# Indice

1	Introduzione			
2	I cristalli liquidi2.1Mesofasi liquido cristalline2.2Mesofasi cromoniche			<b>7</b> 7 10
3	Teo	ria		<b>14</b>
	3.1	Tensor	e d'ordine nematico	14
	3.2	Teoria	di Onsager per la transizione di fase isotropo-nematica	16
		3.2.1	Un po' di storia: la transizione isotropo-nematica come	
			primo esempio di transizione di fase puramente entropica	16
		3.2.2	Teoria di Onsager	18
	3.3	Propri	età elastiche di sistemi nematici	23
		3.3.1	Curvature, energia libera di distorsione e costanti elastiche	23
		3.3.2	Espressione microscopica delle costanti elastiche	26
	3.4	$\operatorname{Sistem}$	ii cromonici: transizione di fase isotropo-nematica e costan-	
		ti elas	tiche	29
		3.4.1	Energia libera di Helmotz	29
		3.4.2	Entropia orientazionale	31
		3.4.3	Volume escluso	32
		3.4.4	Energia libera di legame	34
		3.4.5	Transizione isotropo-nematica e coesistenza	34
		3.4.0	Costanti elastiche cromoniche	30
4	Sim	ulazioi	ni	39
	4.1	Il met	odo Monte Carlo	39
		4.1.1	Il problema degli integrali termodinamici	39
		4.1.2	Integrazione Monte Carlo e importance sampling	41
		4.1.3	L'algoritmo di Metropolis	47
		4.1.4	Ensemble canonico (NVT)	50
		4.1.5	Ensemble isobarico (NPT)	52
		4.1.6	Simulazioni Monte Carlo: dettagli tecnici	57
			4.1.6.1 Modello coarse-grained di una molecola cromonica	57
			4.1.6.2 Overlap dei cilindri	59

		4.1.6.3 Condizioni periodiche al bordo	66
		4.1.6.4 Calcolo dell'energia	66
		4.1.6.5 Efficienza del Monte Carlo	71
	4.2	Metodo di Allen per il calcolo delle costanti elastiche	74
		4.2.1 Fluttuazioni del tensore d'ordine e fluttuazioni del diret-	
		tore nematico $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	74
		$4.2.2  {\rm Dalle\ fluttuazioni\ del\ tensore\ d'ordine\ alle\ costanti\ elastiche}$	76
		4.2.3 Calcolo degli errori sui valori delle funzioni $W_{\mu3}(\mathbf{k})$	78
	4.3	Altri codici implementati	80
		4.3.1 Calcolo di $W_{\infty}$	80
		4.3.2 Calcolo della funzione di distribuzione di coppia $g(\mathbf{r})$	80
5	Rist	ıltati delle simulazioni	85
	5.1	Overlap tra cilindri	85
	5.2	Costanti elastiche di Frank per un sistema di dischi duri piatti .	87
	5.3	Costanti elastiche di Frank per un sistema di dischi duri spessi	96
	5.4	Costanti elastiche di Frank per un sistema cromonico	104
	5.5	Conclusioni	125
$\mathbf{A}$	Тео	ria di Onsager: ulteriori dettagli 1	.27
	A.1	Energia libera di Helmotz per particelle a simmetria cilindrica	127
	A.2	Approssimazione gaussiana della distribuzione di Onsager: nor-	
		malizzazione	129
	A.3	Entropia di orientazione e secondo coefficiente del viriale in fase	
		neamtica	130

