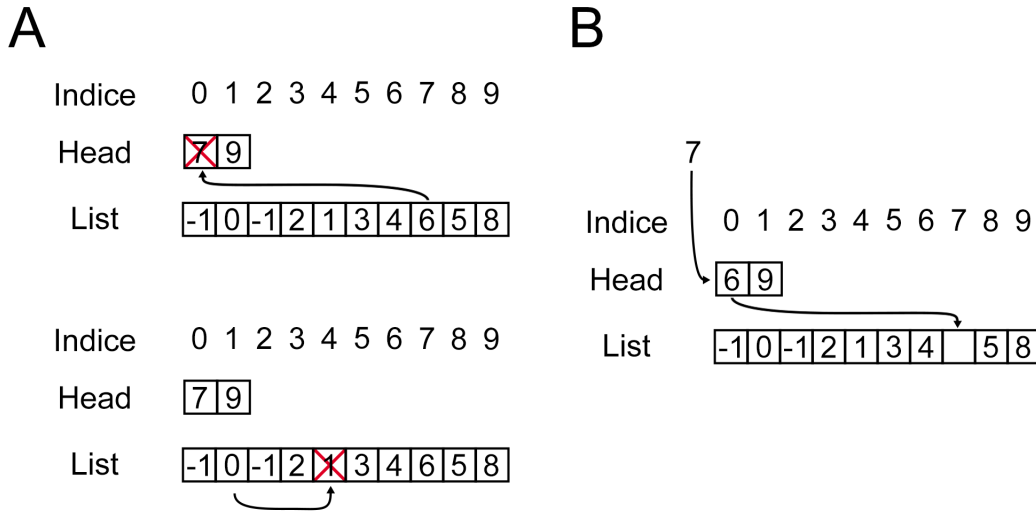


Figura 3.14. Rappresentazione della routine UpdateList per l'aggiornamento delle liste concatenate. A: cancellazione della particella dalla lista. In alto viene specificato il caso in cui la particella sia presente in head, in basso se deve essere cercata in list. B: inserimento della particella all'interno della lista.

3.5.2 Applicazione delle liste: calcolo dell'energia

Nel programma sono state implementate due liste differenti: una per i parallelepipedi a corpo duro mentre l'altra per i siti attrattivi, se presenti. Nel primo caso, il lato delle celle ha una dimensione poco superiore alla diagonale maggiore delle particelle $D = \sqrt{276}\text{nm}$. In questo modo, utilizzando il metodo descritto nel paragrafo 3.4, dovrà essere calcolata l'intersezione con meno parallelepipedi possibili. La dimensione delle celle della seconda lista, invece, sono poco maggiori del diametro di una patch, ovvero $2\delta = 1$, come descritto nella definizione del potenziale (3.2). Se avessimo usato le stesse liste concatenate sia per le particelle che per le patch sarebbe stato necessario calcolare un numero di interazioni molto più grande di quello necessario e il numero N_c per il calcolo dell'energia sarebbe stato molto grande.

Un altro trucco per migliorare significativamente la velocità della simulazione consiste nel salvare l'energia del sistema ad ogni passo, chiamandola U_{tot} . In questo modo, nel caso in cui si faccia una mossa traslazionale o rotazionale, è sufficiente aggiornare l'energia totale calcolando solamente le interazioni della particella scelta:

$U'_{tot} = U_{tot} + u_{new}(\mathbf{r}_i) - u_{old}(\mathbf{r}_i)$. Dato che il nostro potenziale è a corto raggio, questa operazione risulta poco dispendiosa, dovendo calcolare poche interazioni grazie alle liste concatenate [67]. Nel caso, invece, di una mossa di volume si devono costruire nuovamente le liste, sia per le particelle che per le patch, e calcolare l'energia totale del sistema.

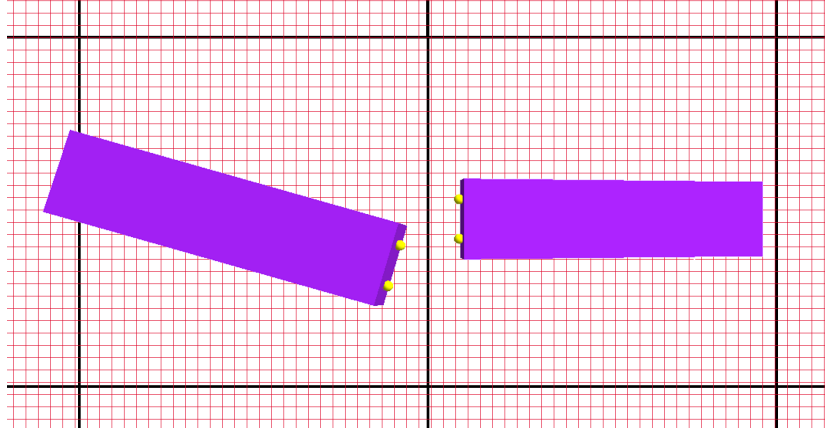


Figura 3.15. Rappresentazione di due particelle e le due liste utilizzate: in nero la lista specifica per i corpi duri mentre in rosso quella per i siti attrattivi. In questo caso sarà necessario controllare solamente l'intersezione fra i parallelepipedi in quanto i siti delle due particelle non si trovano in celle vicine. Questo permette un notevole aumento della velocità di esecuzione del programma. Figure ottenute tramite programma MOLGL.

3.6 Efficienza delle mosse di prova

Una scelta opportuna dei parametri del programma può aumentare, o diminuire, l'efficienza del programma. In particolare, la scelta dei valori massimi di Δ_i , $\Delta\theta$, ΔV e ΔL_i nelle mosse di prova (vedi paragrafo 2.4) comporta un cambiamento della probabilità di accettazione. Ad esempio, prendendo un valore grande di Δ si avrà un'alta probabilità che l'energia potenziale aumenti considerevolmente, come una possibile intersezione tra particelle, e, quindi, un'accettazione bassa, non andando ad esplorare lo spazio delle fasi. Al contrario, diminuendo Δ la probabilità aumenta, utilizzando molto tempo computazionale inutilmente. Il valore della probabilità di accettazione ottimale dipende dal sistema studiato, dalle variabili termodinamiche quali N , V , T e anche dal codice utilizzato [23, 67]. Nel nostro caso, si è optato per stabilire una probabilità di accettazione attorno al 50%. Per fare ciò, è stata sviluppata una routine, chiamata StepChange, in modo da modificare il valore dei parametri Δ_i , $\Delta\theta$, ΔV e ΔL_i in funzione della probabilità di accettazione. Durante la simulazione vengono contati il numero di passi accettati per ogni tipo di mossa possibile e ogni 20000 passi Monte Carlo, ovvero 20000 per N prove, viene calcolata la probabilità di accettazione. Se questa è maggiore del 60%, la variabile considerata viene aumentata del 10%, al contrario se la probabilità è minore del 40% allora la variabile verrà diminuita del 10%. Questa routine, seppur molto utile per aumentare l'efficienza, non può essere utilizzata indiscriminatamente. Infatti, si può notare che questa rende la matrice α asimmetrica ($\alpha(o \rightarrow n) \neq \alpha(n \rightarrow o)$), facendo sì che la

definizione della matrice acc sia errata e, conseguentemente, rompendo la condizione di bilancio dettagliato (2.28). Inoltre, il cambiamento della matrice π non rende più soddisfatta l'equazione agli autovalori (2.26), perdendo anche la condizione di bilancio. Una rottura delle condizioni di bilancio e bilancio dettagliato fanno sì che l'utilizzo di questa routine non mantenga l'equilibrio del sistema una volta raggiunto, ottenendo configurazioni degeneri, come, ad esempio, una scatola di simulazione allungata lungo uno dei tre assi.

3.7 Configurazione iniziale

La configurazione iniziale del sistema dalla quale far partire la simulazione è molto importante. Il primo metodo che può essere considerato è una disposizione casuale delle particelle all'interno della scatola di simulazione, accettando la posizione scelta in caso sia permesso. Ad esempio, nel caso di particelle a corpo duro, deve essere verificata l'assenza di intersezioni con le altre particelle. Questo metodo, pur essendo di facile attuazione in tanti casi, risulta sconveniente o addirittura controproducente in altre situazioni. Innanzitutto, nel caso in cui volessimo avere un sistema ad alta densità, ad esempio a frazioni di volume $\phi \approx 0.7$, il posizionamento di tutte le particelle potrebbe essere dispendioso e necessitare di molti tentativi. Inoltre, alcune fasi potrebbero non essere accessibili o di difficile equilibratura partendo da una condizione iniziale casuale. Un metodo più efficiente consiste nel disporre le particelle in un reticolo cristallino ed espanderlo fino a raggiungere la densità desiderata. Nel nostro caso, è stato scelto un reticolo ortorombico semplice, mediante il quale possiamo raggiungere un grado di pacchettamento (frazione volumica) dell'unità.

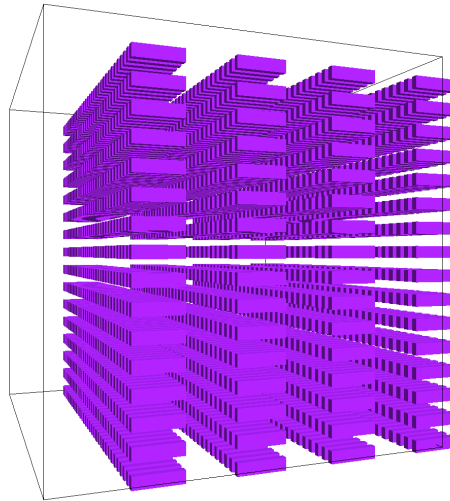


Figura 3.16. Rappresentazione della configurazione iniziale del sistema. Le particelle sono disposte in un reticolo ortorombico. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

Questo metodo, ovvero partire da una configurazione ordinata per ottenerne una con meno ordine (spaziale e orientazionale), risulta vantaggioso in termini di equilibratura del sistema, rendendo più rapido il raggiungimento della distribuzione di equilibrio.

3.7.1 Caso 2 patch

Nel particolare caso di particelle dotate di due patch, per aumentare la velocità di equilibratura dell'energia del sistema le particelle sono state disposte in modo tale da avere i siti di interazione più a contatto possibile, creando piani con normali antiparallele (figura 3.17).

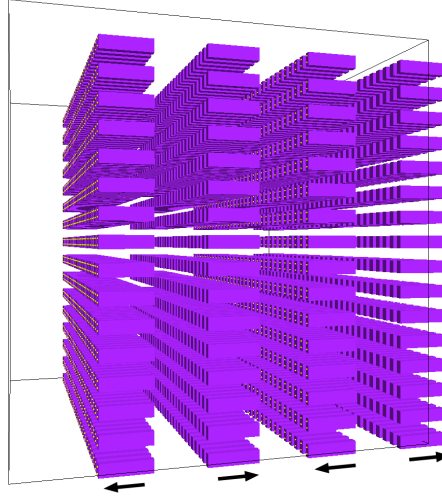


Figura 3.17. Configurazione iniziale nel caso di particelle dotate di due patch. Le frecce indicano la direzione delle particelle. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

3.8 Gas reale e volume escluso

3.8.1 Derivazione dell'espansione del viriale

Ogni sistema di particelle classico si comporta intorno a $\rho = 0$ come un gas perfetto [74]. Possiamo espandere l'equazione di stato in funzione di ρ ottenendo l'espansione del viriale:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n(T) \rho^{n-1} = 1 + B_2(T) \rho + B_3(T) \rho^2 + \dots \quad (3.15)$$

dove $B_n(T)$ sono detti coefficienti del viriale. In questo paragrafo verrà calcolata la pressione di un sistema a basse densità, approssimando l'espansione al secondo ordine in modo da ottenere la formula analitica del primo coefficiente del viriale $B_2(T)$. Consideriamo, quindi, un sistema di particelle interagenti con Hamiltoniana [54]:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.16)$$

dove il primo termine descrive il sistema non interagente mentre il secondo introduce l'interazione fra particelle. La funzione di partizione del sistema può essere scritta come:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)} \quad (3.17)$$

Possiamo definire l'integrale configurazionale $Z_N(V, T)$:

$$Z_N(V, T) = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (3.18)$$

Integrando la $Q_N(V, T)$ sugli impulsi otteniamo:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Z_N(V, T) \quad (3.19)$$

dove $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ è la lunghezza d'onda termica di De Broglie. Dato che per un gas ideale si ha $Z_N(V, T) = V^N$, dalla (3.19) otteniamo:

$$Q_N^{id}(V, T) = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (3.20)$$

Possiamo, quindi, riscrivere la funzione di partizione come:

$$Q_N(V, T) = Q_N^{id}(V, T) Q_N^{exc}(V, T) \quad (3.21)$$

dove $Q_N^{exc}(V, T)$ è la funzione di partizione in eccesso

$$Q_N^{exc}(V, T) = \frac{Z_N(V, T)}{V^N} \quad (3.22)$$

Dato che possiamo scrivere l'energia potenziale come una somma di interazioni di coppia $\sum_{i < j} U(q_i, q_j)$, definiamo la funzione di Mayer:

$$f_{ij} = e^{-\beta U(q_i, q_j)} - 1 \quad (3.23)$$

L'integrale configurazionale, quindi, diventa:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}^N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (3.24)$$

Visto che si sta considerando un sistema a basse densità, si può, quindi, espandere il prodotto fermandoci al secondo ordine [11]

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij} \quad (3.25)$$

e sostituendo in (3.18) otteniamo:

$$Z_N(V, T) = 1 + \int d\mathbf{r}^N \sum_{i < j} f_{ij} \quad (3.26)$$

La somma comprende $N(N - 1)/2$ termini, approssimati a $N^2/2$ per N grandi, e, dato che le particelle sono identiche:

$$Z_N(V, T) = 1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

da cui si ottiene la funzione di partizione per un gas interagente

$$Q_N(V, T) = Q_N^{id}(V, T) \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right] \quad (3.28)$$

Si può calcolare l'energia libera di Helmholtz prendendo il logaritmo della funzione di partizione:

$$F = F^{id} + F^{exc} = F^{id} - \frac{1}{\beta} \ln \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right] \approx F^{id} - \frac{1}{\beta} \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \quad (3.29)$$

dove nell'ultimo passaggio è stato approssimato il logaritmo in quanto il secondo termine, in un'approssimazione di bassa densità, è molto minore del primo termine

il quale descrive le interazioni di coppia. Infine, si può calcolare la pressione differenziando l'energia libera:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} - \frac{1}{2\beta} \frac{N^2}{V^2} \int f_{12} d\mathbf{r} \quad (3.30)$$

Confrontando questa formula con l'espansione del viriale (3.15) si ottiene il primo coefficiente del viriale:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int f_{12} d\mathbf{r} \quad (3.31)$$

Si può vedere che nel caso di potenziale a corpo duro $B_2(T)$ è legato al volume escluso. In particolare, prendendo la definizione (2.9) e confrontandola con la definizione di $B_2(T)$, si può notare che esso consiste nella metà del volume escluso. Inoltre, sostituendo $B_2(T)$ nella (3.30) e rigirando l'equazione, possiamo scrivere:

$$\frac{PV}{1 + B_2(T) \frac{N}{V}} = \frac{N}{\beta} \quad (3.32)$$

da cui, espandendo, si ottiene

$$PV \left(1 - B_2(T) \frac{N}{V} \right) = \frac{N}{\beta} \quad (3.33)$$

3.8.2 Descrizione programma

È stato sviluppato un programma in C++ il quale, utilizzando il metodo Monte Carlo Hit and Miss (vedi 2.1.1), permette di calcolare il volume escluso e, di conseguenza, ottenere il primo coefficiente del viriale $B_2(T)$ secondo l'equazione (3.31). Una prima particella viene collocata al centro del box di simulazione mentre una seconda viene generata ripetutamente con la posizione del centro di massa e orientazione casuali in una scatola di volume V . Durante questa procedura, viene determinato se le due particelle intersechino o meno utilizzando la procedura descritta nel paragrafo 3.4. Nel caso in cui vi sia intersezione fra le particelle si ha $f_{12} = -1$, come nel caso di sfere dure (vedi equazione (2.10)), e viene, quindi, calcolato il volume escluso come:

$$Volume\ escluso = -\frac{V}{L} \sum_i f_{12} \quad (3.34)$$

dove L è il numero di volte che abbiamo generato la seconda particella e V il volume totale della scatola. Infine, dividendo per 2 questo valore otteniamo il primo coefficiente del viriale $B_2(T)$. Questo permetterà di fare un fit dell'equazione di stato di particelle senza siti attrattivi a bassa densità, ottenuta tramite simulazioni MC NPT.

3.9 Patch con specificità di legame

Il programma sviluppato per svolgere le simulazioni negli ensemble NVT e NPT è stato generalizzato per diversi tipi di patch. In particolare, è possibile simulare, utilizzando i parametri appropriati, particelle dotate di sticky-ends con specificità di legame (vedi paragrafo 1.2). Ad esempio, può essere riprodotto uno dei modelli di DNA tiles utilizzato nell'articolo di Ke *et al.* per la formazione di nanotubi [32]. Il risultato è mostrato nella figura 3.18.

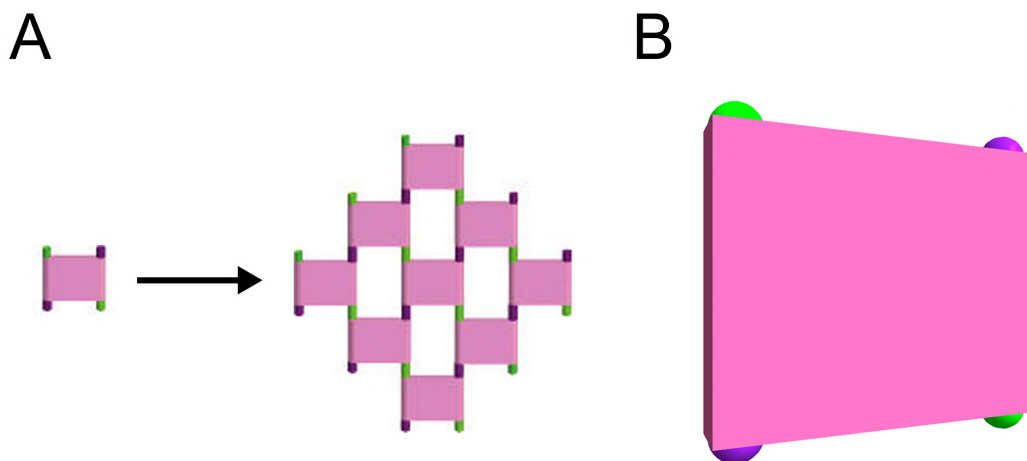


Figura 3.18. Confronto fra il modello di Ke *et al.* (A) e le particelle riprodotte dal programma (B). Immagine A modificata da [32], immagine B ottenuta tramite programma MOLGL.

Capitolo 4

Teoria

4.1 Cristalli liquidi e fasi

I cristalli liquidi (LC) sono una classe di fluidi anisotropi soggetti ad un ordinamento parziale, fra una struttura cristallina e un liquido isotropo [18]. La loro scoperta viene solitamente attribuita al botanico Friederich Reinitzer il quale, nel 1888, osservò che alcuni derivati dal colesterolo presentavano due punti di fusione. Infatti, questi composti diventavano prima dei liquidi torbidi e successivamente, scaldandoli ulteriormente, limpidi. Reinitzer capì che i campioni in suo possesso avevano delle caratteristiche diverse rispetto agli stati della materia allora conosciuti. Per caratterizzarli meglio, Reinitzer mandò i composti al fisico Otto Lehmann, specialista della microscopia in luce polarizzata, il quale, l'anno successivo, coniò il termine "flüssiger kristall" (cristallo liquido) [18].

I componenti all'interno di un cristallo sono ordinati: i centri di massa sono collocati in reticoli periodici, creando i picchi di Bragg nella diffrazione a raggi X. Al contrario, in un liquido data la posizione di una particella non si è in grado di esprimere la probabilità di trovarne un'altra a una distanza \mathbf{r} se non mediante la densità media $\bar{\rho}$ [14]. Nei liquidi, quindi, è possibile stabilire una lunghezza ξ oltre la quale si perde la correlazione fra due particelle. Questo fa sì che nella diffrazione a raggi X si abbia un picco diffuso con larghezza tipica ξ^{-1} . I cristalli liquidi sono una mesofase nella quale si ha un ordine simil liquido in almeno una direzione spaziale e nella quale è presente un certo grado di anisotropia orientazionale. In base alle differenti caratteristiche si possono distinguere diverse fasi.

Fase isotropa I

Nella fase isotropa il sistema si comporta come un liquido. Infatti, non si ha nessun tipo di ordinamento né spaziale né orientazionale. Questa fase è quella che presenta la simmetria più alta in quanto tutte le direzioni sono equivalenti [64]. Il sistema presenterà, quindi, solamente una correlazione a corto raggio a causa delle interazioni presenti, ad esempio date dal volume escluso.

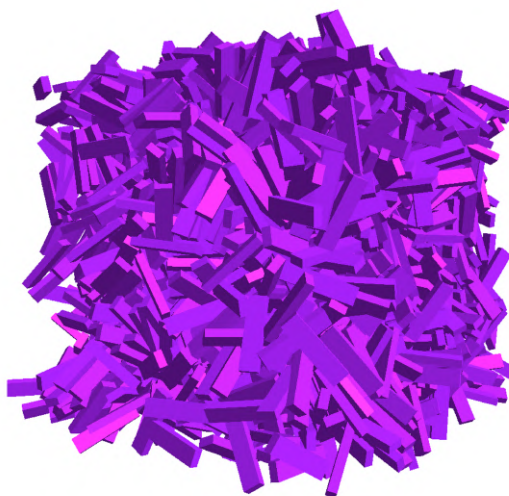


Figura 4.1. Rappresentazione della fase isotropa. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

Fase nematica N

La fase nematica è una delle mesofasi con meno ordine e più simmetria [18]. Le particelle tendono ad essere orientate, in media, lungo un asse chiamato direttore \hat{n} . A meno di forze esterne, la direzione dell'asse nematico è arbitraria nello spazio. Inoltre, in assenza di polarità, non è presente alcuna differenza fra \hat{n} e $-\hat{n}$. I centri di massa delle molecole non presentano un ordine a lungo raggio e, di conseguenza, il pattern di diffrazione è simile a quello di un liquido, con una leggera anisotropia fra le direzioni parallela e perpendicolare all'asse nematico ($\xi_{\parallel} \neq \xi_{\perp}$). La fase nematica è caratteristica delle particelle prive di chiralità, ovvero che possono essere sovrapposte alla propria immagine speculare.

Fase colesterica o nematica chirale N*

Nel caso in cui le particelle siano chirali, il sistema può presentare una fase colesterica. Analogamente alla fase nematica, i centri di massa delle particelle non presentano un ordine a lungo raggio mentre le orientazioni sono localmente ordinate lungo una direttrice \hat{n} . Tuttavia, la direzione di \hat{n} non è fissa nello spazio ma varia creando un'elica di passo p . È possibile scomporre il sistema in piani perpendicolari all'asse dell'elica sui quali le particelle possono essere considerate nella fase nematica, ovvero con una direzione privilegiata. La fase nematica, quindi, può essere vista come una fase colesterica la cui elica ha passo infinito.