## Capitolo 1

## Introduzione

I cristalli liquidi sono delle fasi intermedie tra quella solida e quella liquida, pertanto hanno caratteristiche tipiche sia dei cristalli che dei liquidi. Queste fasi sono anche dette mesofasi e le particelle costituenti sono tipicamente di forma anisotropa: di solito, infatti, esse hanno forma allungata simile a quella di un bastoncino, oppure sono appiattite e di forma discoidale. Questa particolare morfologia molecolare fa sì che, partendo da uno stato di liquido isotropo in cui sia i baricentri che le orientazioni sono distribuiti in modo casuale, aumentando la concentrazione o abbassando la temperatura si giunge ad uno stato in cui i baricentri sono ancora distribuiti a caso nel volume, ma le particelle sono mediamente allineate lungo una certa direzione. Questo tipo di mesofase viene detta *nematica*: in essa vi è dunque il disordine traslazionale tipico dei liquidi e l'ordine orientazionale a lungo raggio che ricorda quello di un cristallo. Naturalmente la stessa mesofase può essere ottenuta anche fondendo un cristallo e inoltre è bene tener presente che questa non è l'unica mesofase possibile, ve ne sono infatti altre che si distiguono per il grado di ordine che si instaura nel sistema.

In questo lavoro di tesi è stato studiato mediante tecniche computazionali il comportamento di un sistema cromonico. I sistemi cromonici costituiscono una categoria particolare di cristalli liquidi. La loro peculiarità sta nel fatto che la formazione dello stato liquido cristallino è strettamente connessa al fenomeno del *self-assembly*: in questi sistemi le molecole sono in grado di impilarsi le une sulle altre formando dei polimeri reversibili che, per opportuni valori di densità e temperatura, tendono ad allinearsi lungo una medesima direzione.

Il termine "cromonico" deriva dal *disodio cromoglicato* (DSCG), un composto utilizzato per la produzione di un farmaco anti-asma che venne commercializzato nel Regno Unito col nome INTAL (INhibition To Allergy) e negli Stati Uniti come Chromolyn [1].

Nei primi anni '70 la casa farmaceutica produttrice avviò studi approfonditi sulla sostanza: per l'epoca, infatti, le fasi cromoniche erano praticamente una

#### $novità^1$ .

Circa venti anni più tardi si iniziò a realizzare che le caratteristiche uniche del DSCG non erano poi così uniche: si scoprì che molte altre sostanze utilizzate nella produzione di medicinali o di coloranti avevano un comportamento simile, in cui il processo di nematizzazione era guidato dal self-assembly. Quello dell'INTAL fu comunque il primo vero studio sistematico di uno stato cromonico e ne mise in luce le caratteristiche fondamentali.

Attualmente quello dei sistemi cromonici è un campo di ricerca aperto e potenzialmente molto fecondo, in quanto essi offrono svariate possibilità applicative [1]. I tipi di applicazioni in cui i cromonici vengono utilizzati possono essere divisi in due categorie: o si tratta di materiali preparati a partire da una mesofase, oppure le mesofasi stesse vengono sfruttate come dispositivo per portare a termine un certo compito. Nel primo caso rientrano le pellicole polarizzanti, i reticoli e gli strati di allineamento prodotti eliminando l'acqua da una mesofase. Nel secondo caso vi sono ad esempio le applicazioni in ambito biomedico in cui fasi cromoniche vengono utilizzate come biosensori in grado di rilevare la presenza di anticorpi specifici.

Si tratta quindi di un ambito di studio in pieno sviluppo e non del tutto compreso. Sebbene infatti lo stato attuale dell'arte permetta di inquadrare in modo esaustivo la fenomenologia relativa ai diagrammi di fase di questi sistemi [2], non si può dire altrettanto per quel che riguarda le proprietà elastiche.

Il motivo per cui si parla di elasticità in questo contesto è molto semplice: un sistema in fase nematica tende ad avere le particelle orientate in una stessa direzione; la presenza di un campo esterno o di fluttuazioni termiche può modificare questo allineamento, portando il sistema in una configurazione di energia libera più elevata, ma questo può essere fatto solo pagando un certo costo in energia libera. Per piccole distorsioni, e quindi per piccole variazioni di energia libera, si assume che il "prezzo" da pagare sia esprimibile come una funzione quadratica della distorsione. Dato che una simile espressione ha una forma funzionale analoga a quella dell'energia di un oscillatore armonico, si parla di elasticità e la costante che vi compare può essere considerata come una costante elastica. La situazione in realtà è più complessa e si possono introdurre svariate costanti elastiche, dette di Frank, ciascuna relativa a diversi tipi di distorsione, ma questo sarà spiegato in modo esaustivo più avanti.

Qui ci limitiamo a porre in evidenza che uno studio sistematico sulle costanti elastiche di una fase cromonica che coinvolga modellizzazione matemtica, simulazioni ed esperimenti non è ancora stato eseguito. Questa tesi vuole dunque essere un primo tentativo di colmare tale lacuna. All'elaborazione della parte teorica si è dedicato il professor De Michele. Il candidato invece si è occupato della scrittura e della messa a punto dei codici dei programmi utilizzati per le simulazioni e per i calcoli, nonché della produzione e successiva analisi dei dati. L'obiettivo prefissato era il seguente: una volta messa a punto una teo-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>In realtà le prime osservazioni di quella che oggi definiremmo una mesofase cromonica erano già state riportate nei decenni precedenti in diversi studi che riguardavano sostanze coloranti. Il primo articolo in cui si parla della scoperta di una fase nematica (cromonica) mai osservata prima di allora fu pubblicato da Sandquist nel 1915 (vedi [1]).

ria microscopica che consentisse di calcolare le costanti elastiche di un sistema nematico cromonico, si è voluto verificarne la correttezza (almeno da un punto di vista qualitativo). Per fare ciò si è definito innanzitutto un modello coarsegrained di una molecola cromonica<sup>2</sup>: la singola molecola è stata considerata come un cilindro duro di forma appiattita dotato di due patch attrattive poste una su ogni faccia. Si è quindi simulato un sistema di queste particelle allo stato nematico ed infine sono state calcolate le costanti elastiche. Per simulare il comportamento del sistema in fase nematica il candidato ha implementato un codice Monte Carlo nella variante ideata da Metropolis [3]. Mediante tale codice è stato possibile eseguire dei run sia nell'ensmble canonico (NVT) che in quello isobarico (NPT). Un passaggio fondamentale per la messa a punto del Monte Carlo è stato l'implementazione del controllo dell'overlap tra cilindri seguendo le indicazioni di Ibarra et al. [18], con l'inserimento di alcune modifiche volte a migliorare il funzionamento del codice. Inoltre nell'algoritmo Monte Carlo si è fatto uso di cell linked lists separate per cilindri e patch che hanno permesso di velocizzare in maniera determinante il programa.

Mediante le simulazioni Monte Carlo è stato possibile studiare le phase boundaries della transizione isotropo-nematica relativa al modello scelto e, in un secondo momento, produrre sequenze di configuazioni del sistema all'equilibrio nematico a diverse temperature e densità. Una volta ottenute tali configurazioni, le costanti elastiche desiderate sono state determinate mediante un metodo sviluppato da Allen e Frenkel a partire dalle fluttuazioni del direttore nematico [4, 5]. Anche in questo caso il codice per l'analisi delle configurazioni prodotte è stato appositamente implementato, sulla base delle indicazioni fornite da Allen. I risultati così ottenuti sono stati messi a confronto con la teoria elaborata dal professor De Michele e con alcune misure sperimentali fornite da Lavrentovich [6]. Da questo confronto emerge un accordo semiquantitativo tra teoria, simulazioni ed esperimenti: in tutti e tre i casi le costanti elastiche e i loro rapporti mostrano gli stessi andamenti monotoni in temperatura e densità. Sia le costanti che i loro rapporti, infatti, crescono al crescere della densità e al diminuire della temperatura. Inoltre i valori delle costanti elastiche ottenuti dalle simulazioni sono vicini a quelli previsti dalla teoria, con una discrepanza del 10-20%. Tutto questo ha permesso di constatare che la teoria fornisce con buona approssimazione i risultati desiderati e il modello riesce a cogliere gli aspetti essenziali del sistema reale. Da ultimo la teoria permette di dare un'interpretazione delle proprietà elastiche dei cromonici sulla base di due caratteristiche intimamente connesse alla presenza di self-assembly: la flessibilità e la polidispersità delle catene polimeriche.