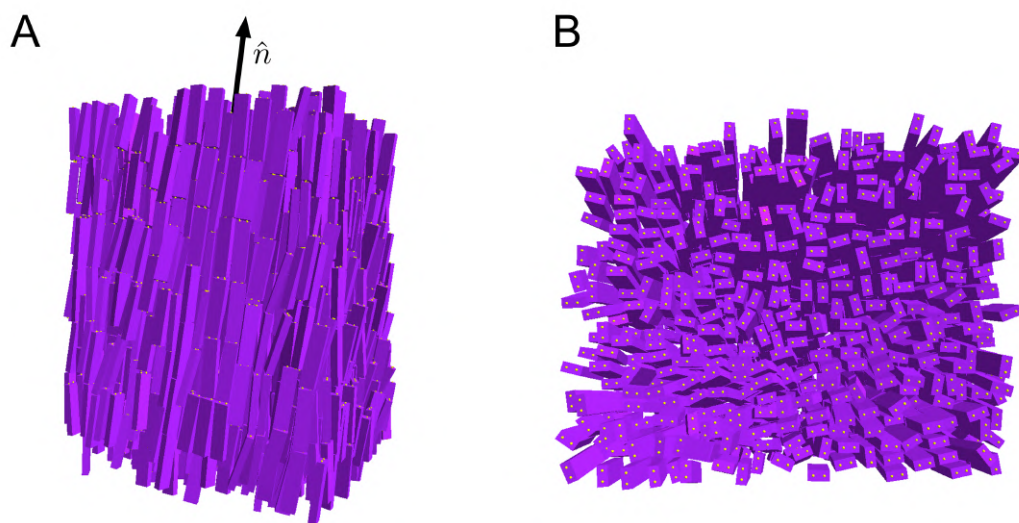


Figura 4.2. Rappresentazione della fase nematica. A: rappresentazione laterale, si può notare che le particelle sono orientate, in media, lungo l'asse nematico \hat{n} . B: visione dall'alto, il sistema non presenta alcun ordinamento spaziale. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

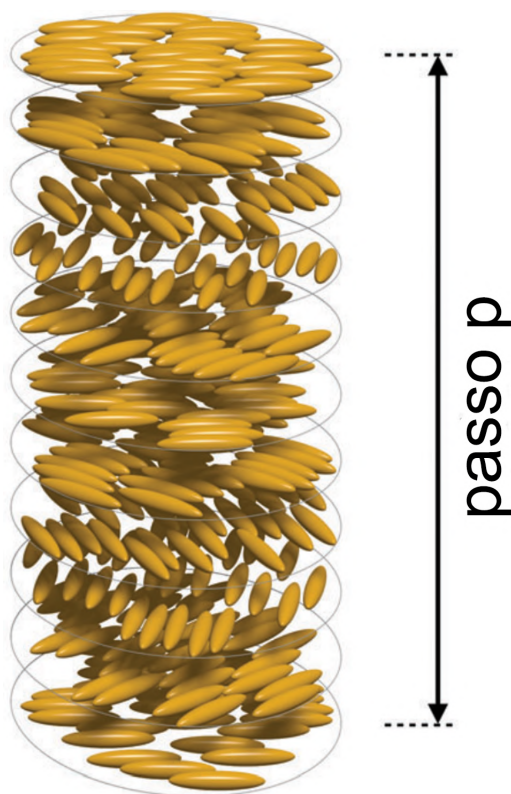


Figura 4.3. Rappresentazione della fase colesterica. In questo caso si può vedere che l'asse nematico \hat{n} cambia direzione seguendo un'elica di passo p . Immagine modificata da [20].

Fase smettica Sm

La fase smettica è caratterizzata dalla formazione di piani sui quali le particelle si dispongono. È presente, come nel caso della fase nematica, una direzione privilegiata la quale può essere perpendicolare ai piani, come nel caso della Sm A, oppure formare un angolo θ rispetto alla normale, come nel caso di Sm C. All'interno di un piano non vi è alcun ordinamento spaziale, ovvero ogni strato si comporta come un liquido bidimensionale [14].

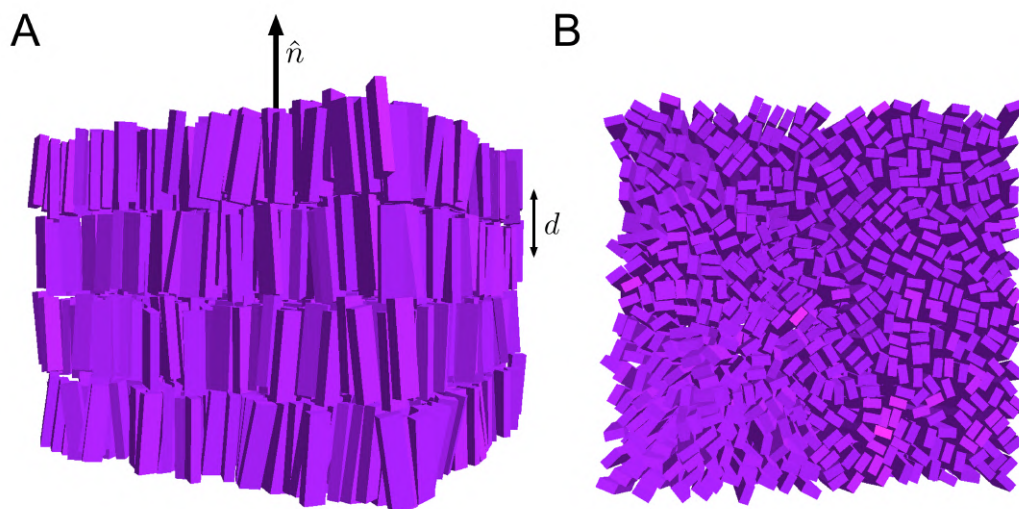


Figura 4.4. Rappresentazione della fase smettica. A: rappresentazione laterale. Le particelle, oltre a ordinarsi lungo l'asse \hat{n} , formano dei piani distanziati d fra loro. B: visione dall'alto. Come nel caso della fase N, non è presente ordinamento spaziale all'interno dei piani. Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

Fase colonnare Col

La caratteristica fondamentale della fase colonnare è la rottura dell'invarianza traslazionale lungo due direzioni. Infatti, il sistema si può vedere come un insieme di colonne le quali formano un reticolo cristallino bidimensionale sul piano perpendicolare all'asse direttore. Lungo l'asse \hat{n} le particelle non presentano ordine traslazionale a lungo raggio, permettendo alle colonne di comportarsi come un fluido.

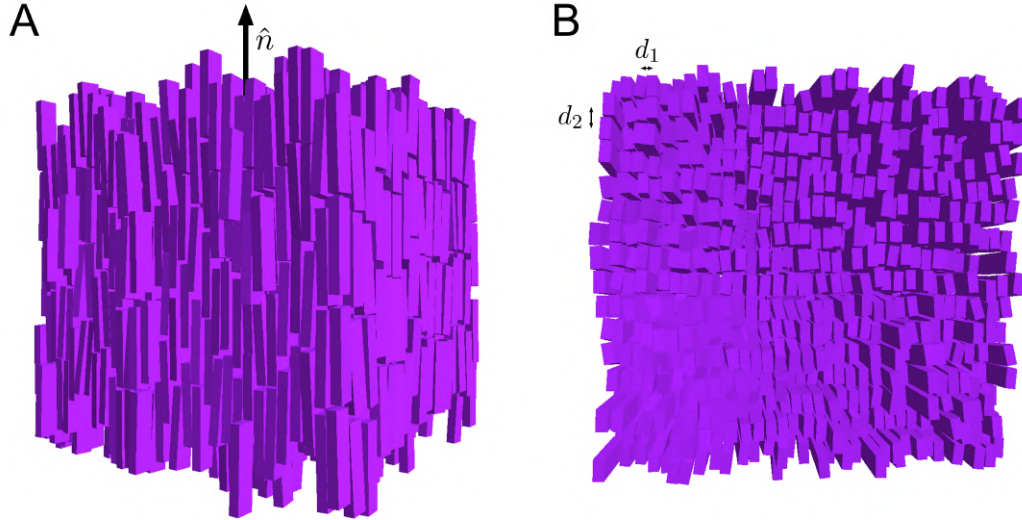


Figura 4.5. Rappresentazione della fase colonnare. A: rappresentazione laterale. Le particelle si dispongono lungo l'asse nematico formando colonne le quali possono scorrere fra loro. B: dall'alto si può notare la formazione di un reticolo cristallino bidimensionale. In questo caso, si viene a formare un reticolo ortorombico di distanze reticolari d_1 e d_2 . Immagine ottenuta tramite programma MOLGL.

4.2 Parametro d'ordine nematico

Per distinguere la fase nematica da quella isotropa abbiamo bisogno di un parametro che descriva l'ordinamento orientazionale ma non quello spaziale [64]. È possibile, quindi, definire un parametro d'ordine, chiamato nematico, il quale descrive l'orientazione media delle particelle. Per fare ciò, è necessario diagonalizzare il tensore del secondo ordine

$$Q^{\lambda\lambda} = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(3\hat{\lambda}_i \cdot \hat{\lambda}_i - \mathbf{I} \right) \right\rangle \quad (4.1)$$

dove i indica una particella generica, $\hat{\lambda} = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ sono i versori di orientazione delle particelle (analoghi a $\mathbf{u}_0, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ definiti nel paragrafo 2.4.2) e \mathbf{I} è il tensore unitario di secondo ordine [13]. La diagonalizzabilità del tensore è dovuta al fatto che risulta simmetrico per definizione. Inoltre, il tensore ha la caratteristica di essere a traccia nulla. Successivamente, si calcolano i tre autovalori ($S_{2,W}, S_{2,T}$ e $S_{2,L}$) e i corrispettivi autovettori (\hat{m}, \hat{p} e \hat{n}). Gli autovalori corrispondono ai parametri d'ordine associati agli assi delle particelle. Nel caso in cui esista un'asse di allineamento, questo è identificato dall'autovettore associato all'autovalore più grande. Il parametro d'ordine nematico relativo all'asse principale, denominato anche Q_{00}^2 , vale zero in assenza di ordinamento orientazionale, ad esempio nella fase isotropa, mentre raggiunge l'unità in una fase uniassiale o biassiale [1].

4.3 Parametro d'ordine biassiale

I tre tensori $Q^{\lambda\lambda}$ dell'equazione (4.1) possono essere utilizzati per ottenere un ulteriore parametro d'ordine che indica la presenza di biassialità nel sistema. Questo parametro, che chiamiamo equivalentemente $B_{2,L}$ o Q_{22}^2 , quantifica l'allineamento dei versori perpendicolari all'asse nematico. Prendendo, ad esempio, come autovalore maggiore $S_{2,L}$, il parametro d'ordine biassiale risulta:

$$B_{2,L} = Q_{22}^2 = \frac{1}{3} (\hat{m} \cdot Q^{xx} \cdot \hat{m} + \hat{p} \cdot Q^{yy} \cdot \hat{p} - \hat{m} \cdot Q^{yy} \cdot \hat{m} - \hat{p} \cdot Q^{xx} \cdot \hat{p}) \quad (4.2)$$

Il parametro Q_{22}^2 risulta, quindi, zero nel caso in cui il sistema risulti isotropo o uniassiale mentre 1 nel caso in cui vi sia una perfetta biassialità [13].

4.4 Parametro d'ordine smettico

Per distinguere la fase smettica possiamo definire un parametro d'ordine, chiamato smettico, il quale consiste nella trasformata di Fourier della densità lungo l'asse nematico, indicato arbitrariamente con l'asse z [50]. Nel caso della fase smettica si ha:

$$\rho(z) = \rho \left(1 + \Lambda_{Sm} \cos \left(\frac{2\pi z}{d} + \delta \right) \right) \quad (4.3)$$

dove ρ è la densità del sistema, Λ_{Sm} è il parametro d'ordine che quantifica quanto risulta smettica la configurazione, d è la distanza fra i piani e δ la fase. Per ottenere, quindi, il parametro d'ordine smettico è necessario fare un fit rispetto all'equazione (4.3) utilizzando come parametri Λ_{Sm} , d e δ .

4.5 Parametro d'ordine colonnare

Nel caso della fase colonnare è necessario definire un parametro d'ordine in grado di dare informazioni sulle posizioni relative delle particelle nel piano perpendicolare al direttore nematico [12]:

$$\psi_n = \frac{1}{N_j} \sum_k^{N_j} e^{in\theta_{jk}} \quad (4.4)$$

dove N_j è il numero di primi vicini della particella k , θ_{jk} è l'angolo formato dal vettore \vec{r}_{ij} che connette j e k e un asse di riferimento, mentre $n = 4, 6$ definisce se la simmetria è quadrata o esagonale. Il parametro risulta, quindi, unitario se si è in presenza di un ordine cristallino, nullo altrimenti.

4.6 Funzione di distribuzione a coppie

Per studiare la correlazione spaziale in una fase cristallina è necessario definire un'altra quantità: la funzione di distribuzione a coppie $g(\mathbf{r})$. Questa è definita come:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle \quad (4.5)$$

dove ρ è la densità del sistema, N il numero di particelle, \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j le posizioni delle particelle i e j e $\delta(\mathbf{x})$ è la funzione delta di Dirac [16, 46]. La funzione di distribuzione a coppie corrisponde al rapporto fra la densità a due particelle, ovvero la probabilità di trovare una particella in \mathbf{r}_1 data la presenza di un'altra in \mathbf{r}_2 , e la densità media del sistema al quadrato:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r})}{\rho^2} \quad (4.6)$$

dove

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{Z} \int e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.7)$$

A causa delle condizioni periodiche al bordo adottate e la convenzione dell'immagine minima (vedi paragrafo 3.3), la distanza massima fra due particelle è $\frac{L}{2}$, dove L è il lato della scatola di simulazione [2]. Tuttavia, esistono diversi metodi per dedurre la $g(\mathbf{r})$ dal comportamento a corto raggio del sistema i quali non verranno discussi in questa trattazione [2]. Dato che la grandezza della scatola è sufficientemente grande, i grafici mostrati saranno limitati al quadrato di lato $\frac{L}{2\sqrt{2}}$ inscritto nella circonferenza (vedi immagine 4.6).

Definendo l'asse nematico come l'asse z del sistema di riferimento, vengono calcolate $g(x, y, 0)$ e $g(0, y, z)$ le quali sono, rispettivamente, le correlazioni su un piano perpendicolare all'asse nematico e su un piano che lo contiene [46]. Per fare ciò è stato sviluppato un programma utilizzando il linguaggio Python in grado di calcolare gli istogrammi bidimensionali $g(x, y, 0)$ e $g(0, y, z)$ e restituire le relative mappe di calore. Vengono mostrate le funzioni di correlazioni a coppie caratteristiche delle fasi riscontrate durante lo studio del sistema descritto nel capitolo 3.

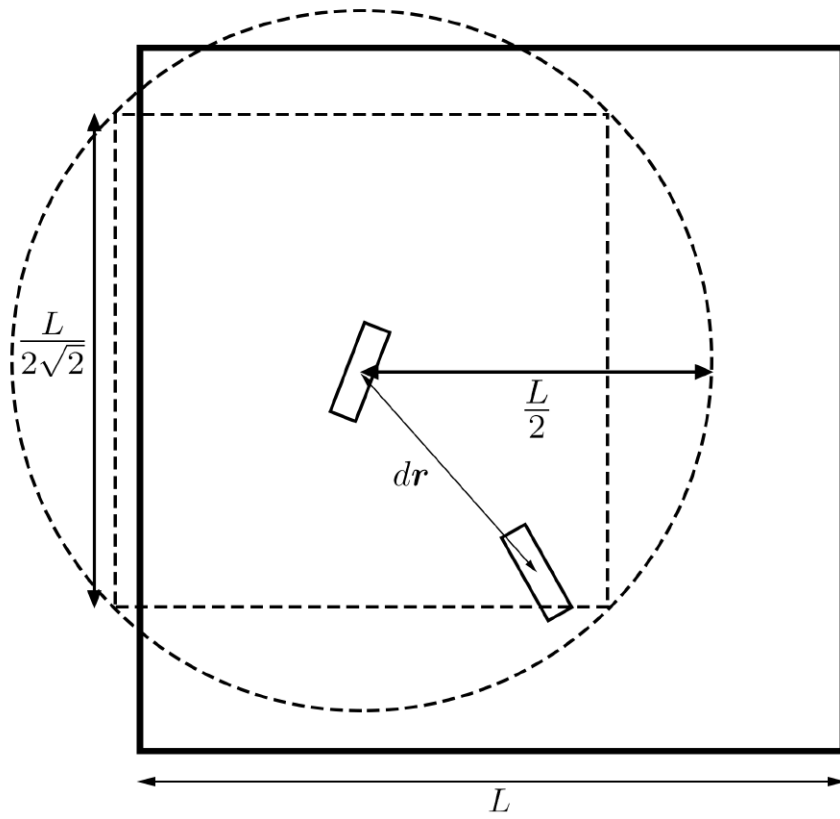


Figura 4.6. Rappresentazione in 2D del limite imposto nel calcolo della $g(\mathbf{r})$. Data la scatola di lato L , la distanza massima $d(\mathbf{r})$ fra due particelle risulta, a causa delle PBC, $L/2$ (cerchio tratteggiato). Le immagini utilizzate in questa trattazione sono limitate al quadrato tratteggiato di lato $L/(2\sqrt{2})$ inscritto nella circonferenza.

Fase isotropa

La fase isotropa, per definizione, non presenta correlazioni spaziali. Come è possibile notare nella figura 4.7, le particelle risultano scorrelate a lungo raggio sia sul piano xy sia su yz . In questa fase, infatti, la definizione di asse nematico perde il suo significato, non essendoci una direzione privilegiata del sistema. È possibile notare una correlazione a corto raggio dovuta all'interazione di volume escluso. Il sistema, quindi, si comporta a tutti gli effetti come un liquido.

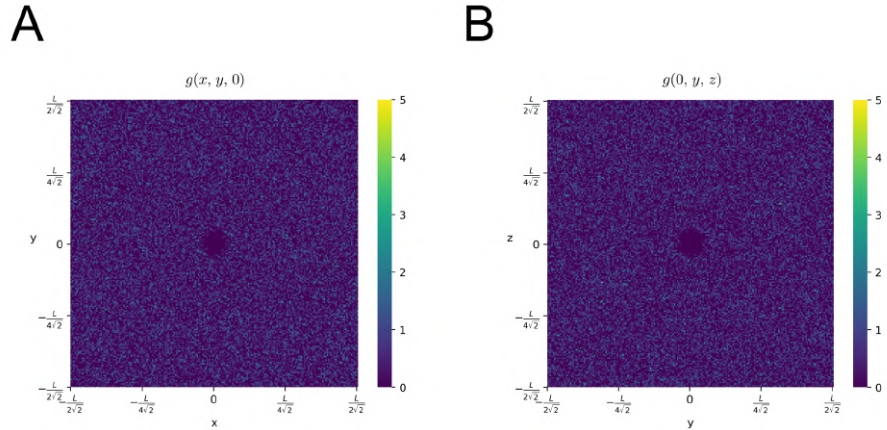


Figura 4.7. Funzione di distribuzione a coppie nel caso isotropo. A: $g(x, y, 0)$, B: $g(0, y, z)$

Fase nematica

Nella fase nematica il sistema si comporta, perpendicolarmente all'asse nematico \hat{n} , come un liquido (figura 4.8 A). Invece, parallelamente all'asse nematico le particelle presentano una probabilità maggiore di trovarne un'altra lungo z (figura 4.8 B).

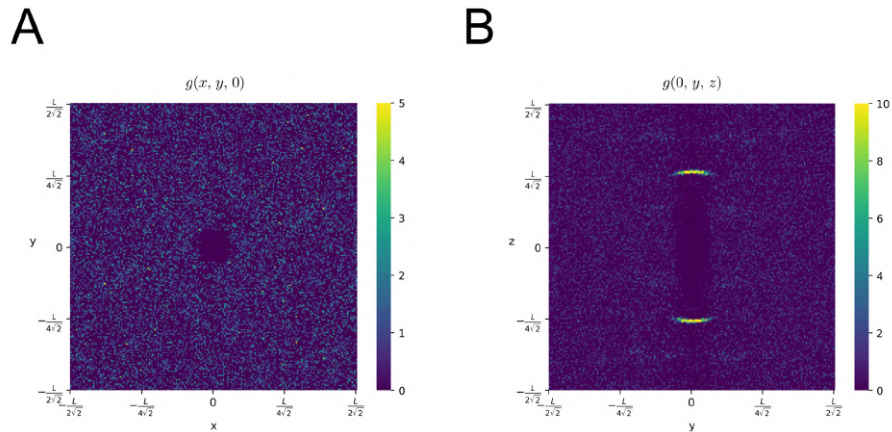


Figura 4.8. Funzione di distribuzione a coppie nel caso nematico. A: $g(x, y, 0)$, B: $g(0, y, z)$

Fase smettica

Nella fase smettica il sistema non presenta correlazioni sul piano perpendicolare all'asse nematico, avendo un comportamento simil liquido su ogni strato. La densità a coppie su yz , invece, mostra la correlazione caratteristica di questa fase. Infatti, si può notare nella figura 4.9 B che le particelle si dispongono su piani, in questo caso perpendicolari all'asse \hat{n} .

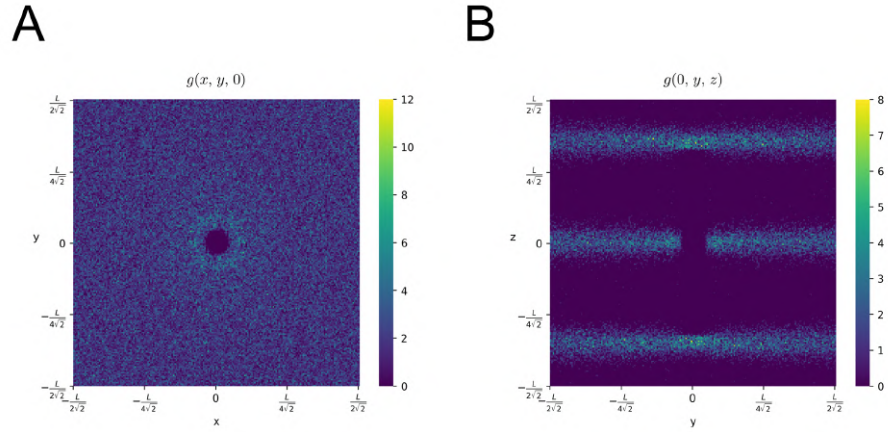


Figura 4.9. Funzione di distribuzione a coppie nel caso smettico. A: $g(x, y, 0)$, B: $g(0, y, z)$

Fase colonnare

La fase colonnare forma, come si può notare facilmente nella figura 4.10 A, un reticolo cristallino perpendicolarmente all'asse nematico. In questo caso il reticolo ha forma rettangolare, tuttavia la forma dipende dalle caratteristiche fisiche del sistema e delle particelle in esame. Infatti, nel caso di cilindri duri, ad esempio, è possibile ottenere sia un reticolo rettangolare sia esagonale, dipendentemente dalla concentrazione del sistema. In figura 4.10 B, inoltre, è possibile notare come il sistema formi delle colonne, scorrelate fra loro, parallelamente a \hat{n} .

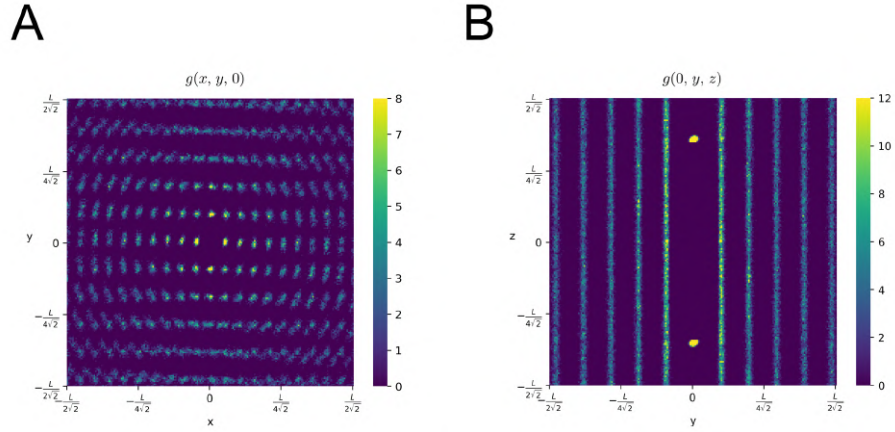


Figura 4.10. Funzione di distribuzione a coppie nel caso smettico. A: $g(x, y, 0)$, B: $g(0, y, z)$

4.7 Teoria delle transizioni di fase

4.7.1 Transizione isotropo-nematica

La teoria di Onsager sui cristalli liquidi nematici [47] afferma che l'energia libera di Helmholtz f di un sistema di N particelle in un volume V , ovvero con densità ρ , è la somma dell'entropia orientazionale delle particelle e il contributo dato dal volume escluso, il quale può essere sviluppato come serie del viriale al secondo ordine [66]. Estendendo la serie oltre il secondo termine si ottiene [12]:

$$f = \frac{\beta F}{N} = \ln(\Lambda^3 \rho) - 1 + \sigma[f(\mathbf{\Omega})] + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n-1} B_n \rho^{n-1} \quad (4.8)$$

Questa equazione consta di tre termini: $\ln(\Lambda^3 \rho) - 1$ corrisponde al contributo di un gas ideale, il secondo $\sigma[f(\mathbf{\Omega})]$ è l'entropia orientazionale (negativa) mentre il terzo tiene conto delle interazioni di volume escluso e può essere espresso tramite l'espansione del viriale. La funzione $f(\mathbf{\Omega})$ è la distribuzione angolare delle particelle e può essere messo in relazione con il parametro d'ordine nematico:

$$S = \int f(\mathbf{\Omega}) P_2(\cos \theta) d\mathbf{\Omega} \quad (4.9)$$

dove θ è l'angolo fra l'asse nematico e la direzione della particella, $d\mathbf{\Omega} = \sin \theta d\theta d\phi$ e $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ è il polinomio di Legendre di ordine 2 in $\cos \theta$.