Il testo di questa tesi è organizzato nel modo seguente: nel capitolo 2 vi è una breve presentazione dello stato liquido cristallino e dei cromonici; il capitolo 3 contiene un'esposizione teorica della transizione di fase isotropo-nematica e delle proprietà elastiche dei cristalli liquidi (costanti elastiche di Frank); nel capitolo 4 sono descritte le tecniche numeriche impiegate nel lavoro svolto, cioè il metodo Monte Carlo e l'algoritmo di Allen e Frenkel; nel capitolo 5 vengono

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Tale modello sarà presentato in dettaglio più avanti nella trattazione.

infine riportati e discussi i risultati ottenuti, compresi quelli riguardanti alcuni studi preliminari che sono stati utili per verificare la correttezza dei codici e delle procedure utilizzate.

## Capitolo 2

## I cristalli liquidi

### 2.1 Mesofasi liquido cristalline

Normalmente si è abituati a pensare che la materia in natura si presenti in tre stati: solido, liquido e gassoso. La realtà è ben più complessa, e quello che si osserva è l'esistenza di *mesofasi*, cioè di fasi intermedie. Un tipico esempio di mesofase è rappresentato dallo stato *liquido cristallino*. Il nome stesso suggerisce che si tratta di una condizione in cui un dato materiale mostra allo stesso tempo sia caratteristiche proprie dello stato solido cristallino che di quello liquido isotropo.

In questo particolare stato della materia le molecole sono allineate mediamente lungo una stessa direzione, ma la distribuzione dei baricentri nello spazio può assumere diversi gradi di ordine. Ciò è possibile quando le particelle che compongono il sistema presentano una forte anisotropia nella forma o, più in generale, nell'interazione.

Le principali fasi liquido cristalline relative a questo studio sono le seguenti:

- Nematica N Un sistema nello stato nematico è caratterizzato dalla presenza di ordine orientazionale a lungo raggio, infatti le molecole hanno in media la stessa orientazione (fig. 2.1). Un minimo grado di ordine traslazionale è rilevabile solo a corto range come nei liquidi isotropici. L'asse di allineamento medio locale delle particelle viene indicato con il versore  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$  che prende il nome di *direttore nematico*. Nella maggior parte dei casi di interesse si ha a che fare con sistemi di molecole non polari per i quali gli stati  $\hat{\mathbf{n}} = -\hat{\mathbf{n}}$  sono indistinguibili.
- Colesterica N\* Questa fase, tipica di particelle chirali<sup>1</sup>, è molto simi-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Una molecola si dice chirale se non è sovrapponibile alla propria immagine speculare. Per spiegare questa idea basta fare un esempio molto semplice: una vite dotata di filettatura (che gira in senso orario o antiorario) è un oggetto chirale, in quanto se consideriamo la sua immagine speculare la filettatura gira in senso contrario; diversamente invece un chiodo è un oggetto privo di chiralità, in quanto la sua immagine speculare è identica all'oggetto di partenza. Un esempio di molecola chirale è il DNA, il quale ha una struttura a doppia elica.

le a quella nematica, poiché le molecole tendono ad allinearsi lungo una direzione preferenziale, ma sono distribuite in modo disordinato nel volume occupato. La peculiarità della fase colesterica risiede nel fatto che il direttore nematico locale  $\hat{\mathbf{n}}$  varia in modo regolare lungo una certa direzione (fig. 2.1). In altri termini un sistema colesterico è caratterizzato non solo dal direttore nematico, ma anche da un asse di torsione. Se si scompone il sistema considerando piani perpendicolari all'asse di torsione, si può notare che le particelle situate su un dato piano sono mediamente orientate lungo un certo  $\hat{\mathbf{n}}$ , in modo tale che  $\hat{\mathbf{n}}$  giace proprio sul piano considerato. Il periodo di tale rotazione, cioè la distanza misurata in direzione dell'asse di torsione tra due piani con lo stesso  $\hat{\mathbf{n}}$ , è detto *pitch* oppure *passo*. Per quanto appena detto la fase nematica può esser vista anche come una fase colesterica di passo infinito.

- Smettica S Il sistema risulta diviso in strati piani paralleli e in ciascuno di essi le particelle si allineano lungo una certa direzione. Le molecole appartenenti ad uno strato possono muoversi liberamente all'interno di esso. Esistono diversi tipi di fasi smettiche, che si distinguono a seconda di come il direttore nematico è orientato rispetto agli strati piani (fig. 2.1): si ha ad esempio la fase smettica A quando il direttore nematico è perpendicolare agli strati piani, mentre si ha la fase C quando il direttore è obliquo rispetto ad essi.
- Colonnare M Le molecole sono allineate lungo la stessa direzione e, impilandosi le une sulle altre, formano delle colonne che in un piano ortogonale all'asse di allineamento si dispongono secondo un impacchettamento che di solito è esagonale; la sigla M viene dall'inglese "middle phase", che è un altro modo di indicare questa fase (fig. 2.2).

I cristalli liquidi si distinguono in *termotropici* e *liotropici*. Per i primi il parametro di controllo principale della transizione dallo stato isotropo a quello liquido cristallino è la temperatura, per i secondi sono tanto la concentrazione quanto la temperatura.

Mentre una qualunque molecola a simmetria cilindrica è priva di chiralità.



Figura 2.1: Nella fase nematica le particelle (in questo caso di forma allungata) sono allineate in media lungo una stessa direzione (direttore nematico), ma la loro distribuzione spaziale è casuale; nella fase colesterica il direttore nematico ruota in modo regolare lungo un certo asse di torsione con passo (o pitch) p; nelle fasi smettiche le particelle sono disposte all'interno di strati piani paralleli e possono orientarsi perpendicolarmente a tali piani (smettica A) oppure in modo obliquo (smettica C). Le frecce nere nelle diverse illustrazioni rappresentano il direttore nematico.



Figura 2.2: Fase nematica (a sinistra) e colonnare (a destra) di particelle discoidali.

### 2.2 Mesofasi cromoniche

In generale quando si parla di *cromonici* ci si riferisce a composti aromatici solubili in acqua, le cui molecole sono formate dall'unione di più strutture ad anello giacenti su di uno stesso piano. Tutto intorno a questa struttura principale si dispongono dei gruppi solubili. Sostanzialmente si tratta di oggetti piatti le cui facce possono assumere forme diverse, per esempio possono essere circolari o allungate (vedi fig. 2.3).



Figura 2.3: Strutture molecolari di composti cromonici: (a) Sunset Yellow, (b,c) coloranti al perilene, (d) nucleo di ftalocianina, (e) Acid Red 27. (Figura tratta da [1])



Figura 2.4: Aggregazione isodesmica di molecole cromoniche: una volta che l'aggregato diventa sufficientemente lungo, il costo  $\Delta G$  in energia libera dovuto all'aggiunta di un nuovo elemento diventa costante. (Figura tratta da [1])

Queste piattine sono in grado interagire mediante deboli forze attrattive che si esercitano tra gli orbitali  $\pi$  presenti sugli anelli centrali. Le energie in gioco in questo tipo di interazione sono dell'ordine di  $5 - 10k_bT$  per singolo legame: ciò significa che le particelle sono in grado di unirsi nonostante l'agitazione termica, ma i legami non sono abbastanza forti da essere permanenti. Gli aggregati che si formano in questo modo non sono delle entità permanenti, ma si creano e si disfano continuamente.

Un tratto caratteristico dei cromonici è la capacità di aggregarsi anche a basse concentrazioni: la presenza di monomeri, infatti, diventa consistente solo a densità davvero basse, indicativamente al di sotto di  $10^{-5}M^2$ . Ciò consente la formazione di fasi nematiche anche a concentrazioni poco elevate, alle quali un sistema di singoli monomeri si troverebbe in uno stato isotropo.