Particelle uniassiali

La funzione di prova $f(\mathbf{\Omega})$ scelta da Onsager per particelle uniassiali è:

$$f(\mathbf{\Omega}) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \theta)}{4\pi \sinh \alpha} \quad (4.10)$$

dove α è un parametro libero che descrive l'ordinamento nematico. Questo parametro, che vale 0 nel caso isotropo e infinito nel caso di perfetto allineamento, è correlato al parametro d'ordine nematico come:

$$S = 1 + \frac{3}{\alpha^2} - \frac{3}{\alpha \tanh \alpha} \quad (4.11)$$

La funzione di prova può essere usata per calcolare il secondo termine:

$$\sigma[f(\mathbf{\Omega})] = \int f(\mathbf{\Omega}) \ln[4\pi f(\mathbf{\Omega})] d\mathbf{\Omega} = \ln\left(\frac{\alpha}{\tanh \alpha}\right) + \frac{\tan^{-1}(\sinh \alpha)}{\sinh \alpha} - 1 \quad (4.12)$$

I coefficienti del viriale B_n possono essere calcolati come:

$$B_n = \frac{1-n}{n! V} \int \cdots \int f(\mathbf{\Omega}_1) \cdots f(\mathbf{\Omega}_n) V_n d\mathbf{\Omega}_1 \cdots d\mathbf{\Omega}_n d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (4.13)$$

dove \mathbf{r}_i e $\mathbf{\Omega}_i$ sono la posizione e l'orientazione della particella i e V_n è dato da

$$V_n = \sum_{S_n} \prod_{i < j}^n f_{ij} \quad (4.14)$$

con f_{ij} funzione di Mayer definita nel paragrafo 3.8. I coefficienti del viriale ad α fissato possono essere calcolati con il metodo Monte Carlo, come nel caso di B_2 (vedi paragrafo 3.8). Minimizzando l'equazione (4.8) rispetto ad α con ρ fissato si ottiene l'energia libera in funzione di ρ dalla quale otteniamo la pressione P e il potenziale chimico μ :

$$\beta P = \rho + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \rho^n \quad (4.15)$$

$$\beta\mu = \ln(\Lambda^3\rho) + \sigma[f(\mathbf{\Omega})] + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n}{n-1} B_n \rho^{n-1} \quad (4.16)$$

La coesistenza fra la fase I e N si ottiene eguagliando la pressione e il potenziale chimico nelle due fasi:

$$\begin{aligned} P(\rho_I) &= P(\rho_N) \\ \mu(\rho_I) &= \mu(\rho_N) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Mostriamo brevemente i risultati di Onsager [47]. Definiamo la concentrazione del sistema $c = N/V$ e

$$\sigma(f) = \langle \ln(4\pi f) \rangle_a \quad (4.18)$$

$$\rho(f) = \frac{4}{\pi} \langle \sin \phi \rangle_a \quad (4.19)$$

dove a è la direzione dell'asse delle particelle [66]. Nella fase isotropa si ha

$$f(\mathbf{\Omega}) = f_0 = \frac{1}{4\pi} \quad (4.20)$$

ottenendo $\sigma(f_0) = 0$ e $\rho(f_0) = 1$. La pressione e il potenziale chimico nella fase isotropa risulta, quindi, data da

$$\beta P = c_I + bc_I^2 \quad (4.21)$$

$$\beta\mu = \beta\mu^0 + \log c_I + 2bc_I \quad (4.22)$$

Nel caso della fase nematica, invece, si ottengono i seguenti risultati:

$$\beta P = c_N + bc_N^2 \rho \quad (4.23)$$

$$\beta\mu = \beta\mu^0 + \log c_N + \sigma + 2bc_N \quad (4.24)$$

Eguagliando le espressioni delle fasi isotropa e nematica, utilizzando l'equazione (4.17), si ottiene

$$c_I + bc_I^2 = c_N + bc_N^2 \rho \quad (4.25)$$

$$\log c_I + 2bc_I = \log c_N + \sigma + 2bc_N \rho \quad (4.26)$$

Risolvendo numericamente il sistema di equazioni si ottengono le soluzioni per la coesistenza delle due fasi:

$$\begin{aligned} \alpha &= 18.584 & bc_I &= 3.3399 \\ \rho &= 0.49740 & bc_N &= 4.4858 \\ \sigma &= 1.9223 & \rho bc_N &= 2.2313 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Particelle biassiali

Nel caso di un sistema di particelle biassiali l'orientazione viene descritta dai tre angoli di Eulero θ , ϕ e γ [12]. La funzione di prova di Onsager, quindi, diventa:

$$f(\mathbf{\Omega}) = \frac{\cosh(\alpha \cos \theta) \cosh(\beta \sin \theta \cos \gamma)}{C} \quad (4.28)$$

dove β è un ulteriore parametro libero che descrive l'ordinamento del sistema e C è il parametro di normalizzazione definito da $\int f(\mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega} = 1$. I procedimenti successivi sono analoghi al caso uniassiale, con l'aggiunta di una minimizzazione rispetto a β dell'equazione (4.8).

4.7.2 Transizione nematico-smettica e nematico-colonnare

Le fasi ordinate spazialmente, come Sm e Col, possono essere spiegate in base ad effetti di impacchettamento dovuti alle repulsioni a corto raggio, ovvero dovuti al volume escluso delle particelle. Possiamo utilizzare l'analisi della biforcazione [44] per calcolare la densità alla quale la fase N risulta instabile rispetto a Sm o Col. Possiamo calcolare σ come:

$$\sigma = \int \rho(\mathbf{r}) \ln[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.29)$$

dove \mathbf{r} è la posizione della particella. I coefficienti del viriale possono essere calcolati come:

$$B_n = \frac{1-n}{n! V} \int \cdots \int \rho(\mathbf{r}_1) \cdots \rho(\mathbf{r}_n) V_n d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (4.30)$$

Possiamo definire la densità $\rho(r)$ come

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(1 + \epsilon \xi(\mathbf{r})) \quad (4.31)$$

dove ρ è la densità media del sistema e ϵ è una costante piccola. La funzione $\xi(\mathbf{r})$ per la fase smettica vale

$$\xi(\mathbf{r}) = \cos(kz + \delta) \quad (4.32)$$

dove $k = 2\pi/d$ e d la distanza fra i piani e δ è una fase. Nel caso della fase colonnare si ha

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{\cos(k_x x + \delta_x) + \cos(k_y y + \delta_y)}{2} \quad (4.33)$$

dove $k_x = 2\pi/d_x$ e $k_y = 2\pi/d_y$, d_x e d_y sono le distanze fra le colonne nel reticolo ortorombico bidimensionale. Inserendo $\rho(\mathbf{r})$ nell'equazione (4.29) e sostituendo nella (4.8) si ottiene un'espansione in ϵ dell'energia libera:

$$f = f_0 + \epsilon f_1 + \epsilon^2 f_2 \quad (4.34)$$

Il termine f_0 corrisponde all'energia libera del caso nematico mentre f_1 risulta nullo. Il termine f_2 è dato da:

$$f_2 = \frac{\rho}{2} \int \xi(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} B'_n \quad (4.35)$$

dove B'_n è correlato ai coefficienti del viriale

$$B_n = \frac{1-n}{n! V} \int \cdots \int \xi V_n d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (4.36)$$

e

$$\zeta = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \xi(\mathbf{r}_i) \xi(\mathbf{r}_j) \quad (4.37)$$

La densità per la quale $f_2 = 0$ corrisponde al punto nel quale la fase che possiede ordinamento spaziale, ovvero Sm o Col, diventa stabile rispetto alla fase N, spazialmente disordinata.

Nella figura 4.11 A viene riportato il diagramma di fase teorico per un sistema di parallelepipedi duri di lunghezza $L = 9$ al variare degli altri due assi W e T [12]. Questo sistema verrà descritto più dettagliatamente nel paragrafo 4.8. Nella figura 4.11 B, invece, viene mostrata la differenza nella transizione I-N nel caso in cui le particelle vengano trattate come uniassiali oppure biassiali.

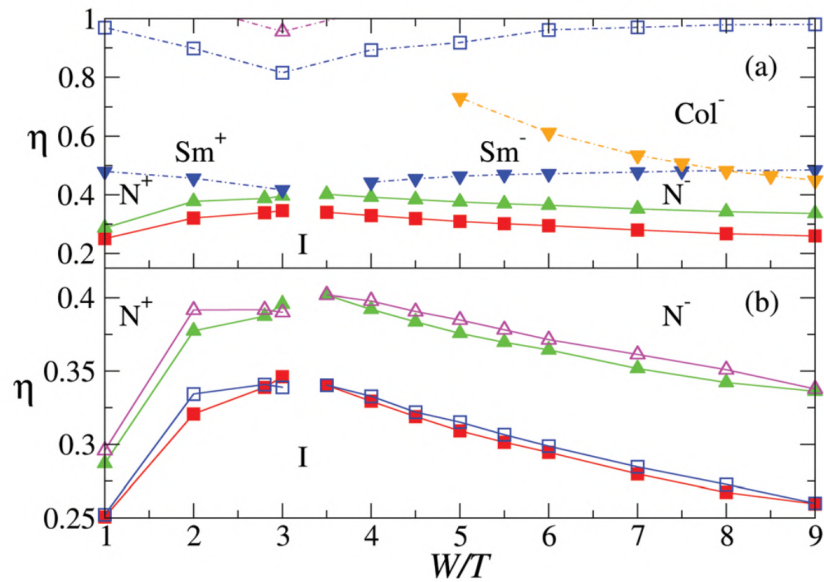


Figura 4.11. A: diagramma di fase teorico per un sistema di parallelepipedi duri di lunghezza $L = 9$. I quadrati rossi e i triangoli verdi descrivono la transizione I-N, i triangoli girati blu e arancioni descrivono le transizioni N-Sm e N-Col mentre i quadrati vuoti blu e i triangoli vuoti rosa descrivono la transizione da nematico uniassiale a biassiale. B: Comparazione fra i risultati teorici nella transizione I-N nel caso in cui la teoria consideri le particelle biassiali (punti pieni) oppure biassiali (punti vuoti). Immagine modificata da [12].

4.7.3 Sistemi dotati di legami reversibili

I modelli considerati in questa discussione possono presentare dei siti attrattivi (vedi capitolo 3). Esistono diverse teorie che tengono conto degli effetti dovuti ai legami fra

particelle. Dalla teoria di Wertheim si può ottenere un'espressione dell'energia libera per un fluido in grado di formare legami [72]. Questa teoria può ammettere fenomeni di branching, tuttavia questa trattazione sarà limitata a colloidi bifunzionali, ovvero particelle che possono solamente creare catene polimeriche. Consideriamo, quindi, un sistema di N particelle dure dotate di M siti attrattivi direzionali [30]. In particolare, il sistema il esame rispetta tre condizioni di incompatibilità sterica:

1. nessun sito di interazione può partecipare a più legami;
2. nessun sito può essere legato a più di un sito di un'altra particella;
3. nessuna coppia di particelle può avere doppi legami.

La terza di queste condizioni, rappresentate in figura 4.12, può essere rilassata.

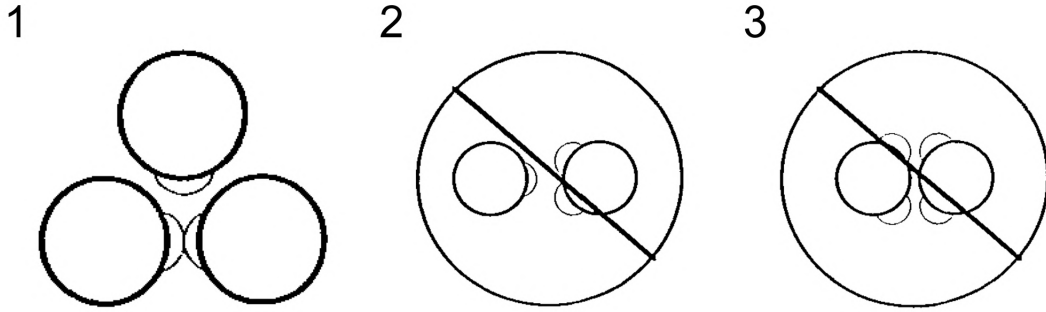


Figura 4.12. Rappresentazioni delle condizioni steriche utilizzate nella trattazione. Immagini modificate da [30]

Il contributo dei legami all'energia libera può essere scritto come:

$$\frac{\beta F_{bond}}{N} = \sum_{A \in \Gamma} \left(\ln X_A - \frac{X_A}{2} \right) + \frac{1}{2} M \quad (4.38)$$

dove X_A è la frazione di particelle non legate al sito A. Questa quantità può essere calcolata a partire da un'equazione di azione di massa [30]:

$$X = \frac{1}{1 + \sum_{B \in \Gamma} \rho X_B \Delta_{AB}} \quad (4.39)$$

dove ρ è la densità del sistema e Δ_{AB} è definita da

$$\Delta_{AB} = \int g(r_{12}) \langle f_{12} \rangle_{\omega_1, \omega_2} dr_{12} \quad (4.40)$$

In questa equazione, $g(r_{12})$ è la funzione di distribuzione a coppie mentre $\langle f_{12} \rangle_{\omega_1, \omega_2}$ rappresenta la media della funzione di Mayer su tutte le orientazioni delle particelle 1 e 2 alla distanza fissata r_{12} . Consideriamo il caso particolare di un sistema di sfere dure dotate di due patch lungo il diametro [57]. L'energia libera di Helmholtz può essere scritta come la somma dell'energia libera di un sistema di sfere dure F_{HS} e il contributo dovuto ai legami F_{bond} :

$$\frac{\beta F_{tot}}{N} = \frac{\beta F_{HS}}{N} + \frac{\beta F_{bond}}{N} \quad (4.41)$$

Per una particella dotata di due siti uguali si ha:

$$\frac{\beta F_{bond}}{N} = 2 \ln X - X + 1 \quad (4.42)$$

dove X è la frazione di siti che non partecipano ad alcun legame. L'equazione di azione di massa in questo caso è:

$$X = \frac{1}{1 + 2 \rho X \Delta} \quad (4.43)$$

dove Δ è definito come

$$\Delta = 4\pi \int g_{HS}(r_{12}) \langle f_{12} \rangle_{\omega_1, \omega_2} r_{12}^2 dr_{12} \quad (4.44)$$

L'energia libera di legame può essere scritta in funzione della grandezza dei cluster di particelle:

$$\frac{\beta F_{bond}}{V} = \sum_{l=1}^{\infty} \rho_l [\ln \rho_l - 1 + (l-1) \ln K_b] - \rho [\ln \rho - 1] \quad (4.45)$$

dove l è la lunghezza della catena di particelle, $K_b = 2 \Delta$ e ρ_l è la densità di catene di lunghezza l

$$\rho_l = \rho X^2 (1 - X)^{(l-1)} \quad (4.46)$$

La teoria di Wertheim può essere considerata come una teoria di campo medio di associazione di catene dove l'energia libera di sfere dure rappresenta il limite di alta temperatura. Infatti, ad alte temperature saranno presenti solamente monomeri, ottenendo $\rho_l = \rho\delta_{l1}$ e $\beta F/V = \rho[\ln \rho - 1]$.

Questa teoria potrebbe essere utilizzata per studiare più approfonditamente i risultati delle simulazioni nei modelli dotati di siti attrattivi. In particolare, nel caso in cui il sistema non faccia branching ma si formino soltanto dimeri o catene polimeriche, sarebbe necessario tenere in considerazione la possibile formazione di doppi legami fra le particelle, allentando la terza condizione sterica. Un'analisi di questo tipo, quindi, può essere utilizzata per confermare quantitativamente i dati derivanti dalle nostre simulazioni.

4.7.4 Distribuzione della grandezza dei cluster

Consideriamo il caso in cui le particelle non facciano strutture ramificate e assumiamo che possano fare solamente doppi legami fra loro, in modo da semplificare i calcoli. In tal caso, i sistemi possono essere visti come particelle dotate di una e due patch rispettivamente. Quest'approssimazione fa sì che l'energia di un legame sia il doppio, ovvero $U_0 = 2u_0$. In questo paragrafo verrà discussa la teoria di Wertheim in termini di cluster di particelle in modo da studiare la distribuzione della lunghezza delle catene, la lunghezza media e l'energia associata [57].

Particella dotata di una patch

Prendiamo il caso più semplice, ovvero un sistema di particelle con solamente un sito attrattivo. In questo caso, è possibile la formazione di dimeri. Chiamando X la frazione di siti non legati, possiamo calcolare la densità numerica di monomeri come $\rho_1 = \rho X$. La densità dei dimeri, invece, sarà data dalla frazione delle particelle che formano un legame, ovvero $1 - X$, diviso due in quanto il numero di dimeri è la metà delle particelle coinvolte: $\rho_2 = \frac{\rho(1-X)}{2}$. Possiamo definire la lunghezza media L delle catene [57]:

$$L = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} l\rho_l}{\sum_l \rho_l} \quad (4.47)$$

Nel nostro caso possiamo avere soltanto dimeri, la somma in (4.47), quindi, si ferma a $l = 2$:

$$L = \frac{\rho_1 + 2\rho_2}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{2}{1 + X} \quad (4.48)$$

Possiamo notare che nel caso in cui si abbiano soltanto monomeri, ovvero $X = 1$, allora $L = 1$ mentre nel caso in cui si abbiano solo dimeri ($X = 0$) allora $L = 2$.

L'energia potenziale del sistema per particella è data dal numero di legami presenti per l'energia di legame $-U_0$ [57]:

$$\frac{E}{N} = -U_0 \frac{\sum_{l=1}^{\infty} (l-1)\rho_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l\rho_l} \quad (4.49)$$

In questo caso, quindi, si ottiene:

$$\frac{E}{N} = -U_0 \frac{\rho_2}{\rho_1 + 2\rho_2} = -U_0 \frac{1-X}{2} \quad (4.50)$$

Anche in questo caso il risultato è coerente con il sistema: se il sistema è composto solo da monomeri ($X = 1$) allora $E/N = 0$ mentre se è formato solo da dimeri si ottiene $E/N = -U_0/2$.

Per un sistema di particelle dure con un sito di interazione la densità numerica di monomeri è data da [30]:

$$X = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\phi\Delta/v_0}}{2\phi\Delta/v_0} \quad (4.51)$$

dove ϕ è la frazione volumica del sistema, v_0 è il volume di una particella e Δ è definito dall'equazione (4.44) e dipende dalla fase in esame. La dipendenza di Δ da ϕ e da T è esplicitata in questo modo:

$$\Delta(\phi, T) = \Delta_0 e^{U_0\beta + k\phi\eta(\phi)} \quad (4.52)$$

dove k dipende dalla fase studiata e $\eta(\phi)$ è il fattore di Parsons-Lee

$$\eta(\phi) = \frac{1}{4} \frac{4-3\phi}{(1-\phi)^2} \quad (4.53)$$

È possibile verificare la coerenza dei dati derivanti dalle simulazioni con la teoria facendo un fit dell'energia per particella, ovvero l'equazione (4.50), utilizzando Δ_0 e k come parametri del fit.

Particella dotata di due patch

Nel caso in cui le particelle possano creare catene polimeriche infinite è necessario calcolare la distribuzione delle lunghezze delle catene. La densità numerica di monomeri sarà data da quella frazione di particelle che hanno entrambi i siti liberi, ovvero $\rho_1 = \rho X^2$. Analogamente, una catena di lunghezza l ha una densità

$$\rho_l = \rho X^2 (1 - X)^{l-1} \quad (4.54)$$

dove il termine X^2 viene dal fatto che la prima e l'ultima particella hanno un sito libero mentre il secondo termine dai $l - 1$ legami presenti nel polimero. Utilizzando l'equazione (4.47) si ha:

$$L = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} l \rho_l}{\sum_l \rho_l} = \frac{1}{X} \quad (4.55)$$

dove $\sum_{l=1}^{\infty} l \rho_l = \rho$ mentre sviluppando la serie geometrica si ottiene il denominatore $\sum_{l=1}^{\infty} \rho_l = \rho X$. L'energia del sistema per particella, utilizzando l'equazione (4.49), risulta:

$$\frac{E}{N} = -U_0 \frac{\sum_{l=1}^{\infty} (l-1) \rho_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l \rho_l} = -U_0 (1 - X) = -U_0 \left(1 - \frac{1}{L}\right) \quad (4.56)$$

Anche in questo caso è possibile confrontare i dati sperimentali con la teoria mediante un fit. In particolare, nella fase isotropa è possibile ottenere l'espressione della lunghezza media delle catene L dalla minimizzazione dell'energia libera [17]:

$$L = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + 4\phi e^{k_I \phi \eta(\phi) + \beta \Delta F_b}} \right) \quad (4.57)$$

dove k_I è calcolato mediante integrali MC ed è legato al volume escluso della catena nella fase isotropa, ΔF_b è un parametro che tiene conto del contributo energetico ed entropico di ogni legame. Nella fase nematica l'equazione (4.57) viene sostituita da

$$L = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \alpha \phi e^{k_I \phi \eta(\phi) + \beta \Delta F_b}} \right) \quad (4.58)$$

valida per l'approssimazione di catene lunghe, mentre nel caso di catene corte si ha

$$L = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + 4\alpha\phi e^{k_I\phi\eta(\phi)+\beta\Delta F_b}} \right) \quad (4.59)$$

dove α è il parametro, introdotto nel paragrafo 4.7.1, che è legato al parametro d'ordine nematico ($S(\alpha) \approx 1 - 3/\alpha$). Facendo un fit dei dati dell'energia per particella utilizzando l'equazione (4.56) e la corretta espressione di L è possibile verificare se sono in accordo con la teoria.

4.8 Simulazioni su modelli simili

In questo paragrafo verranno descritti alcuni lavori su modelli simili a quello utilizzato in questa trattazione, in modo da avere un confronto con i risultati ottenuti (descritti nel capitolo 5)

Sferocilindri

Uno sferocilindro è un oggetto geometrico formato dall'unione di un cilindro di lunghezza L e diametro D unito a due semisfere alle estremità (figura 4.13 A). Questo modello risulta accurato per sistemi con particelle colloidali a forma di bastone (rod-like) con interazioni repulsive a corto raggio. Vengono riportati i risultati di Bolhuis *et al.* [9] i quali ottennero il diagramma di fase di un sistema di sferocilindri duri al variare del parametro di elongazione L/D . Sulle ordinate viene mostrato il valore della densità ridotta, ovvero la densità del sistema divisa per quella di un sistema di sferocilindri con impacchettamento perfetto:

$$\rho_{cp} = \frac{2}{(\sqrt{2} + \sqrt{3}(L/D))} \quad (4.60)$$

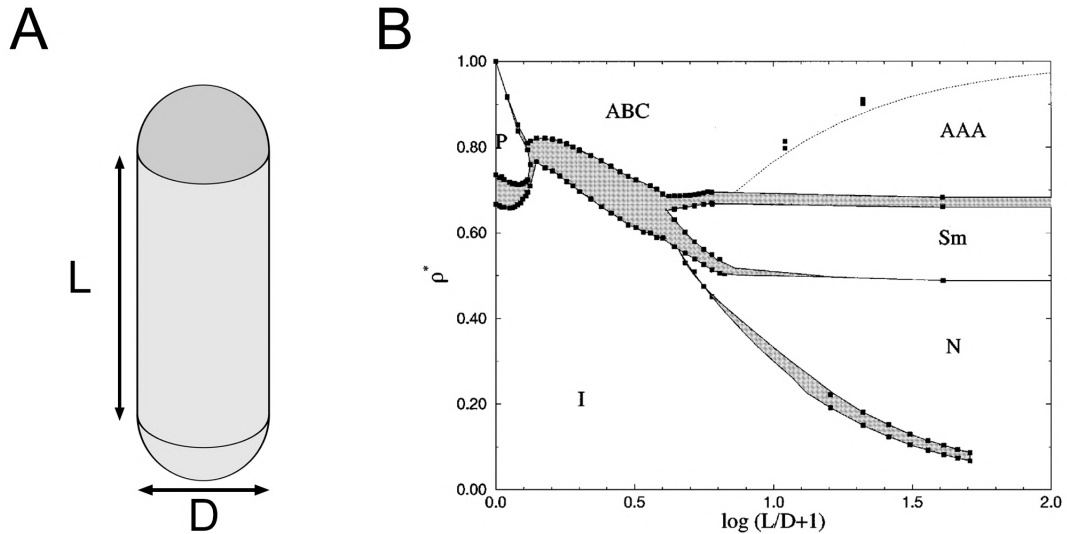


Figura 4.13. A: rappresentazione di uno sferocilindro. B: diagramma di fase per sferocilindri duri con L/D compreso fra 0 e 100. Immagini modificate da [41] e [9] rispettivamente.

Per valori di elongazione molto bassi, ovvero vicini al caso di sfere dure $L/D = 0$, si ha una fase particolare, chiamata plastica solida P, nella quale le particelle sono ordinate spazialmente mantenendo, tuttavia, un grado di disordine orientazionale. Nell'intervallo $L/D = 0.35 - 3.1$ sono osservate solo due fasi: isotropa e cristallina. Per valori più alti di elongazione diventano stabili anche le fasi Sm e N. La transizione N-Sm risulta del primo ordine, diminuendo il salto di densità aumentando L/D . Per valori ancora più elevati di L/D si assiste allo spostamento della transizione I-N verso densità più basse mentre la posizione della transizione N-Sm risulta stabile.