Il processo di aggregazione risulta essere isodesmico (vedi fig. 2.4), cioè quando gli aggregati raggiungono una certa lunghezza, il costo energetico per aggiungere (o togliere) un singolo elemento da un aggregato è costante. Questo implica che aumentando la concentrazione si può aumentare la lunghezza media degli aggregati senza apparenti limiti di taglia (ovviamente un limite è sicuramente imposto dal volume finito del sistema).

In figura 2.5 è riportato il diagramma di fase del DSCG, che è qualitativamente analogo a quello degli altri cromonici. Si può notare la presenza di due mesofasi: la fase N e la fase M. In entrambi i casi le singole molecole si impilano formando delle colonne, ma nella fase N queste si dispongono in modo disordinato, mentre nella fase M seguono un impacchettamento esagonale.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Con il simbolo M qui si intende la molarità, cioè il numero di moli di solvente disciolti in un litro di soluzione: M = mol/L. Nel caso in questione il soluto è un composto cromonico, mentre il solvente è l'acqua.



Figura 2.5: Diagramma di fase del DSCG: la zona relativa alla fase isotropa (I) è lasciata in bianco, mentre la fase nematica (N) e la fase colonnare (M) sono colorate in grigio; la colorazione a righe indica le zone di coesistenza. Da un punto di vista qualitativo lo schema riportato in figura è analogo a quello di tutti i cromonici. (Figura tratta da [1])

Informazioni utili sulla struttura delle fasi cromoniche e sulla lunghezza media degli aggregati provengono dagli esperimenti di diffrazione a raggi X (vedi fig. 2.6). Studi di questo tipo sono effettuati di solito su campioni contenuti in capillari cilindrici, facendo in modo che gli aggregati siano allineati lungo l'asse del capillare. Un fascio di raggi X incide sul campione ortogonalmente al capillare e si raccolgono i fotoni diffusi a diversi angoli.

Dalle figure di diffrazione è possibile ricavare il valore della spaziatura tra le molecole all'interno di un aggregato, che di solito è di circa 3.4Å (lo spessore di una piattina), mentre la distanza tra i polimeri (allineati mediamente lungo lo stesso asse) risulta essere 10 - 50Å (il diametro di una piattina).



Figura 2.6: Diffrazione a raggi x delle fasi cromoniche: (a) fase isotropa, (b) fase nematica, (c) fase colonnare. (Figura tratta da [23])

## Capitolo 3

## Teoria

Ci proponiamo ora di fornire una cornice teorica che permetta di inquadrare la fenomenologia della fase nematica cromonica. Si definisce innanzitutto il parametro d'ordine nematico, quindi viene presentata la teoria di Onsager, pietra miliare nell'interpretazione del comportamento dello stato nematico. Introduciamo poi le costanti elastiche di Frank nel caso più semplice di un sistema di monomeri. Generalizzando i concetti esposti si arriva alla teoria di De Michele et al. [14] per sistemi di polimeri polidispersi e semiflessibili.

### 3.1 Tensore d'ordine nematico

Il primo passo nella descrizione di una transizione di fase è la definizione di un parametro d'ordine. Tale quantità deve essere nulla nella fase isotropa e diversa da zero nella fase nematica. Ciò che distingue le due fasi è il grado di ordine nell'orientazione delle molecole: si passa da orientazioni casuali ad un allineamento generale del sistema. Ne consegue che la quantità cercata dovrà essere legata a tali orientazioni.

Limitando la discussione al caso di particelle con simmetria cilindrica (uniassiale), per specificare le orientazioni è sufficiente associare a ciascuna di esse un versore  $\hat{\mathbf{u}}_i$ . Si potrebbe pensare in prima battuta di considerare come parametro d'ordine la media termodinamica  $\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle$ , ma questa risulta nulla in virtù del fatto che, considerando molecole non polari, le orientazioni  $\hat{\mathbf{u}}_i = -\hat{\mathbf{u}}_i$  sono equivalenti.