Modello Zwanzig

Un metodo differente per lo studio del diagramma di fase di un sistema consiste nell'usare il modello di Zwanzig [78]. In questo caso, partendo dalla teoria di Onsager si limitano le possibili orientazioni delle particelle a un insieme di direzioni $\mathbf{u}_1 \cdots \mathbf{u}_\nu$. Questo modello può essere utilizzato per avere uno studio qualitativo di un sistema. Consideriamo, ad esempio, l'articolo di Belli *et al.* del 2011 sulla stabilizzazione della fase nematica biassiale Nb [6]. La fase Nb consiste in una fase che non possiede nessun ordinamento spaziale ma uno orientazionale lungo tre direzioni $(\hat{n}, \hat{m}, \hat{l})$. Questa fase risulta di difficile stabilizzazione e possiede delle enormi potenzialità applicative. In questo articolo gli autori hanno mostrato gli effetti della polidispersità sulla stabilità di questa fase. In particolare, hanno utilizzato un sistema formato da una mistura di parallelepipedi (figura 4.14 A) di volumi differenti. Consideriamo il caso più semplice trattato, ovvero un sistema formato da due tipi di componenti con frazioni molari x_1 e $x_2 = -x_1$. In particolare, si sono soffermati sulla polidispersità di volume, utilizzando dei parallelepipedi con dimensioni

$$L_1 = L(1+s) \quad W_1 = W(1+s) \quad T_1 = T(1+s) \quad (4.61)$$

$$L_2 = L(1+s) \quad W_2 = W(1+s) \quad T_2 = T(1+s) \quad (4.62)$$

dove il parametro $s \in [0, 1]$ descrive il grado di bidispersità. Nella figura 4.14 B viene mostrato il diagramma di fase di questo sistema per diversi valori di s .

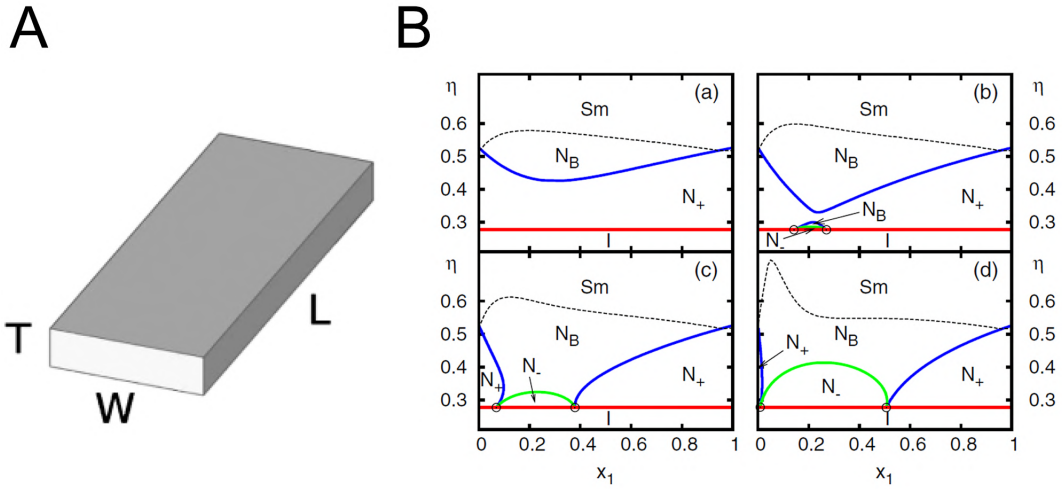


Figura 4.14. A: rappresentazione di un parallelepipedo. B: diagramma di fase in funzione della frazione molare x_1 e indice di bidispersività s . (a) $s = 0.15$, (b) $s = 0.18$, (c) $s = 0.20$, (d) $s = 0.30$. Immagini modificate da [6].

Come si può vedere, nel caso di sistemi puri ($x_1 = 0$ o $x_1 = 1$) il sistema presenta le fasi isotropa, nematica e smettica. In tutti questi sistemi è stata riscontrata una zona nella quale la fase Nb risulta stabile, più evidente a valori di s più alti.

Spheroplatelet

Lo spheroplatelet (SP) è una generalizzazione dello sferocilindro [49]. Questo consiste in un parallelepipedo di dimensioni $(l - d) \times (w - d) \times d$ chiuso agli angoli da quarti di sfere di diametro d e ai lati da mezzi cilindri di diametro d e lunghezze $(l - d)$ e $(w - d)$ (vedi figura 4.15 A). Vengono definite le lunghezze adimensionali $l^* = l/d$ e $w^* = w/d$. Una configurazione con $w^* = 1$ corrisponde a uno sferocilindro con parametro di elongazione $l^* - 1$. Nella figura 4.15 B viene raffigurato il diagramma di fase in funzione delle lunghezze adimensionali l^* e w^* .

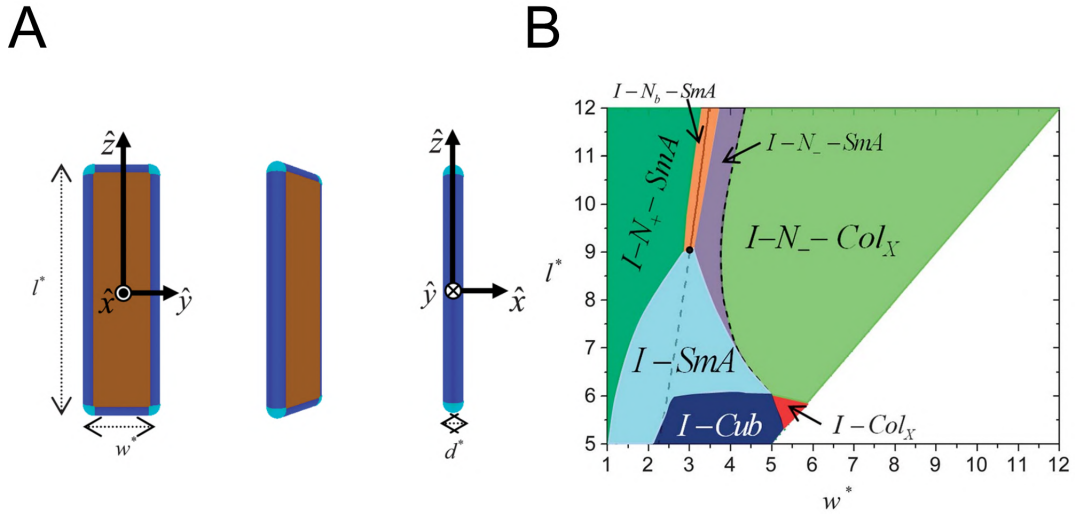


Figura 4.15. A: rappresentazione di uno spheroplatelet. B: diagramma di fase in funzione dei due parametri l^* e w^* . Immagini modificate da [49].

Parallelepipedi

Il modello utilizzato da Cuetos *et al.* nel 2017 è quello più simile al nostro. Infatti, vengono svolte delle simulazioni su un insieme di parallelepipedi duri di varie grandezze (vedi figura 4.16). In particolare, viene fissato il lato T all'unità mentre vengono studiati due tipi di particelle di lunghezza $L_1^* = L_1/T = 9$ e $L_2^* = L_2/T = 12$. Vengono studiate particelle con spessore $W = W/T$ rispettivamente negli intervalli $1 \leq W_1^* \leq 9$ e $1 \leq W_2^* \leq 12$.

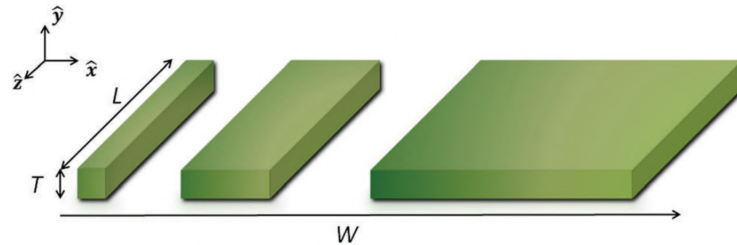


Figura 4.16. Rappresentazione del modello utilizzato. Variando il valore di W il sistema passa da essere prolato (simil bastone) a oblato (piatto). Immagine modificata da [12].

Nella figura 4.17 vengono rappresentati i diagrammi di fase dei due tipi di particelle in funzione di W^* .

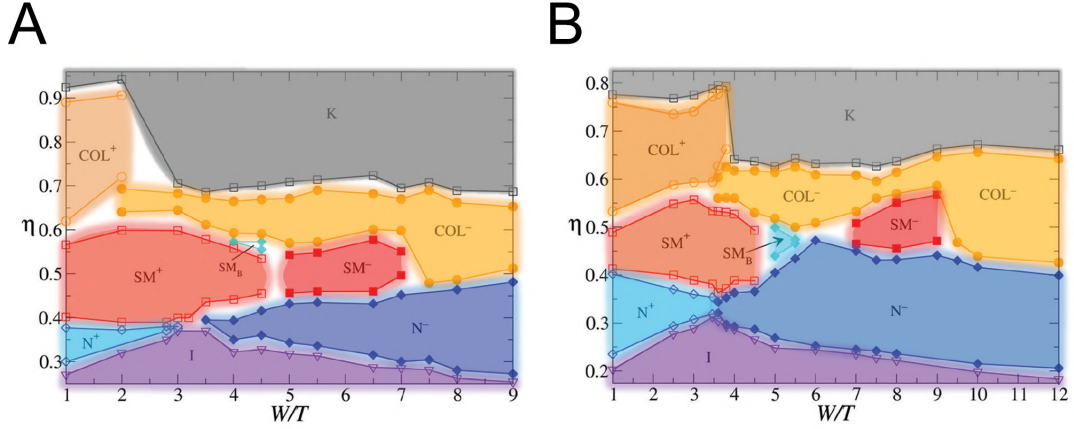


Figura 4.17. Diagrammi di fase di parallelepidi duri in funzione del parametro W^* per valori di $L^* = 9$ (A) e $L^* = 12$ (B). Immagini modificate da [12].

Il nostro modello è rappresentato con il parametro $W^* = 2$ mentre la lunghezza L è minore, ovvero $L^* = 8$. I diagrammi in figura 4.17 per $W^* = 2$ mostrano le fasi I, N, Sm, Col⁻ (solamente nel caso $L^* = 9$), Col⁺ e la fase solida S.

Stabilità della fase colonnare

L'ultimo modello considerato è presente nell'articolo di Dussi *et al.* [21] nel quale vengono utilizzati parallelepidi con lunghezze L^* da 5 a 12 e $W^* = 1$, ovvero a base quadrata. In questo articolo vengono studiati gli effetti di taglia finita sulla stabilità della fase Col⁺. In particolare, da questo studio è risultato che questa fase non è stabile all'aumentare delle particelle del sistema, e quindi della grandezza della scatola di simulazione, divenendo, infatti, più stabili le fasi Sm e cristalline (figura 4.18). È stato mostrato come un sistema contenente un numero di strati $n = 4$ mostrasse una fase Col mentre aumentando gli piani a $n = 8$ questa scomparisse. Dato che nei modelli utilizzati le particelle vengono disposte nella configurazione iniziale in un reticolo con 4 strati lungo la direzione z (vedi paragrafo 3.7), la fase colonnare ottenuta potrebbe essere dovuta ad effetti di taglia finita. Per fare ciò sono state, quindi, effettuate alcune simulazioni per il modello senza patch con un numero di particelle $N = 4096$ in modo tale da formare 8 strati.

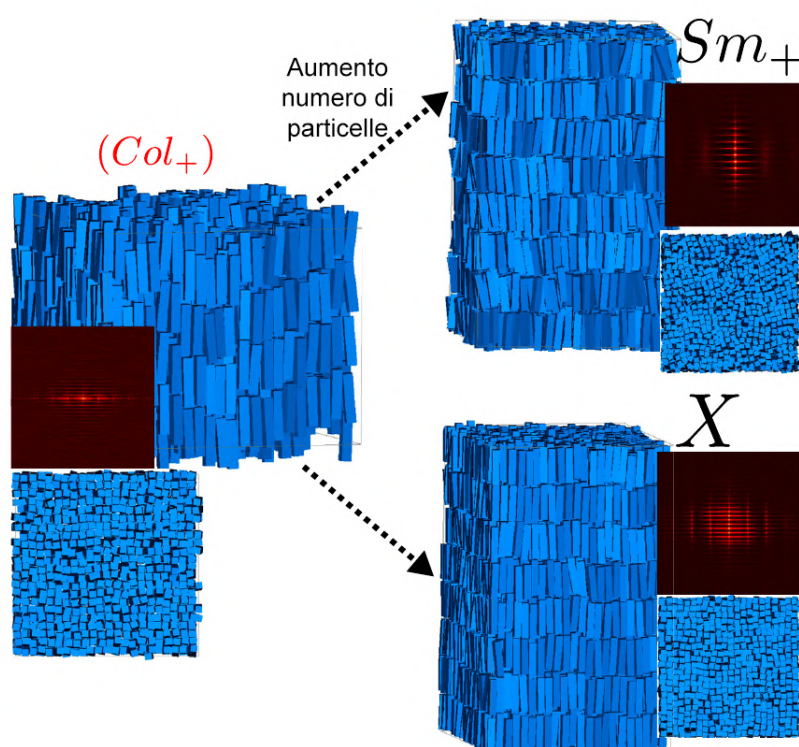


Figura 4.18. Rappresentazione della instabilità della fase Col in un sistema di parallelepidi duri a base quadrata all'aumentare del numero di particelle del sistema. Immagine modificata da [21].

Capitolo 5

Risultati

In questo capitolo verranno descritti i risultati delle simulazioni compiute utilizzando i metodi e i programmi descritti nei capitoli precedenti. Nel paragrafo 5.1 verrà verificato il comportamento di gas reale a basse densità, come descritto nel paragrafo 3.8. Successivamente, nei paragrafi 5.2, 5.3 e 5.4, verranno descritti i risultati dei modelli analizzati, le relative equazioni di stato (EOS) e le fasi caratteristiche riscontrate.

5.1 Gas reale

In questo paragrafo vengono mostrati i risultati riguardanti il modello senza siti di interazione a pressioni molto basse in modo da mostrare come nel limite di basse densità il sistema si comporta come un gas reale (si veda la discussione nel paragrafo 3.8). In particolare, è stata ricostruita l'equazione di stato di un gas reale tramite l'espansione del viriale, ovvero l'equazione (3.15), fermata al secondo ordine.

5.1.1 Volume escluso

Il primo parametro che è stato calcolato è il volume escluso tramite una simulazione Hit and Miss MC. Il programma, descritto nel paragrafo 3.8.2, permette di calcolare il volume escluso di un parallelepipedo con lati $a = (2, 4, 16)$. Nella figura 5.1 viene rappresentato il valore del secondo coefficiente del viriale B_2 rispetto al passo MC. Il valore di B_2 si assesta attorno a 1321.36 (valore mediato sugli ultimi 50 punti).

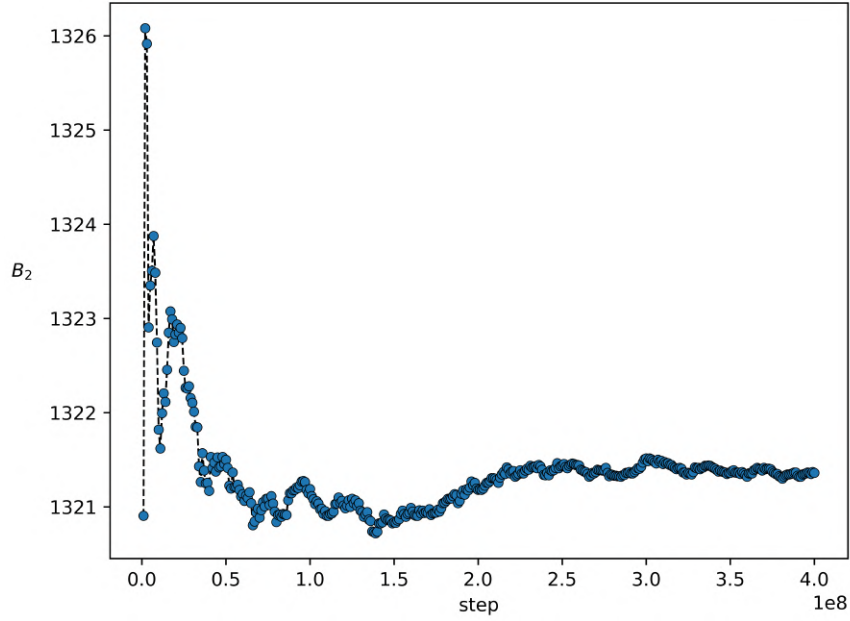


Figura 5.1. Andamento del valore di B_2 in funzione del passo MC Hit and Miss.

5.1.2 Fit espansione del viriale

Sono state effettuate delle simulazioni MC NPT del sistema in assenza di patch a pressioni molto basse, in un regime nel quale si comporta come un gas reale. In particolare, è stato fatto un fit polinomiale al secondo ordine dell'espansione del viriale:

$$P^* = \phi + \frac{B_2}{v_0} \phi^2 \quad (5.1)$$

dove $P^* = \beta P v_0$ è la pressione ridotta del sistema, v_0 è il volume di una particella ($2 \times 4 \times 16 = 128$ r. u.) e $\phi = \frac{N v_0}{V}$ è il grado di impacchettamento del sistema. Nella figura 5.2 è rappresentata l'EOS, il comportamento di un gas ideale (in rosso), l'espansione al secondo ordine del viriale utilizzando il valore di B_2 ottenuto dalle simulazioni Hit and Miss (in verde) e il fit polinomiale con parametro B_2 ottenuto tramite programma in Python. Come si può notare, il sistema segue perfettamente l'andamento del gas reale e il parametro B_2 ottenuto dal fit (1350.585) è consistente con quello calcolato dalle simulazioni MC. Come si può notare dal grafico 5.3, aumentando la pressione il sistema non presenta più il comportamento di gas reale.

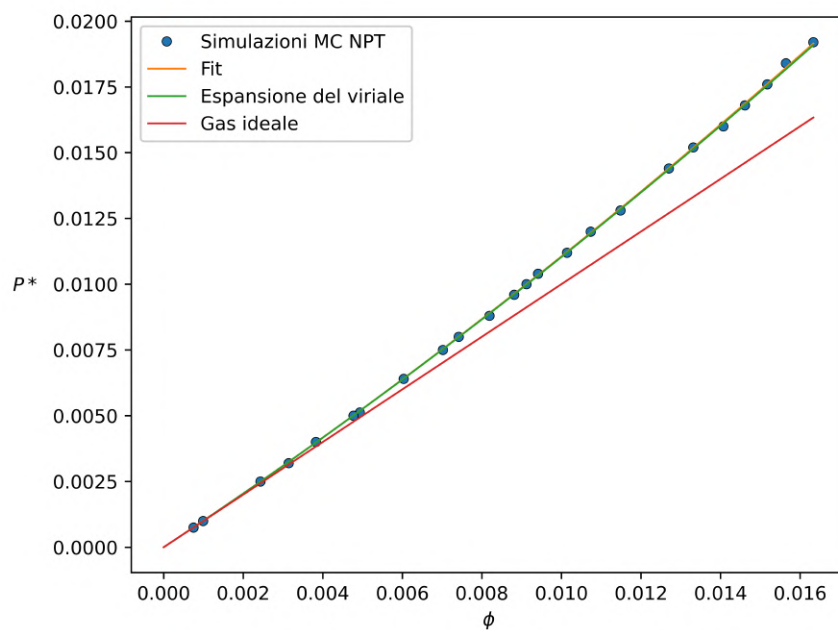


Figura 5.2. Equazione di stato di un sistema di parallelepipedi duri a basse pressioni. Il comportamento del sistema segue l'espansione al secondo ordine del viriale.

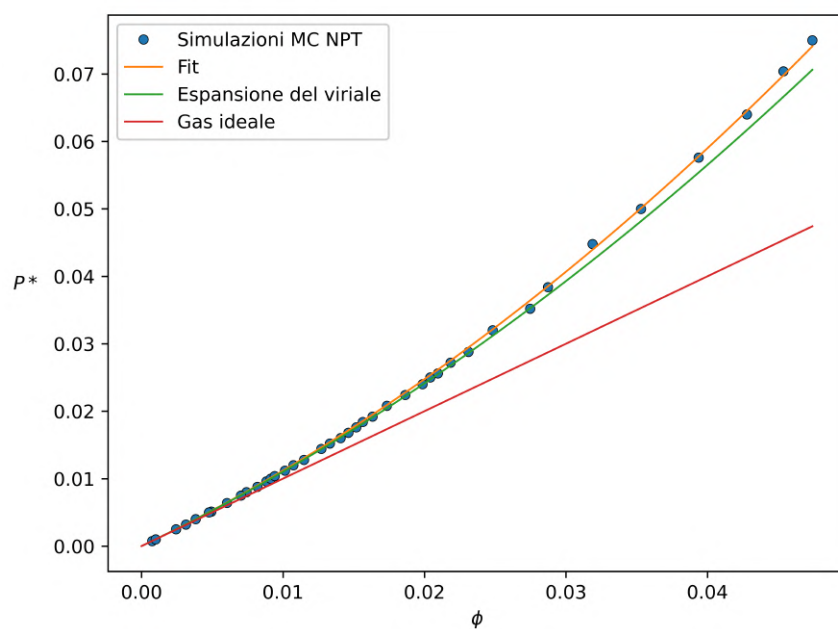


Figura 5.3. Aumentando ulteriormente la pressione, il sistema smette di avere un comportamento gassoso.

5.2 Modello senza patch

È stata ottenuta l'equazione di stato del primo modello utilizzato, ovvero un insieme di parallelepipedi duri. Il sistema è composto da $N = 2048$. Il risultato è mostrato in figura 5.4, dove si notano tre fasi stabili: isotropa I, smettica Sm e colonnare Col. In questo diagramma di fase risulta assente, quindi, la fase nematica. Le particelle, infatti, risultano troppo poco anisotrope, rendendo stabile una fase spazialmente ordinata, ovvero la smettica, con l'aumento dell'ordinamento orientazionale. Il nostro sistema, quindi, è coerente con i risultati dell'articolo di Peroukidis sulle spheroplatelets, descritte nel paragrafo 4.8. Infatti, il nostro modello è comparabile ad una spheroplatelet con $w^* = 2$ e $l^* = 8$ e la figura 4.15 mostra la transizione permessa, ovvero I-Sm. L'articolo di Cuetos descritto nel paragrafo 4.8, invece, sembra non essere coerente con i nostri dati. Consideriamo il caso più simile al nostro, ovvero un sistema di parallelepipedi con $W^* = 2$ e rapporto di aspetto lunghezza/lato minore $L^* = L/T = 9$. In questa configurazione, ottengono le fasi isotropa, nematica, smettica e colonnare (con lo sviluppo delle colonne sia lungo l'asse minore Col^- sia lungo l'asse principale Col^+). L'assenza della fase N nei nostri risultati può essere spiegata dal differente rapporto d'aspetto L^* delle nostre particelle, il quale è minore rispetto a quello utilizzato nell'articolo. Inoltre, nel nostro caso risulta assente la fase Col^- .

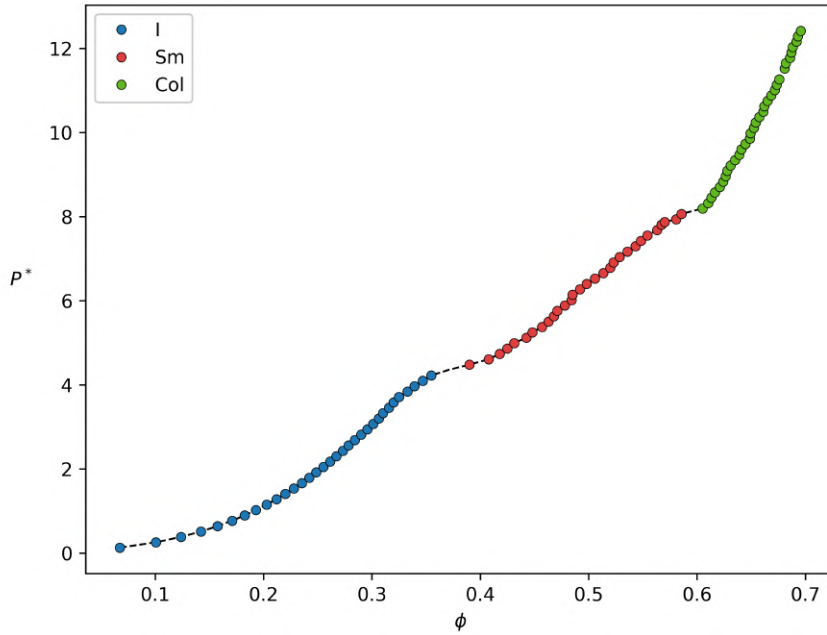


Figura 5.4. EOS del sistema formato da 2048 parallelepipedi duri.

Nelle figure 5.5 e 5.6 sono rappresentati i parametri d'ordine nematico Q_{00}^2 e biassiale Q_{22}^2 . Si può notare che la fase smettica appare all'aumentare del parametro d'ordine Q_{00}^2 , ovvero con il formarsi di un'asse nematico \hat{n} . La fase Col, invece, viene ottenuta al raggiungimento della biassialità del sistema. In seguito vengono descritte le fasi ottenute utilizzando la funzione di distribuzione a coppie e delle istantanee del sistema.

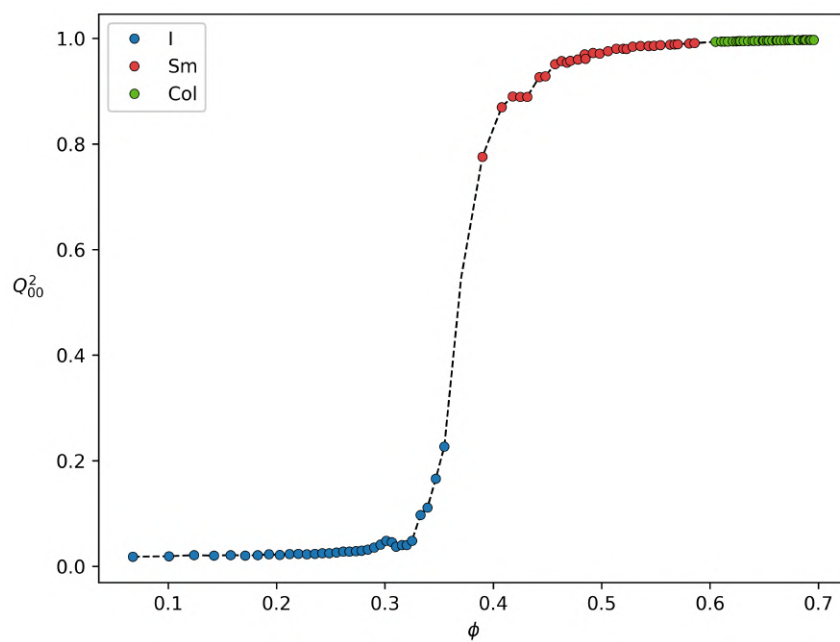


Figura 5.5. Parametro d'ordine nematico in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

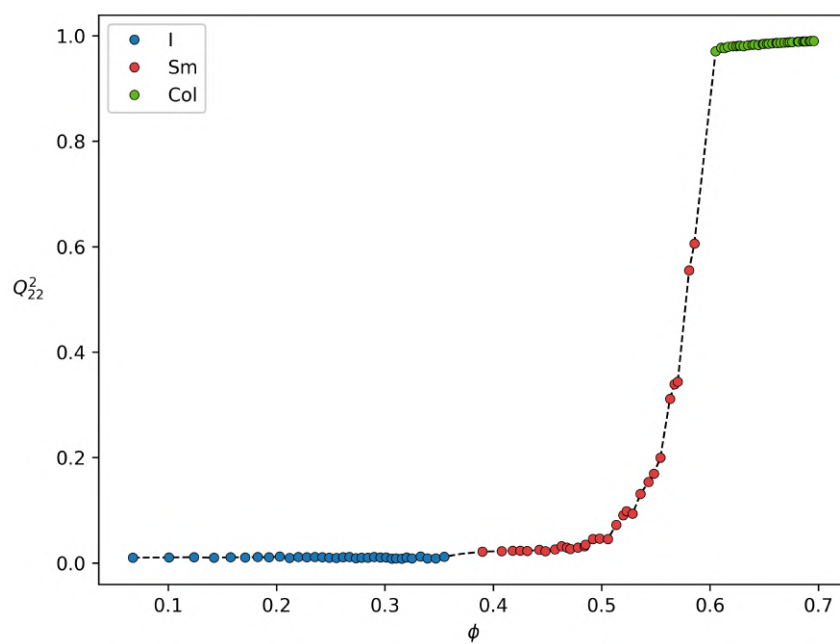


Figura 5.6. Parametro d'ordine biassiale in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

Fase isotropa

Viene preso un sistema di riferimento dove l'asse z coincide con l'asse nematico \hat{n} mentre x e y vengono definiti per avere una terna ortogonale.

La funzione di distribuzione a coppie risulta uniforme sia sul piano xy sia su yz , come si può vedere in figura 5.7.

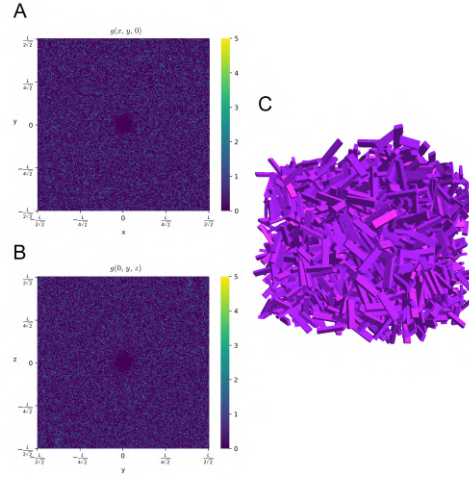


Figura 5.7. Funzione di distribuzione a coppie della fase isotropa con $P^* = 1.02$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C: rappresentazione del sistema tramite programma MOLGL.

Fase smettica

Sul piano perpendicolare all'asse nematico il sistema risulta uniforme mentre dalla distribuzione $g(0, y, z)$ si può notare la formazione di strati paralleli al piano xy .

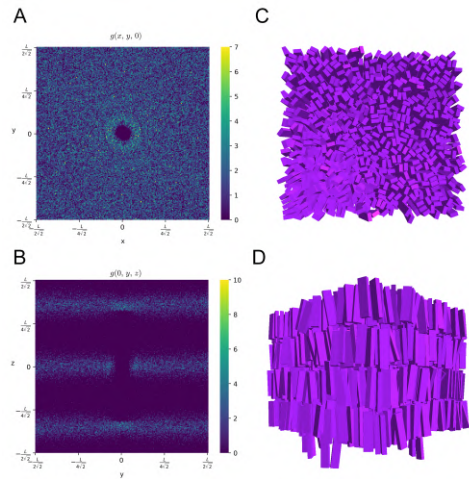


Figura 5.8. Funzione di distribuzione a coppie della fase smettica con $P^* = 5.63$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C, D: rappresentazione frontale e laterale del sistema tramite programma MOLGL.

Fase colonnare

Sul piano perpendicolare all'asse \hat{n} , cioè al direttore nematico, il sistema forma un reticolo ortorombico. La distribuzione $g(0, y, z)$ mostra la formazione di colonne.

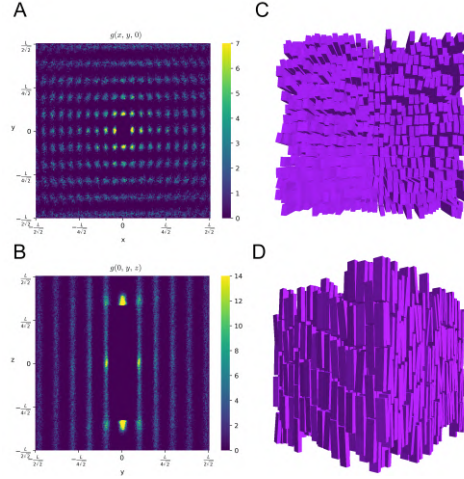


Figura 5.9. Funzione di distribuzione a coppie della fase colonnare con $P^* = 10.24$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C, D: rappresentazione frontale e laterale del sistema tramite programma MOLGL.

5.2.1 Stabilità della fase colonnare

Alla luce di quanto descritto nel paragrafo 4.8, la fase colonnare ottenuta in questo studio può essere un artefatto dovuto ad effetti di taglia finita. Infatti, il sistema utilizzato per le simulazioni è composto da 2048 particelle le quali si dispongono su $n = 4$ piani lungo l'asse z , un numero abbastanza basso da far insorgere tali effetti. Per verificare ciò sono state mandate delle simulazioni di sistemi con $N = 4096$ particelle disposte su $n = 8$ piani nel range di pressioni ridotte P^* che presentavano una fase Col, ovvero $P^* = 9 - 12$. Come previsto, la fase stabile non è quella colonnare bensì la fase cristallina K. Inoltre, il sistema si dispone, a parità di pressione ridotta P^* , a frazioni volumiche minori. Nella figura 5.10 è rappresentata l'equazione di stato del sistema dove in viola viene riportata la fase cristallina mentre in rosso la fase metastabile colonnare. Nella figura 5.11, invece, viene mostrata la funzione di distribuzione a coppie sui piani xy , xz e yz e le rispettive istantanee del sistema alla pressione ridotta $P^* = 12$. In questo caso, si può notare perfettamente il reticolo cristallino ortorombico.

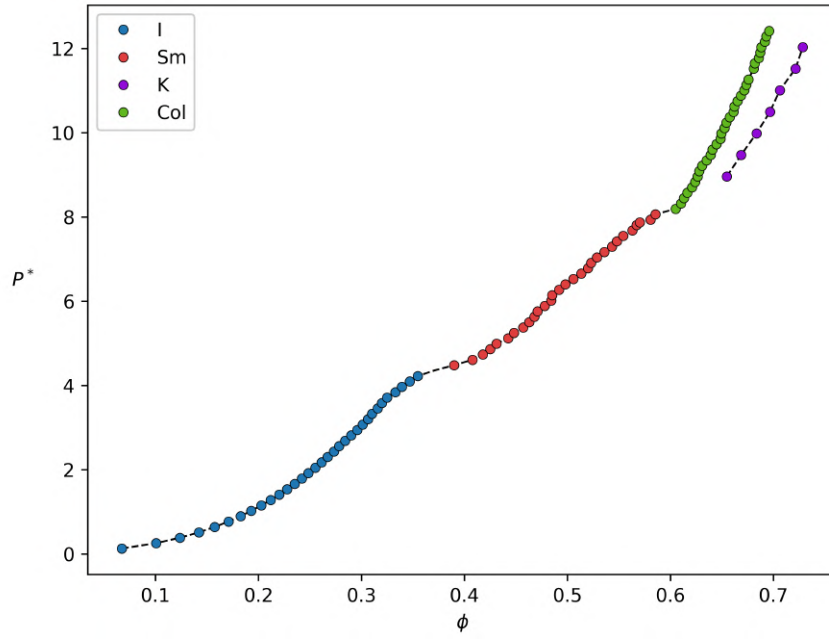


Figura 5.10. Equazione di stato del sistema formato da parallelepipedi duri. In viola sono riportati i dati relativi alla fase stabile cristallina K ottenuti tramite simulazioni di 4096 particelle.

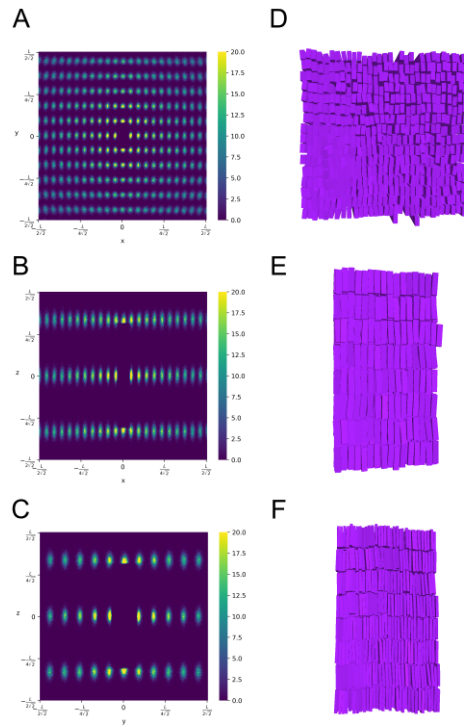


Figura 5.11. Funzione di distribuzione a coppie della fase cristallina con $P^* = 12$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(x, 0, z)$. C: $g(0, y, z)$. D, E, F: rappresentazione frontale e laterali del sistema tramite programma MOLGL.

5.3 Modello dotato di due patch

Sono state effettuate le simulazioni MC NPT per il modello dotato di due patch, come descritto nel paragrafo 3.2.2. È stato studiato il sistema a tre diverse temperature: 0.1, 0.12 e 0.2. La temperatura quantifica l'attrazione fra le particelle, come descritto dal potenziale a buca quadrata (3.2). Le fasi stabili riscontrate in questo modello consistono nella isotropa, nematica e colonnare. La fase smettica del caso senza patch viene, quindi, sostituita dalla fase nematica. Questo è dovuto al fatto che le particelle, unendosi fra loro, creano catene le quali aumentano enormemente il rapporto d'aspetto, rendendo stabile la fase N. Inoltre, il sistema risulta polidisperso, ovvero composto da catene di lunghezze differenti fra loro. Questo rende la fase smettica entropicamente impossibile da stabilizzare. A differenza del caso senza patch, nei casi in cui si hanno dei siti di interazione la fase colonnare ci si aspetta che non sia dovuta ad effetti di taglia finita. Infatti, la polidispersività e la flessibilità dei polimeri rendono questa fase più stabile rispetto a quella smettica.

Vengono descritte brevemente le fasi riscontrate nel caso di particelle dotate di due patch.

Fase isotropa

La funzione di distribuzione a coppia mostra una probabilità uniforme in tutte le direzioni, come si può vedere in figura 5.12.

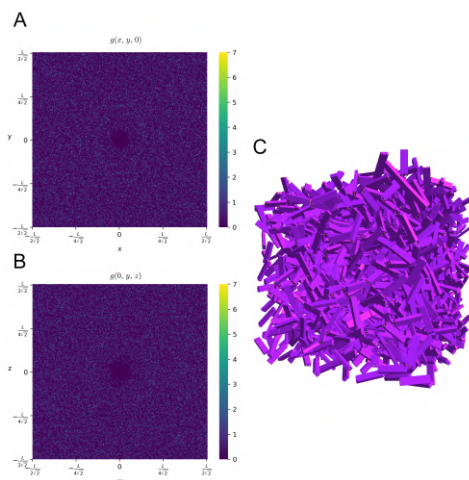


Figura 5.12. Funzione di distribuzione a coppie della fase isotropa con $P^* = 0.51$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C: rappresentazione del sistema tramite programma MOLGL.

Fase nematica

La funzione di distribuzione a coppie corrisponde a quella di un liquido in quanto in questa fase non è presente nessun ordinamento spaziale. Tuttavia, l'allineamento delle particelle lungo l'asse nematico crea la fase liquido cristallina.

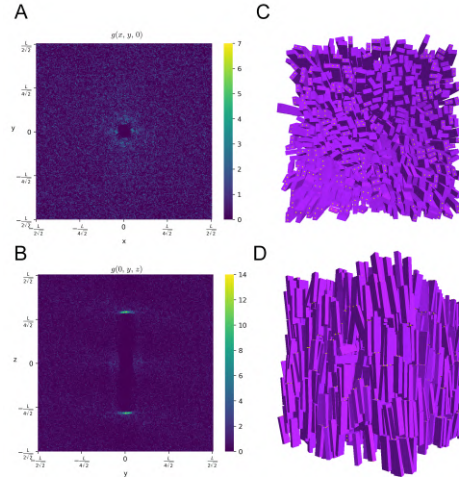


Figura 5.13. Funzione di distribuzione a coppie della fase smettica con $P^* = 4.1$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C, D: rappresentazione frontale e laterale del sistema tramite programma MOLGL.

Fase colonnare

Il sistema presenta una struttura cristallina rettangolare sul piano xy mentre forma colonne lungo l'asse nematico.

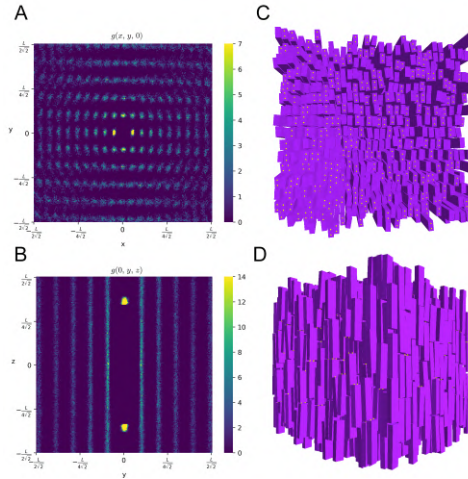


Figura 5.14. Funzione di distribuzione a coppie della fase colonnare con $P^* = 9.98$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C, D: rappresentazione frontale e laterale del sistema tramite programma MOLGL.

5.3.1 T 0.1

Nella figura 5.15 è riportata l'equazione di stato del sistema a $T = 0.1$.

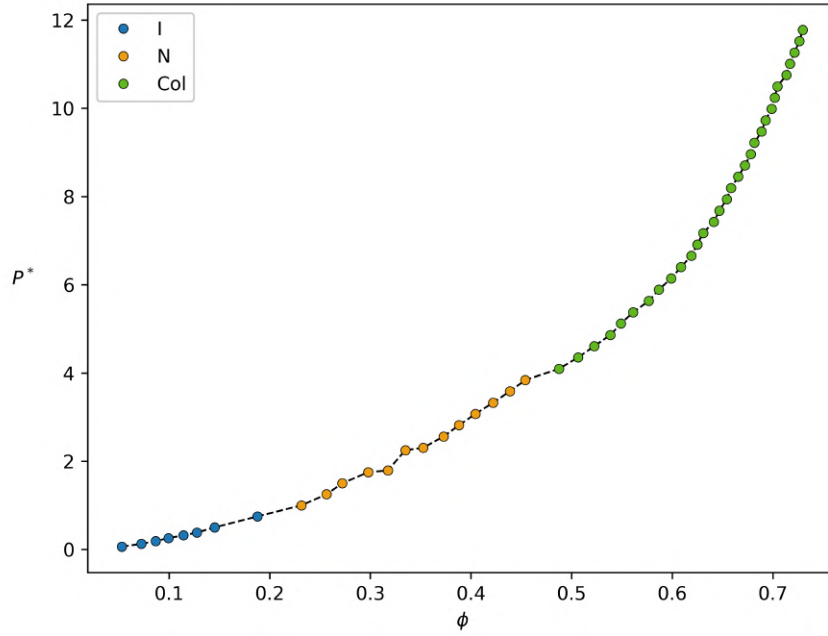


Figura 5.15. EOS del sistema formato da 2048 parallelepipedi duri dotati di due patch a temperatura $T = 0.1$.

Nelle figure 5.16 e 5.17 sono rappresentati i parametri d'ordine nematico Q_{00}^2 e biasiale Q_{22}^2 . Anche in questo caso la fase smettica appare all'aumentare del parametro d'ordine Q_{00}^2 mentre la fase Col si ottiene al raggiungimento della biassialità del sistema.

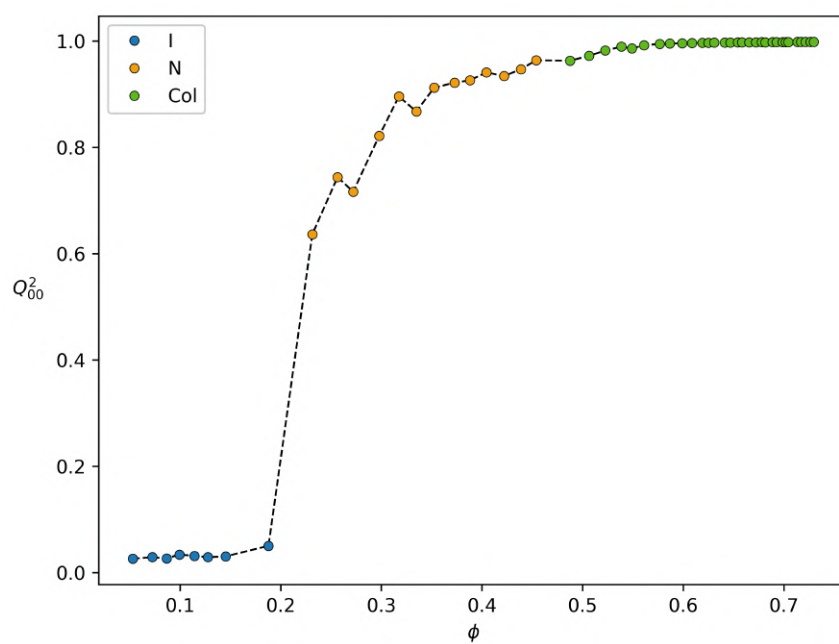


Figura 5.16. Parametro d'ordine nematico in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

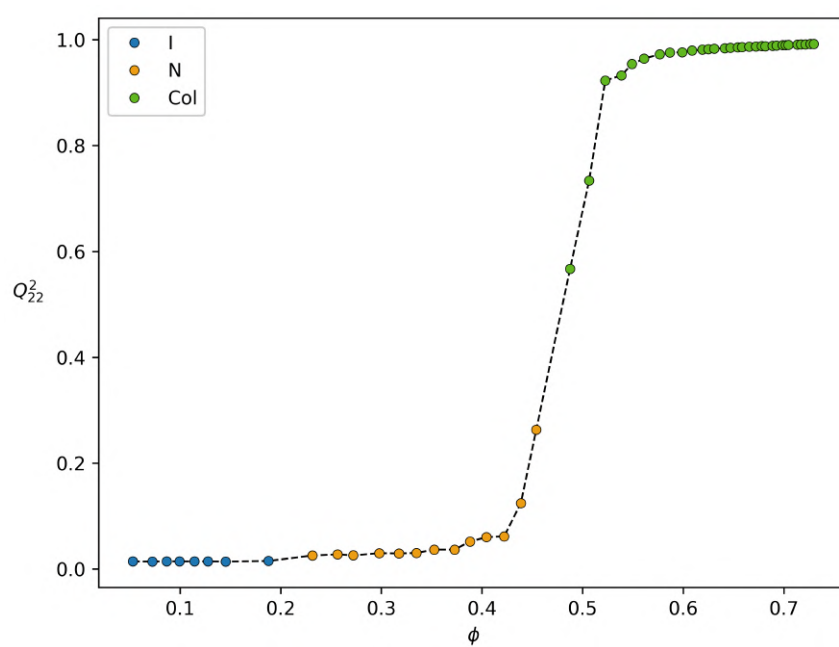


Figura 5.17. Parametro d'ordine biassiale in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

5.3.2 T 0.12

Nella figura 5.18 è riportata l'equazione di stato del sistema a $T = 0.12$. Nelle figure 5.19 e 5.20 sono rappresentati i parametri d'ordine nematico Q_{00}^2 e biassiale Q_{22}^2 .

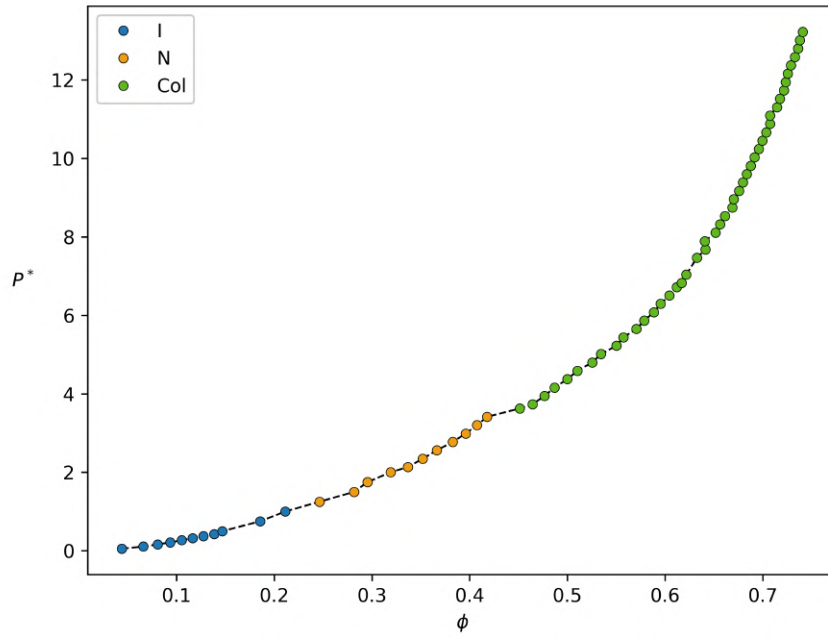


Figura 5.18. EOS del sistema formato da 2048 parallelepipedi duri dotati di due patch a temperatura $T = 0.12$.

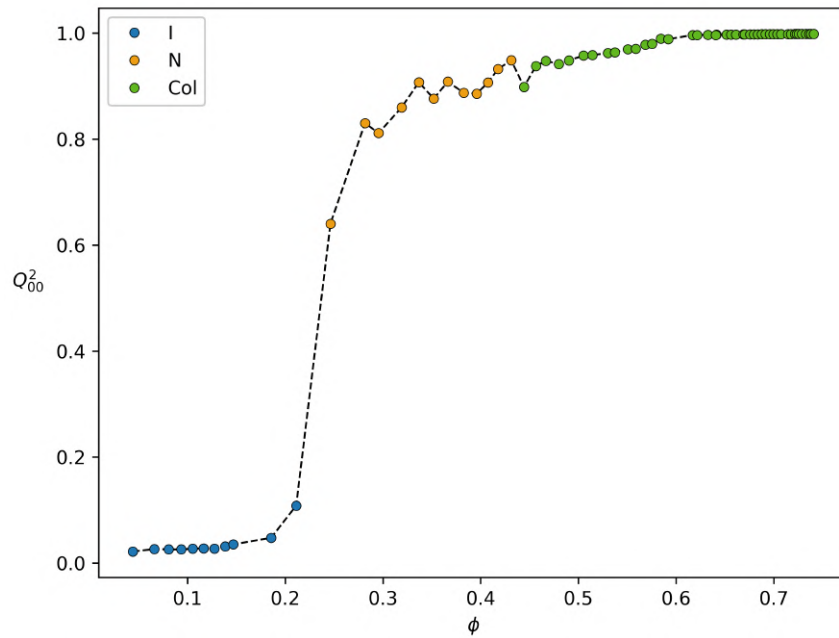


Figura 5.19. Parametro d'ordine nematico in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

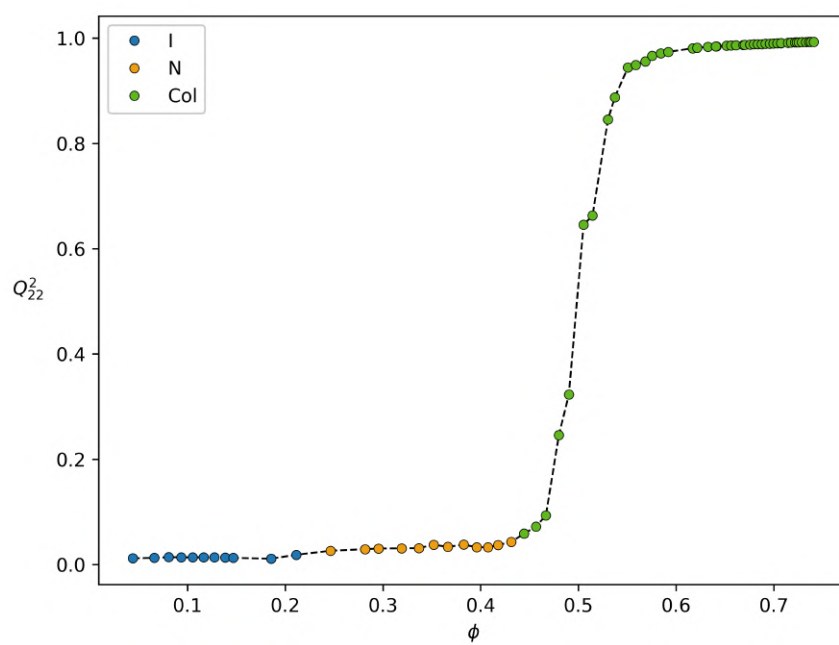


Figura 5.20. Parametro d'ordine biassiale in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

5.3.3 T 0.2

L'equazione di stato del sistema nel caso di particelle dotate di due patch e con temperatura $T = 0.2$ è riportata nell'immagine 5.21. Il comportamento del sistema è coerente con le temperature precedenti. Nella figura 5.24 viene riportata l'energia del sistema in funzione di ϕ . È possibile notare che a densità basse il sistema è quasi completamente diviso in monomeri. Viene riportato, inoltre, il calore specifico del sistema a pressione costante, definito come [51]:

$$c_p = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle_{NPT}^2}{k_B T^2} \quad (5.2)$$

Come si può notare dal grafico 5.25, il sistema va incontro alla transizione del primo ordine I-N, identificata dal picco del calore specifico. Anche la transizione N-Col è del primo ordine, in tal caso si dovrebbe avere un ulteriore picco attorno a $\phi = 0.5$. Tuttavia, probabilmente questa risulta debolmente del primo ordine, creando un picco più basso nel calore specifico.

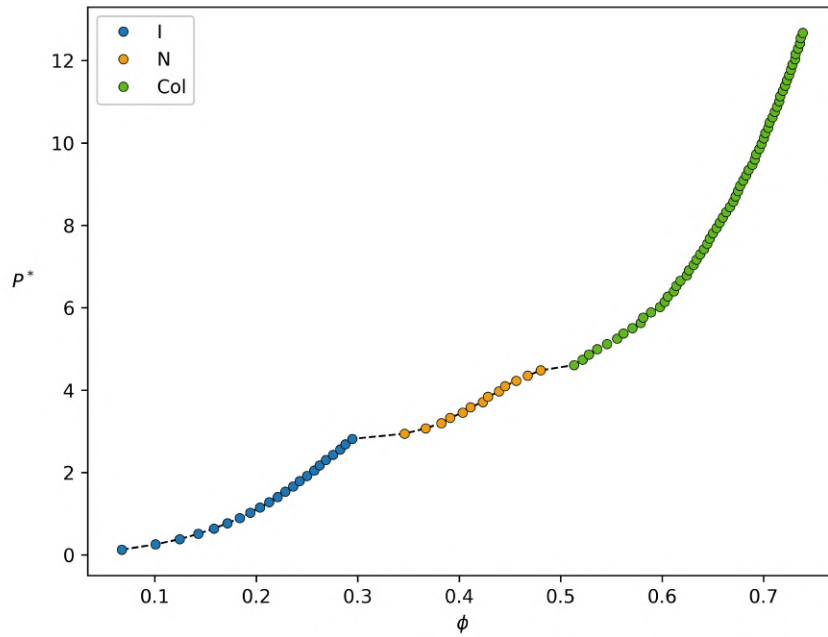


Figura 5.21. EOS del sistema formato da 2048 parallelepipedi duri dotati di due patch a temperatura $T = 0.2$.

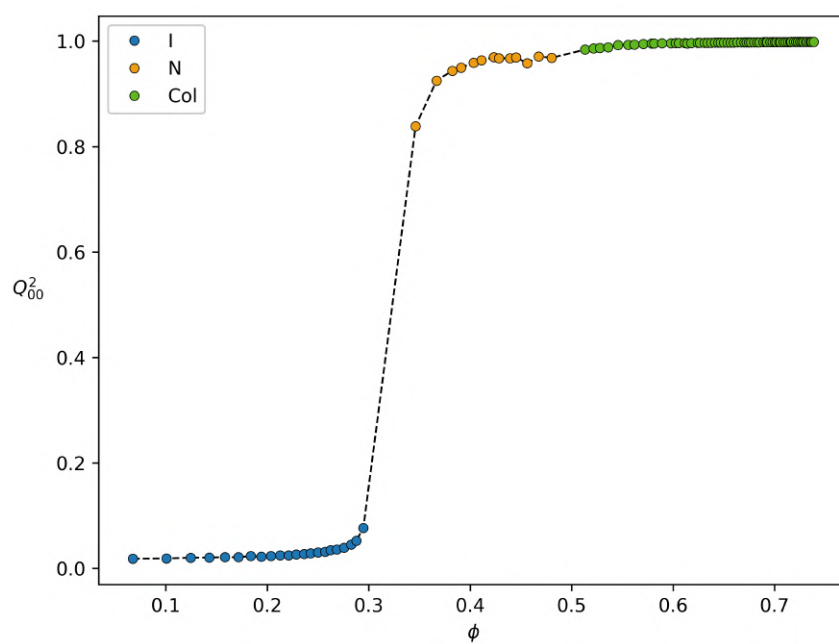


Figura 5.22. Parametro d'ordine nematico in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

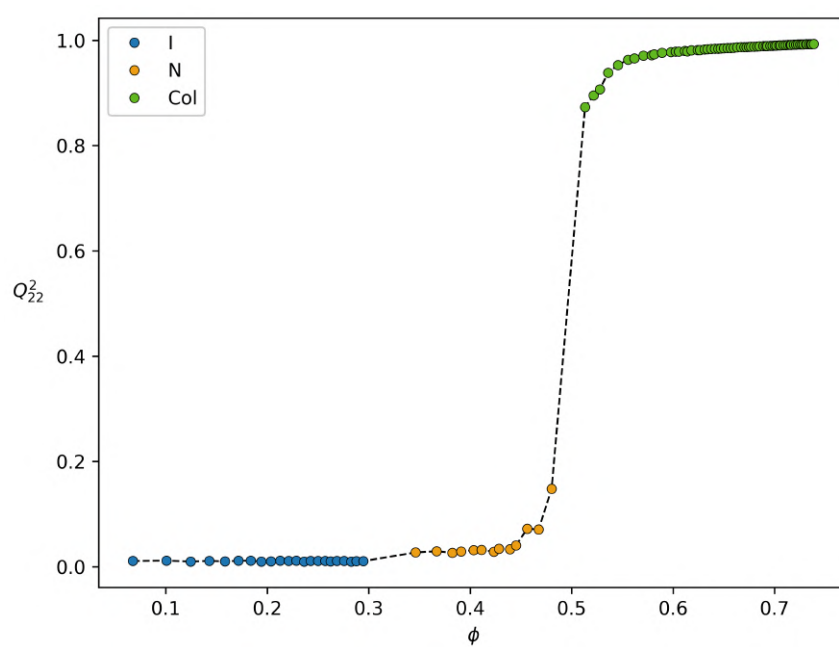


Figura 5.23. Parametro d'ordine biassiale in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

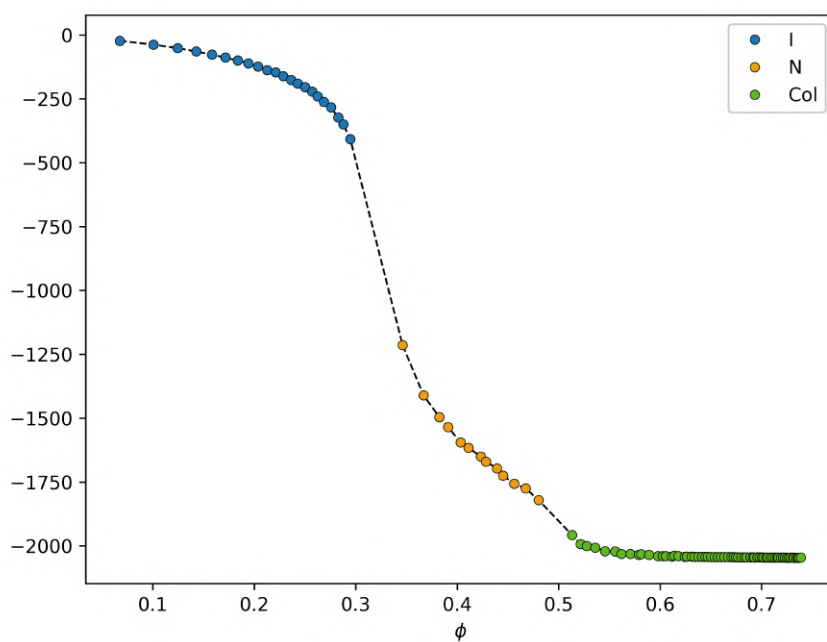


Figura 5.24. Energia del sistema in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

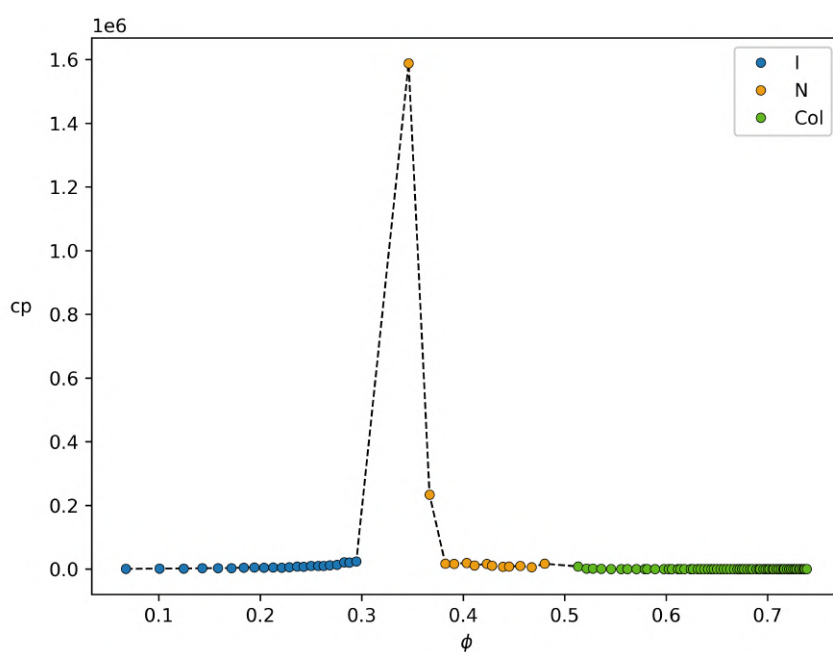


Figura 5.25. Calore specifico a pressione costante del sistema in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

5.4 Modello dotato di quattro patch

L'ultimo modello considerato, formato da parallelepipedi duri dotati di quattro patch, è stato studiato alle temperature $T = 0.1, 0.12$ e 0.2 utilizzando il MC NPT. In questo caso, la configurazione delle particelle permette la formazione di vere e proprie catene. Si può notare l'assenza di branching, ovvero la formazione di strutture ramificate, a favore di catene polimeriche. La formazione di strutture ramificate è, in linea di principio, concessa dalla geometria delle particelle, tuttavia la configurazione iniziale scelta, ovvero un reticolo cristallino (vedi paragrafo 3.7), lo rende meno probabile. Da ciò deriva che, molto probabilmente, le fasi ottenute in questa analisi sono metastabili in quanto fortemente dipendenti dalla configurazione iniziale. Infatti, queste fasi risultano molto diverse da quelle ottenute negli esperimenti di laboratorio, come viene descritto nel paragrafo 5.5.

Vengono descritte brevemente le fasi ottenute nel caso di particelle dotate di quattro patch.

Fase isotropa

La funzione di distribuzione a coppie risulta uniforme in tutte le direzioni. L'asse nematico, quindi, è stato scelto in maniera arbitraria.

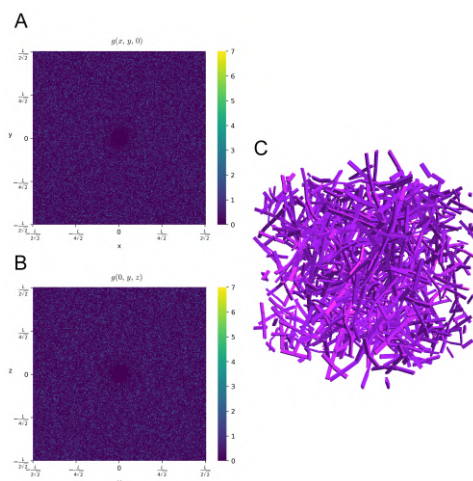


Figura 5.26. Funzione di distribuzione a coppie della fase isotropa con $P^* = 0.11$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C: rappresentazione del sistema tramite programma MOLGL.

Fase nematica

Le particelle presentano un'anisotropia orientazionale, allineandosi lungo l'asse nematico. Sul piano perpendicolare all'asse nematico il sistema risulta uniforme mentre dalla distribuzione $g(0, y, z)$ si nota l'allineamento del sistema.

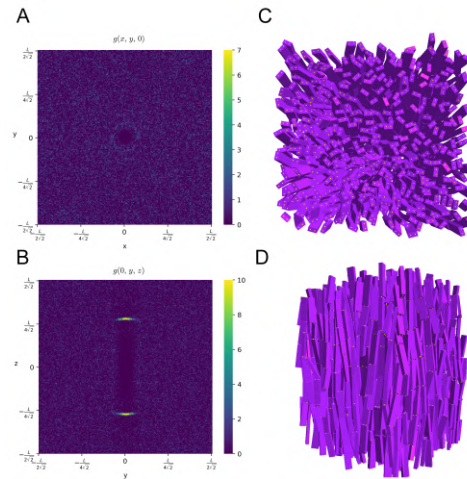


Figura 5.27. Funzione di distribuzione a coppie della fase smettica con $P^* = 1.28$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C, D: rappresentazione frontale e laterale del sistema tramite programma MOLGL.

Fase colonnare

Sul piano perpendicolare all'asse \hat{n} il sistema forma un reticolo rettangolare. La distribuzione $g(0, y, z)$ mostra la formazione di colonne.

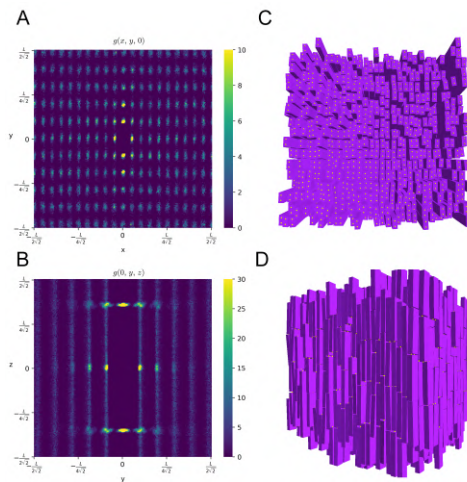


Figura 5.28. Funzione di distribuzione a coppie della fase colonnare con $P^* = 11.9$. A: $g(x, y, 0)$. B: $g(0, y, z)$. C, D: rappresentazione frontale e laterale del sistema tramite programma MOLGL.

5.4.1 T 0.1

Il grafico 5.29 riporta l'equazione di stato del sistema nel caso di particelle dotate di quattro patch e con temperatura $T = 0.1$.

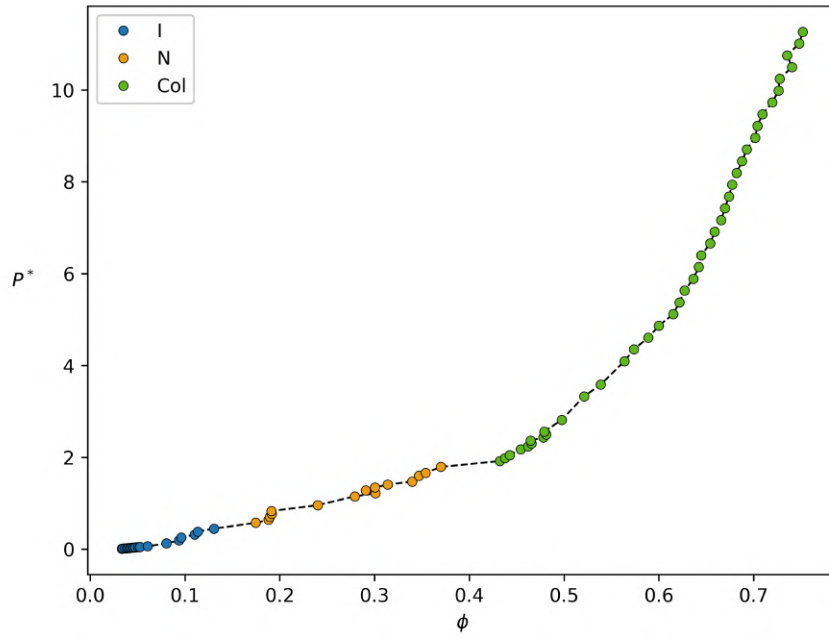


Figura 5.29. EOS del sistema formato da 2048 parallelepipedi duri dotati di due patch a temperatura $T = 0.1$.

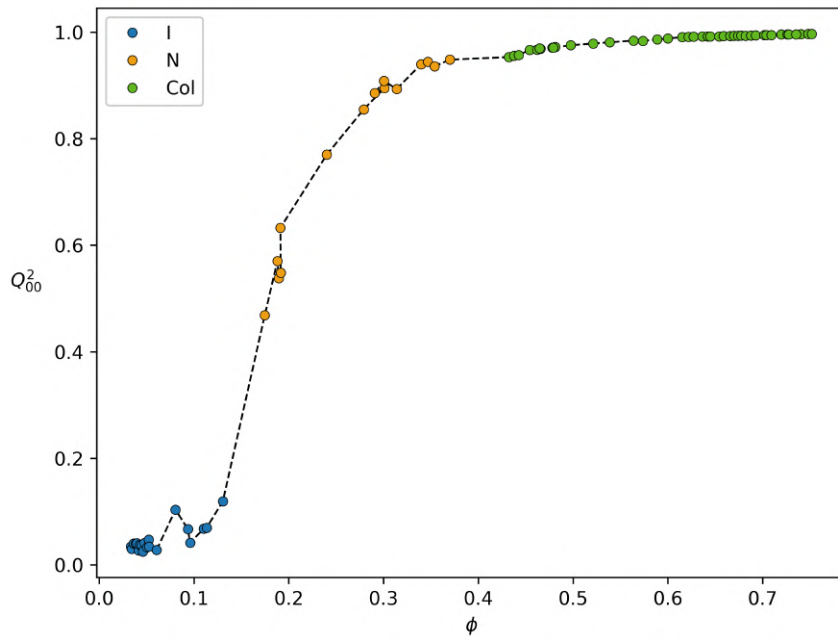


Figura 5.30. Parametro d'ordine nematico in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

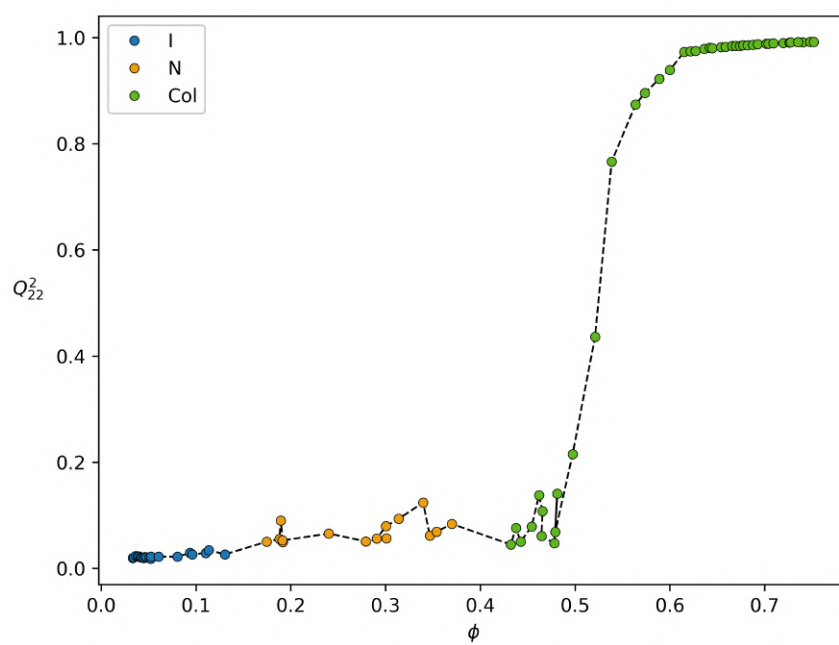


Figura 5.31. Parametro d'ordine biassiale in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

5.4.2 T 0.12

Vengono riportati i risultati delle simulazioni MC NPT nel caso di particelle dotate di quattro patch alla temperatura $T = 0.12$.

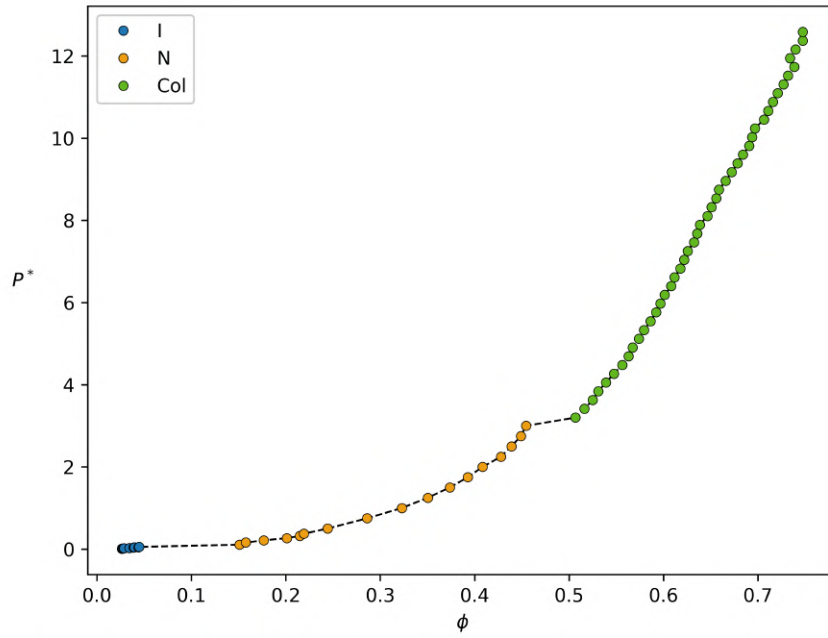


Figura 5.32. EOS del sistema formato da 2048 parallelepipedi duri dotati di due patch a temperatura $T = 0.12$.

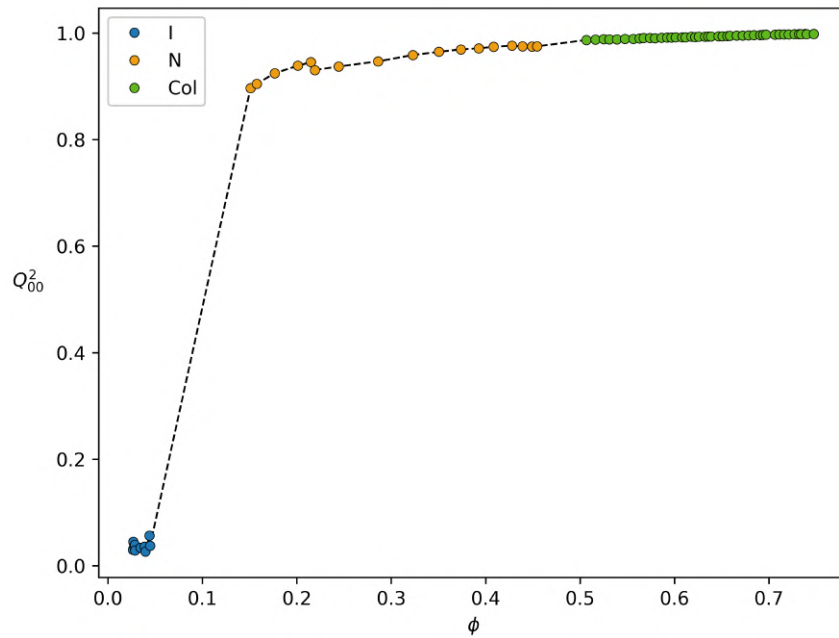


Figura 5.33. Parametro d'ordine nematico in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

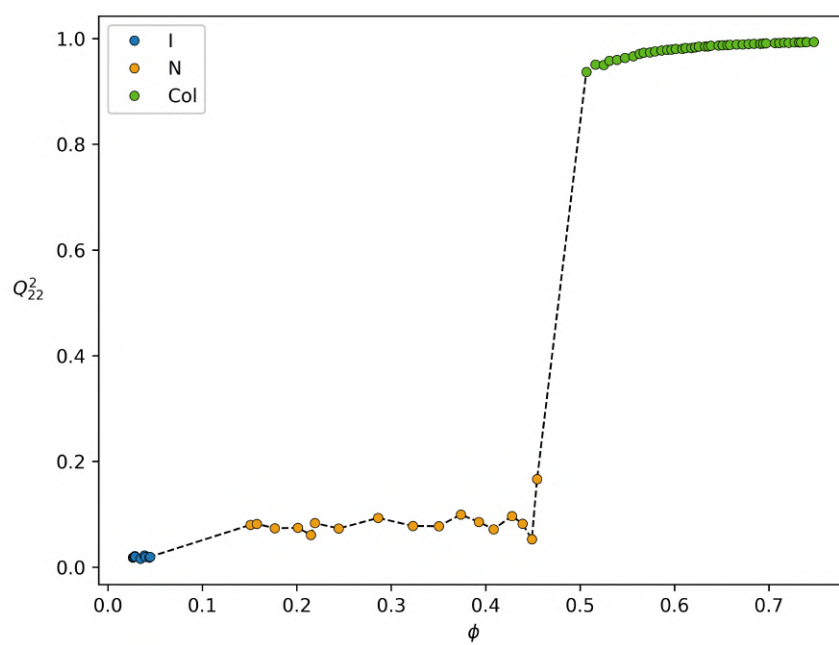


Figura 5.34. Parametro d'ordine biassiale in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

5.4.3 T 0.2

L'equazione di stato del sistema nel caso di particelle dotate di quattro patch e con temperatura $T = 0.2$ è riportata nell'immagine 5.35. I dati sono coerenti con le temperature precedenti.

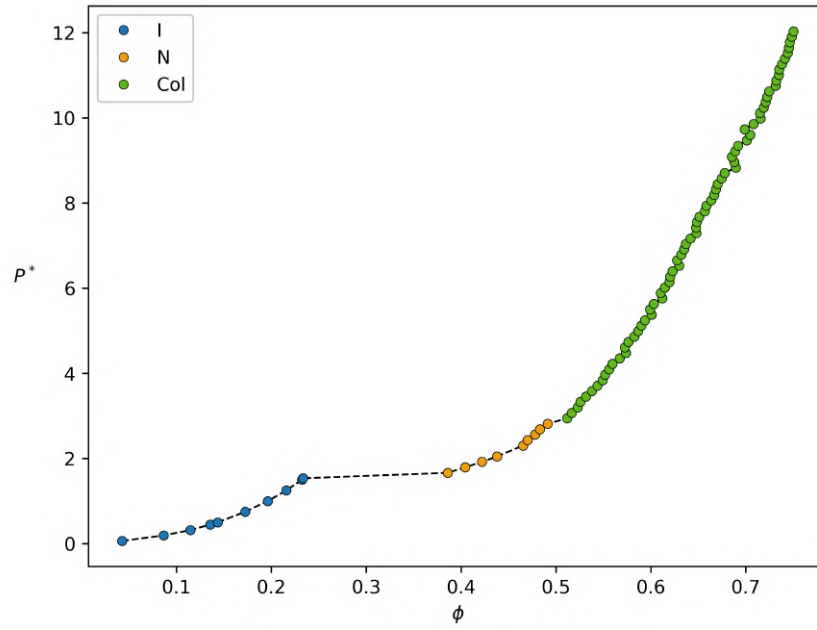


Figura 5.35. EOS del sistema formato da 2048 parallelepipedi duri dotati di due patch a temperatura $T = 0.2$.

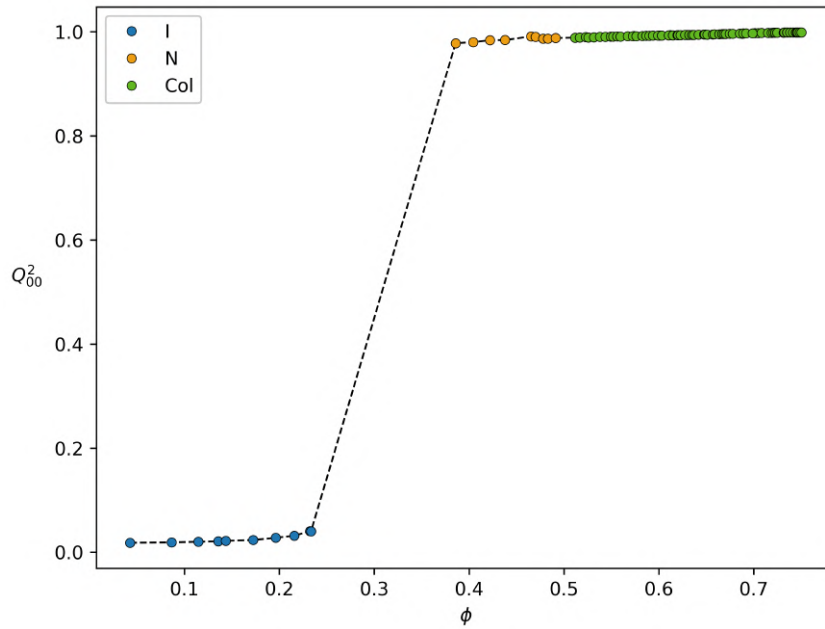


Figura 5.36. Parametro d'ordine nematico in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

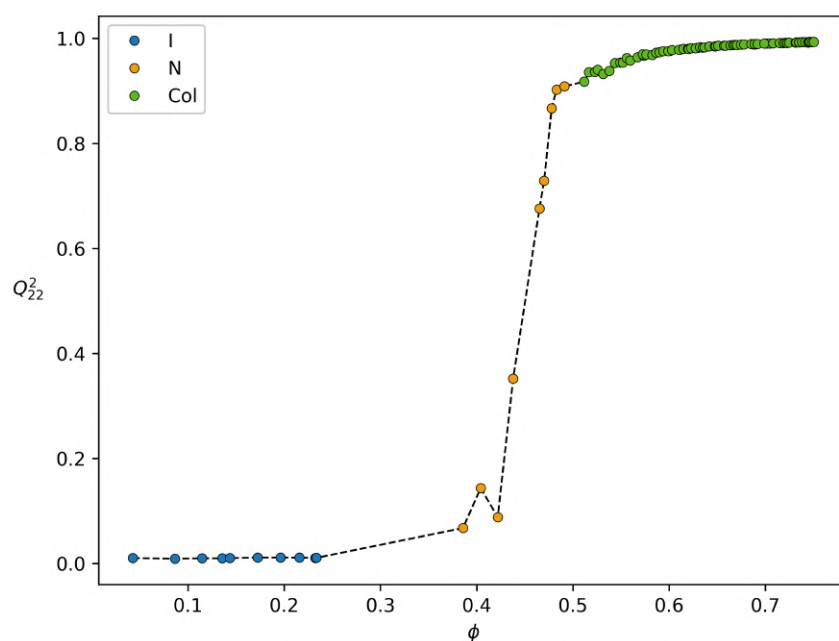


Figura 5.37. Parametro d'ordine biassiale in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

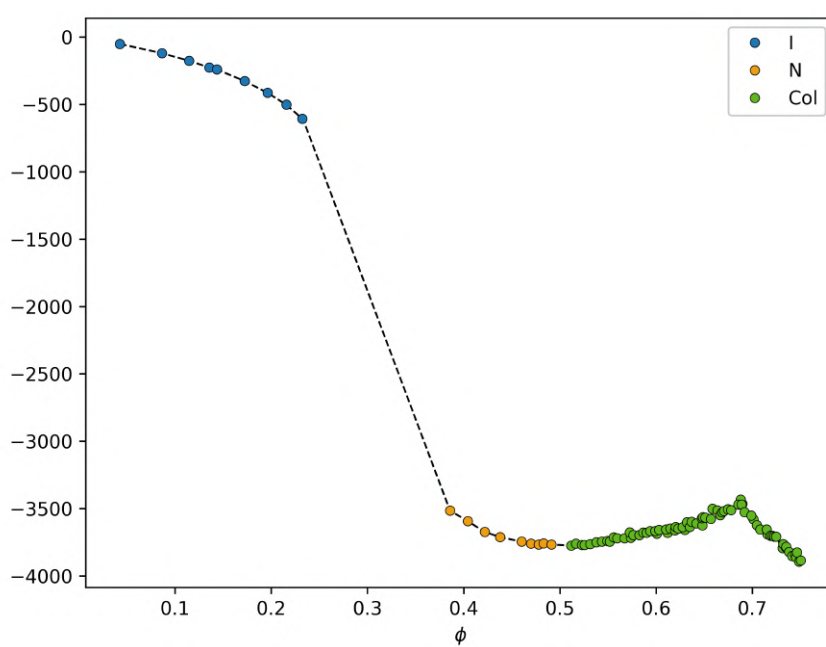


Figura 5.38. Energia del sistema in funzione del grado di impacchettamento ϕ .

5.5 Confronto con i dati sperimentali

In questo paragrafo vengono mostrati i risultati degli esperimenti condotti presso i laboratori di Jülich dal gruppo del dott. Emmanuel Stiakakis e confrontati con quelli ottenuti dalle simulazioni.

I dati sperimentalmente osservati in laboratorio mostrano tre fasi principali:

- isotropa I. Le particelle sono disposte in maniera casuale sia spazialmente che orientazionalmente.
- smettica "monolayer" Sm_m -A. Le particelle si dispongono su piani equidistanti (figura 5.39 A), questa fase coincide con quella descritta nel paragrafo 4.1.
- smettica "bilayer" Sm_b -A. Nel caso di particelle dotate di due siti attrattivi gli esperimenti hanno riscontrato una fase smettica dove i piani sono formati da dimeri (figura 5.39 B). In questo caso, quindi, andando a vedere la $g(r)$ otterremmo una fase smettica dove le particelle non risultano equidistanti lungo l'asse nematico.

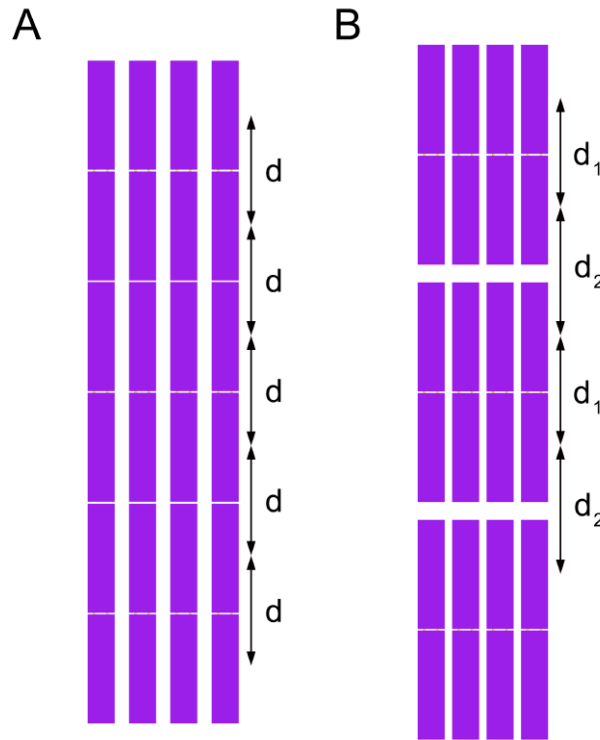


Figura 5.39. A: rappresentazione della fase smettica "monolayer". Le particelle si dispongono a formare piani con distanza d . B: i piani formati non sono equidistanti, bensì si formano dei dimeri, con distanza d_1 fra le particelle che lo compongono, che formano piani distanti d_2 fra loro.

I dati sperimentali vengono mostrati in valori di concentrazione che può essere ottenuta come la densità in numero moltiplicata per la massa della particella in Kg.

Dato che le particelle utilizzate sono composte da 96 pb, ovvero due duplex ognuno da 48 pb, e il peso medio di una coppia di basi è 660 *uma*, si ottiene:

$$c = \frac{\phi}{2 \cdot 4 \cdot 16} 96 \cdot 660 \frac{mg}{ml} \quad (5.3)$$

dove sono state considerate le conversioni adatte.

Nella figura 5.40 sono riassunti i risultati ottenuti sperimentalmente per le particelle senza patch (FC-2Helix), con due patch (SC-2Helix) e con quattro patch (SE-2Helix).

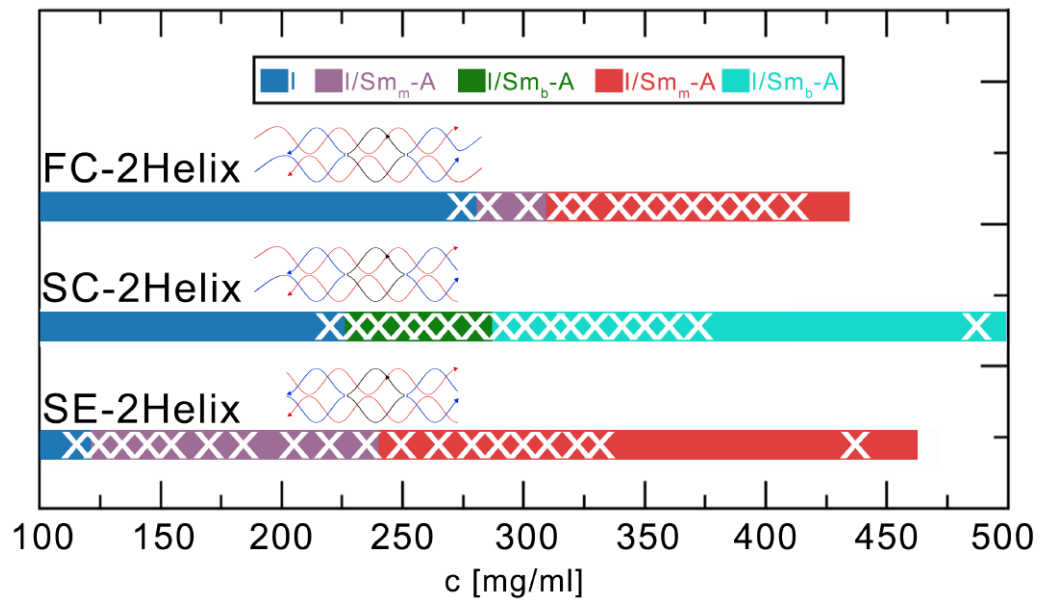


Figura 5.40. Risultati di laboratorio per i tre tipi di particelle utilizzate. Sono presenti le fasi isotropa, smettica monolayer e smettica bilayer. Le croci indicano i dati sperimentali ottenuti.

Nella figura 5.41 vengono mostrati i risultati delle simulazioni MC NPT ottenute per i tre modelli alla temperatura $T = 0.12$. È stata scelta questa temperatura per il confronto dei dati in quanto rispecchia più correttamente la probabilità di legame delle particelle sperimentali.

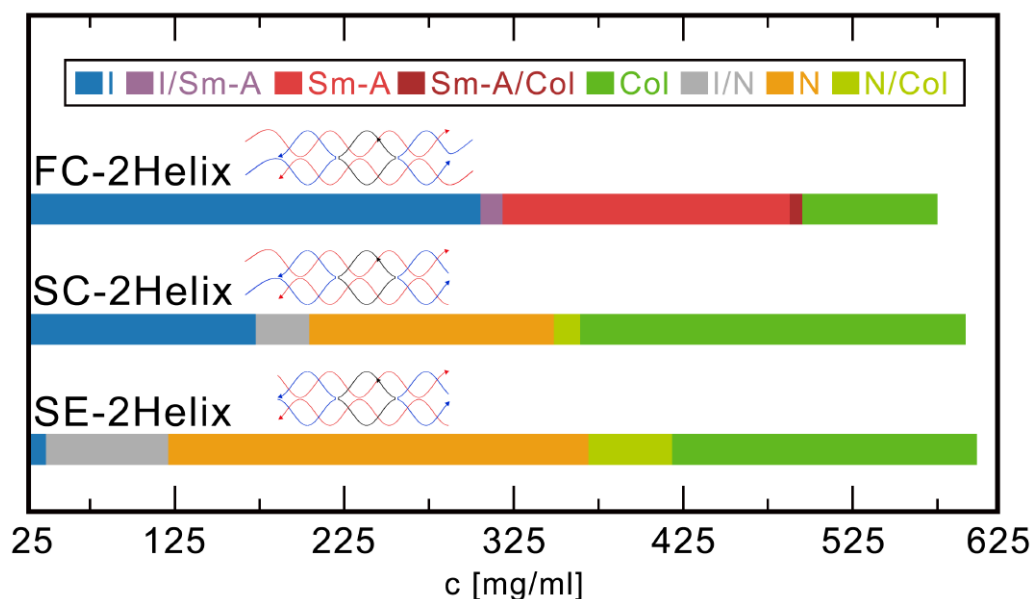


Figura 5.41. Risultati delle simulazioni per i tre tipi di particelle utilizzate a $T = 0.12$. Sono presenti le fasi isotropa, smettica, colonnare e nematica.

Particelle senza patch

Le simulazioni relative alle particelle senza patch sono quelli più simili ai dati sperimentali. La transizione I/Sm-A è presente ad una concentrazione concorde ai dati di laboratorio ($c \sim 300 \frac{mg}{ml}$).

I dati sperimentali non presentano una fase colonnare in quanto risulta complicato ottenere delle concentrazioni così elevate. Inoltre, dall'analisi descritta nel paragrafo 5.2.1 è emerso che la fase colonnare è spuria, dovuta ad effetti di taglia finita del sistema.

I dati ottenuti dalle simulazioni, quindi, sono coerenti con gli esperimenti, tuttavia manca un accordo perfetto. Questo può essere dovuto al fatto che nel nostro modello abbiamo assunto l'assenza di effetti elettrostatici, ovvero uno schermaggio totale delle cariche all'interno delle particelle. Come è noto, tuttavia, i duplex di DNA presentano delle cariche efficaci dovute ai gruppi fosfato presenti nello scheletro. Per tenere conto anche di questa interazione repulsiva è possibile, in prima approssimazione, aumentare il volume delle particelle in modo da modificarne il volume escluso.

Particelle dotate di due e quattro patch

Nei casi di particelle dotate di due e quattro patch i dati ottenuti presso il laboratorio di Jülich e le simulazioni effettuate sono molto differenti. Innanzitutto, la prima fase stabile che si viene a formare negli esperimenti è quella smettica mentre le simulazioni indicano una fase nematica. Inoltre, i nostri dati mostrano una fase colonnare, assente negli esperimenti. Queste due osservazioni fanno capire come negli esperimenti sia ben presente il branching, in contrapposizione con la formazione di polimeri del nostro modello. Un comportamento così diverso fra i due sistemi

può essere spiegato considerando la configurazione iniziale scelta (vedi paragrafo 3.7). Infatti, il sistema, per aumentare la velocità di equilibratura, viene espanso da una fase cristallina. Le particelle, quindi, hanno un'alta probabilità di legarsi fra loro formando doppi legami e favorendo la formazione di polimeri. Per ottenere un risultato simile a quello sperimentale si potrebbe partire da una fase isotropa, lasciando comprimere il sistema. Questo metodo, tuttavia, potrebbe portare a una lenta equilibratura. Una seconda opzione sarebbe l'utilizzo di una configurazione iniziale simile al reticolo cristallino utilizzato ma dove ogni piano viene traslato rispetto a quello precedente. In questo modo si aumenta la probabilità che si creino strutture ramificate.

5.6 Analisi della distribuzione della grandezza dei cluster

I risultati mostrano come i sistemi studiati non presentano branching, andando a formare dimeri, nel caso di particelle con due patch, o polimeri, nel caso con quattro siti. Questo porta alla possibilità di studiare la distribuzione della grandezza delle catene, la loro lunghezza media e l'energia per particella, come descritto nel paragrafo 4.7.4. In particolare, sono stati eseguiti dei fit per entrambi i modelli considerati.

Particella dotata di due patch

È stato eseguito un fit utilizzando l'andamento teorico valido per particelle dotate di una patch. I nostri dati saranno coerenti con questa teoria nel caso in cui siano presenti per la maggior parte doppi legami. Nella figura 5.42 sono riportati i risultati del fit dell'energia per particella dei dati relativi alla fase nematica del modello dotato di due patch e la lunghezza media dei cluster del sistema con temperatura $T = 0.12$. In particolare, sono stati utilizzati come parametri liberi k e Δ_0 .

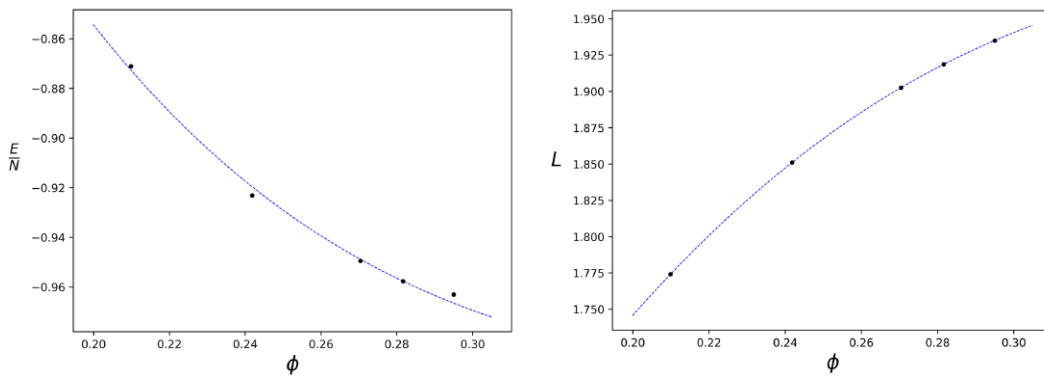


Figura 5.42. Risultati del fit per il modello dotato di due patch attrattive con temperatura $T = 0.12$. Sulla sinistra sono riportati i valori di energia per particella e il risultato del fit (linea blu tratteggiata). A destra è riportata la lunghezza media dei cluster ottenuta tramite l'equazione (4.47).

Il fit ha dato come ha dato come risultati $k = 13.58$ e $\Delta_0 = 4.048 \cdot 10^{-5}$. I dati derivanti dalle simulazioni risultano coerenti con la teoria utilizzata, confermando che le particelle possono essere considerate a tutti gli effetti monofunzionali. In questo caso, quindi, è confermata l'origine della fase nematica che emerge a seguito della formazione di catene nel sistema.

Particella dotata di quattro patch

Nel caso in cui le particelle facciano prevalentemente doppi legami le particelle seguono l'andamento teorico delle particelle bifunzionali. Nel caso di particelle dotate di quattro patch è stato svolto un fit dell'energia per particella del sistema a temperatura $T = 0.1$ per la fase nematica utilizzando l'equazione (4.56). La lunghezza media delle catene è stata ottenuta utilizzando sia l'approssimazione di catene lunghe (equazione (4.58)) sia di catene corte (equazione (4.59)), ottenendo risultati pressoché uguali. È stato fissato il valore di $\alpha = 30$ che corrisponde ad un valore del parametro d'ordine nematico $S = 0.98$. I parametri liberi del fit sono k_N e $e^{\Delta F_b}$. Nella figura 5.43 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi.

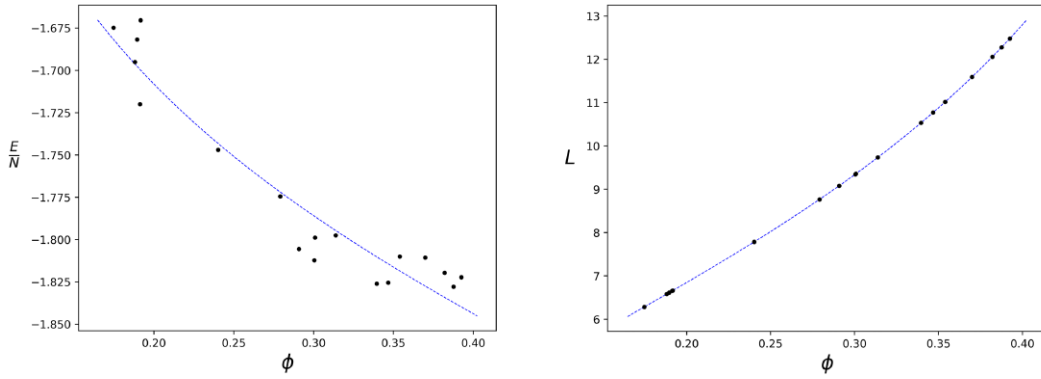


Figura 5.43. A sinistra: risultati del fit dell'energia per particella per il modello dotato di quattro patch. In blu viene riportata la funzione con i parametri ottenuti dal fit. A destra: lunghezza media delle catene ottenuta tramite l'equazione 4.58.

I parametri ottenuti sono $k_I = 1.24$ e $e^{\Delta F_b} = 1.29$. Il sistema, come nel caso con due patch, è coerente con la teoria di Wertheim per particelle bifunzionali. Anche in questo caso la fase nematica si rivela essere più stabile della fase smettica la quale, quindi, risulta assente.

Conclusioni

In questo capitolo verranno esposti brevemente i risultati ottenuti nella tesi.

È stato sviluppato un programma in C++ al fine di studiare il comportamento di tre sistemi formati da nanomattoncini di DNA: nel primo i componenti interagiscono fra loro solamente mediante volume escluso, nel secondo e nel terzo, invece, sono presenti anche interazioni idrofobiche fra i gruppi aromatici che compongono le particelle. Questi sono stati modellizzati utilizzando un insieme di parallelepipedi duri con l'aggiunta, dove necessario, di patch attrattive.

È possibile, quindi, sintetizzare i risultati ottenuti:

- Al fine di verificare la correttezza del codice utilizzato, è stata calcolata l'equazione di stato a basse densità per il modello privo di siti attrattivi. I risultati sono stati confrontati con l'espansione del viriale fermata al secondo ordine. Per fare ciò, è stato calcolato il secondo coefficiente del viriale tramite una simulazione Monte Carlo Hit and Miss. Il fit dell'equazione di stato risulta coerente con il comportamento gassoso atteso.
- Nel caso di particelle senza patch sono state ottenute le fasi isotropa, smettica e colonnare, coerentemente con gli studi svolti precedentemente su particelle di forma simile. In particolare, è possibile notare come il rapporto d'aspetto di queste particelle risulti troppo basso per far sì che si sviluppi una fase nematica.
- Nel caso di particelle dotate di due siti attrattivi su una faccia, sono state riscontrate le fasi isotropa, nematica e colonnare. A causa della presenza di interazioni idrofobiche le particelle tendono a unirsi fra loro a formare dimeri. Questo fa sì che il rapporto d'aspetto raddoppi, portando all'emergere della fase nematica. L'assenza della fase smettica, invece, è spiegata dalla polidispersività del sistema la quale rende impossibile il conseguirsi di questa fase. Il sistema presenta un comportamento simile per tutte e tre le temperature analizzate. Tuttavia, alle temperature più basse si è notato come le particelle una volta unite non si dividono, anche nella fase isotropa, a causa del potenziale a buca quadrata utilizzato.
- Il sistema formato da particelle dotate di quattro patch presenta le stesse fasi del caso con due, ovvero la fase isotropa, nematica e colonnare. Tuttavia, in questo caso le particelle hanno la possibilità di creare lunghe catene polimeriche, rendendo il sistema più difficile da equilibrare in maniera opportuna.

Il modello utilizzato è risultato soddisfacente nella descrizione del comportamento di nanomattoncini di DNA in assenza di patch. In particolare, sia le fasi che le concentrazioni ottenute dalle simulazioni sono coerenti con i dati sperimentali di laboratorio. I casi, invece, di particelle dotate di due e quattro patch risultano molto differenti dagli esperimenti ottenuti a Jülich. Nelle simulazioni, infatti, le particelle risultano avere un comportamento monofunzionale o bifunzionale, formando dimeri e catene polimeriche. Questa osservazione porta alla conclusione che le particelle degli esperimenti in laboratorio sono soggette al branching, formando delle strutture ramificate al posto di polimeri. In particolare, nel caso di parallelepipedi con due patch ogni particella dovrebbe legarsi ad altre due particelle per dare origine a una fase smettica bilayer e per non formare dimeri. Nel caso di particelle con quattro patch, per ottenere una fase smettica monolayer questo deve avvenire su entrambe le facce dove sono presenti siti attrattivi: ogni particella, quindi, dovrebbe legarsi con altre quattro. Il modello scelto e la configurazione iniziale nel caso di particelle dotate di patch possono essere modificate al fine di ottenere dei risultati più coerenti con gli esperimenti. Il modello utilizzato è risultato robusto, ottenendo le stesse fasi al variare della temperatura del sistema.

Il programma sviluppato può essere opportunamente modificato per studiare casi differenti, come ad esempio la presenza di ulteriori patch attrattive dovute alla presenza di più di due duplex di DNA. In particolare, in laboratorio sono già state studiate particelle formate da tre duplex di DNA, per le quali dovrebbe essere più significativo il ruolo giocato dalla loro forma biassiale relativamente alle proprietà fisiche del sistema. Il programma utilizzato in questa analisi può essere, inoltre, migliorato per aumentarne la velocità di esecuzione e di equilibratura. In particolare, l'utilizzo combinato di liste di Verlet e liste concatenate può ridurre ulteriormente la complessità computazionale.

Appendice A

Dettagli del codice in C++

In questa appendice vengono brevemente illustrati alcuni aspetti del codice sviluppato in C++ al fine di svolgere le simulazioni Monte Carlo.

Struttura delle classi

Sono state utilizzate tre classi diverse contenute in un file header:

- **System:** in questa classe sono racchiuse tutte le informazioni principali del sistema, quali il numero di particelle N , la temperatura T , la pressione P e i lati L_i della scatola di simulazione. Inoltre, in essa sono definite le proprietà delle particelle, come le dimensioni degli assi, e delle patch, numero di patch presenti, la dimensione e l'energia di legame. In questa classe è presente il tipo di simulazione voluta, NVT o NPT, e, nel caso di simulazione a pressione costante, il tipo di espansione utilizzata (isotropa o anisotropa, vedi paragrafo 2.4.3). Infine, sono racchiuse le due liste utilizzate, una per le particelle e una per le patch, e le variabili per le mosse di prova, come ad esempio la lunghezza massima di traslazione.
- **Patch:** in questa classe sono presenti le coordinate di una patch e le coordinate della cella di appartenenza, ovvero $c_{ptot}[4] = [c_{px}, c_{py}, c_{pz}, c_p]$.
- **Particle:** in questa classe sono memorizzate le coordinate e le matrici di orientazione delle particelle. Inoltre, come per le patch, sono presenti le coordinate della cella di appartenenza della particella. Infine, viene definito un vettore di oggetti di tipo Patch in modo tale da legare un sito alla particella su cui è posta.

Liste concatenate

Sono state utilizzate due tipi di liste concatenate. Queste vengono create tramite due routine (CreatePartList e CreatePatchList) che vengono richiamate all'inizializzazione del sistema e, in caso di simulazione NPT, e durante una mossa di volume. Nel caso di mosse traslazionali o rotazionali vengono richiamate due routine (UpdatePartList e UpdatePatchList) che utilizzano il metodo descritto nella figura 3.14.

L'eventuale intersezione di un parallelepipedo con le altre viene verificata tramite la funzione `Overlap` la quale, controllando il contenuto della cella e di quelle vicine, restituisce -1 nel caso in cui ci sia overlap, 1 altrimenti. Questa funzione richiama una routine, sviluppata da De Michele, che utilizza il teorema dell'asse separatore, come descritto nel paragrafo 3.4. Per il calcolo dell'energia di una particella viene utilizzata la funzione `PatchOverlap` la quale, utilizzando la lista concatenata relativa alle patch, controlla l'eventuale formazione di legami, ovvero la sovrapposizione delle patch con quelle delle particelle circostanti.

Salvataggio e caricamento della configurazione

È stata implementata una funzione, chiamata `Autosave`, per salvare periodicamente la configurazione del sistema, ovvero tutte le informazioni necessarie per la simulazione, sul file di testo "autosave.txt". In questo modo, utilizzando un'altra routine chiamata `Load`, è possibile riprendere la simulazione in caso vi sia necessità. Ad esempio, nel caso in cui il sistema non abbia raggiunto pienamente la configurazione di equilibrio, è possibile aumentare il numero di passi Monte Carlo totali e ripartire dalla configurazione salvata senza perdere le informazioni ottenute precedentemente.

Bibliografia

- [1] ALLEN, M. P. Computer simulation of a biaxial liquid crystal. *Liquid Crystals*, **8** (1990), 499. doi:10.1080/02678299008047365.
- [2] ALLEN, M. P. AND TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, USA (1989). ISBN 0198556454.
- [3] AMALDI, F., BENEDETTI, P., PESOLE, G., AND PLEVANI, P. *Biologia Molecolare*. Casa Editrice Ambrosiana (2014). ISBN 9788808185679.
- [4] ANDERSEN, E. S., ET AL. Self-assembly of a nanoscale DNA box with a controllable lid. *Nature*, **459** (2009), 73. doi:10.1038/nature07971.
- [5] ARUNAN, E., ET AL. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.*, **83** (2011), 1637. doi:10.1351/PAC-REC-10-01-02.
- [6] BELLI, S., PATTI, A., DIJKSTRA, M., AND VAN ROIJ, R. Polydispersity stabilizes biaxial nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*, **107** (2011). doi:10.1103/physrevlett.107.148303.
- [7] BELLINI, T., CERBINO, R., AND ZANCHETTA, G. *DNA-Based Soft Phases*, pp. 225–279. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2012). ISBN 978-3-642-27591-3. doi:10.1007/128_2011_230.
- [8] BIANCHI, E., BLAAK, R., AND LIKOS, C. N. Patchy colloids: state of the art and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011), 6397. doi:10.1039/c0cp02296a.
- [9] BOLHUIS, P. AND FRENKEL, D. Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders. *The Journal of Chemical Physics*, **106** (1997), 666. doi:10.1063/1.473404.
- [10] COUTINHO, M. G. *Dynamic Simulations of Multibody Systems*. Springer New York (2001). doi:10.1007/978-1-4757-3476-8.
- [11] COWAN, B. *Topics in Statistical Mechanics*. Imperial College Press Advanced Physics Text. World Scientific Publishing Company (2005). ISBN 1911298364, 9781911298366.
- [12] CUETOS, A., DENNISON, M., MASTERS, A., AND PATTI, A. Phase behaviour of hard board-like particles. *Soft Matter*, **13** (2017), 4720. doi:10.1039/c7sm00726d.

- [13] CUETOS, A., RAFAEL, M., CORBETT, D., AND PATTI, A. Biaxial nematics of hard cuboids in an external field. *Soft Matter*, **15** (2019), 1922. doi:10.1039/c8sm02283f.
- [14] DE GENNES, P. G. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press Oxford University Press, Oxford New York (1993). ISBN 0198520247.
- [15] DE MICHELE, C. Simulating hard rigid bodies. *Journal of Computational Physics*, **229** (2010), 3276. doi:10.1016/j.jcp.2010.01.002.
- [16] DE MICHELE, C., BELLINI, T., AND SCIORTINO, F. Self-assembly of bifunctional patchy particles with anisotropic shape into polymers chains: Theory, simulations, and experiments. *Macromolecules*, **45** (2011), 1090. doi:10.1021/ma201962x.
- [17] DE MICHELE, C., ROVIGATTI, L., BELLINI, T., AND SCIORTINO, F. Self-assembly of short DNA duplexes: from a coarse-grained model to experiments through a theoretical link. *Soft Matter*, **8** (2012), 8388. doi:10.1039/c2sm25845e.
- [18] DIERKING, I. *Textures of liquid crystals*. Wiley-VCH, Weinheim (2003). ISBN 3527307257.
- [19] DOUGLAS, S. M., DIETZ, H., LIEDL, T., HÖGBERG, B., GRAF, F., AND SHIH, W. M. Self-assembly of DNA into nanoscale three-dimensional shapes. *Nature*, **459** (2009), 414. doi:10.1038/nature08016.
- [20] DUMANLI, A. G. AND SAVIN, T. Recent advances in the biomimicry of structural colours. *Chemical Society Reviews*, **45** (2016), 6698. doi:10.1039/c6cs00129g.
- [21] DUSSI, S., CHIAPPINI, M., AND DIJKSTRA, M. On the stability and finite-size effects of a columnar phase in single-component systems of hard-rod-like particles. *Molecular Physics*, **116** (2018), 2792. doi:10.1080/00268976.2018.1471231.
- [22] FERNANDEZ-NIEVES, A. AND PUERTAS, A. M. *Fluids, Colloids and Soft Materials : an introduction to soft matter physics*. John Wiley & Sons (2016). ISBN 9781119220527.
- [23] FRENKEL, D. AND SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press (2001). ISBN 978-0-12-267351-1.
- [24] GOMPPER, G. AND SCHICK, M. *An Introduction to Soft Matter*, vol. 1: Polymer Melts and Mixtures. Wiley VCH Verlag GmbH (2005). ISBN 3527305009.
- [25] GUCKIAN, K. M., SCHWEITZER, B. A., REN, R. X.-F., SHEILS, C. J., TAHMASSEBI, D. C., AND KOOL, E. T. Factors contributing to aromatic stacking in water: evaluation in the context of DNA. *Journal of the American Chemical Society*, **122** (2000), 2213. doi:10.1021/ja9934854.
- [26] HAMLEY, I. W. *Introduction to Soft Matter*. John Wiley & Sons (2007). ISBN 0470516097.

- [27] HARRIOTT, L. Limits of lithography. *Proceedings of the IEEE*, **89** (2001), 366. doi:10.1109/5.915379.
- [28] HITCHCOCK, D. B. A history of the Metropolis–Hastings algorithm. *The American Statistician*, **57** (2003), 254. doi:10.1198/0003130032413.
- [29] HONG, F., ZHANG, F., LIU, Y., AND YAN, H. DNA origami: Scaffolds for creating higher order structures. *Chemical Reviews*, **117** (2017), 12584. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00825.
- [30] JACKSON, G., CHAPMAN, W. G., AND GUBBINS, K. E. Phase equilibria of associating fluids: Spherical molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*, **65** (1988), 1. doi:10.1080/00268978800100821.
- [31] JAYASRI, D., SASTRY, V. S. S., AND MURTHY, K. P. N. Wang-Landau Monte Carlo simulation of isotropic-nematic transition in liquid crystals. *Physical Review E*, **72** (2005). doi:10.1103/physreve.72.036702.
- [32] KE, Y., LIU, Y., ZHANG, J., AND YAN, H. A study of DNA tube formation mechanisms using 4-, 8-, and 12-helix DNA nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, **128** (2006), 4414. doi:10.1021/ja058145z.
- [33] KE, Y., ONG, L. L., SHIH, W. M., AND YIN, P. Three-Dimensional Structures Self-Assembled from DNA Bricks. *Science*, **338** (2012), 1177. doi:10.1126/science.1227268.
- [34] KROESE, D. P., BRERETON, T., TAIMRE, T., AND BOTEV, Z. I. Why the Monte Carlo method is so important today. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, **6** (2014), 386. doi:10.1002/wics.1314.
- [35] LI, H., CARTER, J. D., AND LABEAN, T. H. Nanofabrication by DNA self-assembly. *Materials Today*, **12** (2009), 24. doi:10.1016/s1369-7021(09)70157-9.
- [36] LIN, C., LIU, Y., RINKER, S., AND YAN, H. DNA Tile Based Self-Assembly : Building Complex Nanoarchitectures. *ChemPhysChem*, **7** (2006), 1641. doi:10.1002/cphc.200600260.
- [37] LIVOLANT, F. Ordered phases of DNA in vivo and in vitro. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **176** (1991), 117. doi:10.1016/0378-4371(91)90436-g.
- [38] LIVOLANT, F. AND LEFORESTIER, A. Condensed phases of DNA: Structures and phase transitions. *Progress in Polymer Science*, **21** (1996), 1115. doi:10.1016/s0079-6700(96)00016-0.
- [39] LUZZATI, V. AND NICOLAIEFF, A. Etude par diffusion des rayons x aux petits angles des gels d'acide désoxyribonucléique et de nucléoprotéines : (note préliminaire). *Journal of Molecular Biology*, **1** (1959), 127. doi:10.1016/s0022-2836(59)80041-3.

- [40] MCGROTHER, S. C., WILLIAMSON, D. C., AND JACKSON, G. A re-examination of the phase diagram of hard spherocylinders. *The Journal of Chemical Physics*, **104** (1996), 6755. doi:10.1063/1.471343.
- [41] MEDEROS, L., VELASCO, E., AND MARTÍNEZ-RATÓN, Y. Hard-body models of bulk liquid crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **26** (2014), 463101. doi:10.1088/0953-8984/26/46/463101.
- [42] METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., AND TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, **21** (1953), 1087. doi:10.1063/1.1699114.
- [43] METROPOLIS, N. AND ULAM, S. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, **44** (1949), 335. doi:10.1080/01621459.1949.10483310.
- [44] MULDER, B. Density-functional approach to smectic order in an aligned hard-rod fluid. *Physical Review A*, **35** (1987), 3095. doi:10.1103/physreva.35.3095.
- [45] NAKATA, M., ZANCHETTA, G., CHAPMAN, B. D., JONES, C. D., CROSS, J. O., PINDAK, R., BELLINI, T., AND CLARK, N. A. End-to-end stacking and liquid crystal condensation of 6- to 20-base pair DNA duplexes. *Science*, **318** (2007), 1276. doi:10.1126/science.1143826.
- [46] NGUYEN, K. T., SCIORTINO, F., AND DE MICHELE, C. Self-assembly-driven nematization. *Langmuir*, **30** (2014), 4814. doi:10.1021/la500127n.
- [47] ONSAGER, L. THE EFFECTS OF SHAPE ON THE INTERACTION OF COLLOIDAL PARTICLES. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **51** (1949), 627. doi:10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x.
- [48] PAWAR, A. B. AND KRETZSCHMAR, I. Fabrication, assembly, and application of patchy particles. *Macromolecular Rapid Communications*, (2010), 150. doi:10.1002/marc.200900614.
- [49] PEROUKIDIS, S. D. AND VANAKARAS, A. G. Phase diagram of hard board-like colloids from computer simulations. *Soft Matter*, **9** (2013), 7419. doi:10.1039/c3sm51165k.
- [50] POLSON, J. M. AND FRENKEL, D. First-order nematic-smectic phase transition for hard spherocylinders in the limit of infinite aspect ratio. *Physical Review E*, **56** (1997), R6260. doi:10.1103/physreve.56.r6260.
- [51] RAJABPOUR, A., AKIZI, F. Y., HEYHAT, M. M., AND GORDIZ, K. Molecular dynamics simulation of the specific heat capacity of water-cu nanofluids. *International Nano Letters*, **3** (2013). doi:10.1186/2228-5326-3-58.
- [52] ROBINSON, C. Liquid-crystalline structures in polypeptide solutions. *Tetrahedron*, **13** (1961), 219. doi:10.1016/s0040-4020(01)92215-x.

- [53] ROTHEMUND, P. W. K. Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns. *Nature*, **440** (2006), 297. doi:10.1038/nature04586.
- [54] ROVERE, M. *Appunti delle lezioni di Fisica dei Liquidi*. Università di Roma Tre.
- [55] SACCÀ, B. AND NIEMEYER, C. M. DNA Origami : The Art of Folding DNA. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012), 58. doi:10.1002/anie.201105846.
- [56] SALAMONCZYK, M., ET AL. Smectic phase in suspensions of gapped DNA duplexes. *Nature Communications*, **7** (2016). doi:10.1038/ncomms13358.
- [57] SCIORTINO, F., BIANCHI, E., DOUGLAS, J. F., AND TARTAGLIA, P. Self-assembly of patchy particles into polymer chains: A parameter-free comparison between Wertheim theory and Monte Carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, **126** (2007), 194903. doi:10.1063/1.2730797.
- [58] SCOFIELD, M. Nucleic Acids. *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, (2007), 1. doi:10.1016/B978-008055232-3.60059-5.
- [59] SEEMAN, N. The design and engineering of nucleic acid nanoscale assemblies. *Current Opinion in Structural Biology*, **6** (1996), 519. doi:10.1016/S0959-440X(96)80118-7.
- [60] SEEMAN, N. C. Nucleic acid junctions and lattices. *Journal of Theoretical Biology*, **99** (1982), 237. doi:10.1016/0022-5193(82)90002-9.
- [61] SEEMAN, N. C. Structural DNA Nanotechnology. *Methods in Molecular Biology*, **303** (2007), 143. doi:10.1017/CB09781139015516.
- [62] SEEMAN, N. C. AND CHEN, J. Synthesis from DNA of a Molecule with the Connectivity of a Cube. *Nature*, **350** (1991), 631. doi:10.1038/350631a0.
- [63] SEEMAN, N. C. AND SLEIMAN, H. F. DNA nanotechnology. *Nature Reviews Materials*, **3** (2017). doi:10.1038/natrevmats.2017.68.
- [64] SELINGER, J. V. *Introduction to the Theory of Soft Matter. From Ideal Gases to Liquid Crystals*. Springer-Verlag GmbH (2015). ISBN 331921053X.
- [65] SHIH, W. M., QUISPE, J. D., AND JOYCE, G. F. A 1.7-kilobase single-stranded DNA that folds into a nanoscale octahedron. *Nature*, **427** (2004), 618. doi:10.1038/nature02310.1.
- [66] STROOBANTS, A., LEKKERKERKER, H. N. W., AND ODIJK, T. Effect of electrostatic interaction on the liquid crystal phase transition in solutions of rodlike polyelectrolytes. *Macromolecules*, **19** (1986), 2232. doi:10.1021/ma00162a020.
- [67] TUCKERMAN, M. E. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford Graduate Texts (2010). ISBN 978-0-19-852526-4.

- [68] VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, **159** (1967), 98. doi:10.1103/physrev.159.98.
- [69] WANG, P., CHATTERJEE, G., YAN, H., LABEAN, T. H., TURBERFI, A. J., CASTRO, C. E., SEELIG, G., AND KE, Y. Practical aspects of structural and dynamic DNA nanotechnology. *MRS Bulletin*, **42** (2017), 889. doi:10.1557/mrs.2017.272.
- [70] WATSON, J. D. *THE DOUBLE HELIX: A Personal Account of the Discovery of the Structure of DNA*. New American Library (2001). ISBN 978-0-7432-1630-2.
- [71] WEI, B., DAI, M., AND YIN, P. Complex shapes self-assembled from single-stranded DNA tiles. *Nature*, **485** (2012), 623. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nature11075>, doi:10.1038/nature11075.
- [72] WERTHEIM, M. S. Thermodynamic perturbation theory of polymerization. *The Journal of Chemical Physics*, **87** (1987), 7323. doi:10.1063/1.453326.
- [73] YAKOVCHUK, P., PROTOZANOVA, E., AND FRANK-KAMENETSKII, M. D. Base-stacking and base-pairing contributions into thermal stability of the DNA double helix. *Nucleic Acids Research*, **34** (2006), 564. doi:10.1093/nar/gkj454.
- [74] ZAMPONI, F. *Meccanica statistica del gas rarefatto*. Università di Roma "La Sapienza" (2005).
- [75] ZANCHETTA, G. Spontaneous self-assembly of nucleic acids: liquid crystal condensation of complementary sequences in mixtures of DNA and RNA oligomers. *Liquid Crystals Today*, **18** (2009), 40. doi:10.1080/13583140903155093.
- [76] ZHANG, Z. AND GLOTZER, S. C. Self-assembly of patchy particles. *Nano Letters*, **4** (2004), 1407. doi:10.1021/nl0493500.
- [77] ZIAD, F. AND AGNIESZKA, S. *Clustering algorithms in radiobiology and DNA damage quantification*. Data Security, Data Mining and Data Management: Technologies and Challenges (2013).
- [78] ZWANZIG, R. First-order phase transition in a gas of long thin rods. *The Journal of Chemical Physics*, **39** (1963), 1714. doi:10.1063/1.1734518.