Conviene allora definire il tensore d'ordine nematico (quadratico nelle componenti di  $\mathbf{u}_i$ ) come segue:

$$Q_{\mu\nu} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left( u_{i\mu} u_{i\nu} - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \right) \right\rangle.$$

Questo tensore è simmetrico, quindi diagonalizzabile, e ha traccia nulla. Inoltre si verifica facilmente che nel caso isotropo tutte le sue componenti si annullano, mentre ciò non succede in fase nematica. Assumendo che le particelle abbiano tutte la stessa distribuzione dell'orientazione  $f(\hat{\mathbf{u}})$ , si riscriva la singola componente del tensore come:

$$Q_{\mu\nu} = \langle u_{\mu}u_{\nu}\rangle - \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu}$$

dove è stato omesso il pedice  $i \in \langle . \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} .f(\hat{\mathbf{u}}) \sin \theta d\theta d\phi$  (con  $f(\hat{\mathbf{u}})$  normalizzata a uno). In coordinate polari l'orientazione di singola singola particella è:

$$\begin{cases} u_x = \sin \theta \cos \phi \\ u_y = \sin \theta \sin \phi \\ u_z = \cos \theta \end{cases}$$

con  $\theta \in [0, \pi[e \phi \in [0, 2\pi[$ . Data la simmetria del tensore è sufficiente esaminare solo sei delle nove componenti, che sono date dalle seguenti espressioni:

$$\begin{cases} Q_{xx} = \frac{1}{2} \left\langle \sin^2 \theta \right\rangle - \frac{1}{3} \\ Q_{yy} = \frac{1}{2} \left\langle \sin^2 \theta \right\rangle - \frac{1}{3} \\ Q_{zz} = \left\langle \cos^2 \theta \right\rangle - \frac{1}{3} \\ Q_{xy} = \left\langle \sin^2 \theta \cos \phi \right\rangle \\ Q_{xz} = \left\langle \sin \theta \cos \phi \cos \theta \right\rangle \\ Q_{yz} = \left\langle \sin \theta \sin \phi \cos \theta \right\rangle \end{cases}$$

Nella fase isotropa si ha  $f(\hat{\mathbf{u}}) = \frac{1}{4\pi}$ , di conseguenza si annullano tutte le componenti: quelle fuori diagonale a causa dell'integrazione sul periodo di funzioni periodiche in  $\phi$ , mentre quelle diagonali in virtù del fatto che  $\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2}{3}$  e  $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ . In fase nematica la situazione è diversa. La  $f(\hat{\mathbf{u}})$  non è costante ed è tale che  $f(\hat{\mathbf{u}}) = f(-\hat{\mathbf{u}})$ . Fissando il sistema di riferimento con l'asse **z** parallelo all'asse di allineamento medio delle particelle si ha  $f(\hat{\mathbf{u}}) = f(\theta)$ .  $Q_{xy} = Q_{xz} = Q_{yz} = 0$  per lo stesso motivo di prima, ma gli elementi diagonali sono diversi da zero e possono essere riscritti come:

$$\begin{cases} Q_{xx} = -\frac{1}{3}S\\ Q_{yy} = -\frac{1}{3}S\\ Q_{zz} = \frac{2}{3}S \end{cases}$$

 $\operatorname{con}$ 

$$S = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \left( 3\cos^2\theta - 1 \right) f(\theta) \sin\theta d\theta d\phi = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$$

dove  $P_2(\cos\theta)$  è il polinomio di Legendre di ordine due in  $\cos\theta$ .

Si noti come la quantità S sia nulla per  $f(\hat{\mathbf{u}}) = \frac{1}{4\pi}$  (caso isotropo), mentre in caso di allineamento perfetto si avrebbe S = 1: risulta quindi chiaro che S non è altro che una misura del grado di allineamento molecolare.

Nel sistema di riferimento scelto (con le molecole allineate lungo **z**)  $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$  e  $Q_{zz}$  non sono altro che i tre autovalori  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  del tensore Q a cui si associano i rispettivi autovettori. L'autovettore di norma unitaria relativo all'autovalore maggiore in valore assoluto viene indicato con  $\hat{\mathbf{n}}$  e prende il nome di direttore nematico. Esso rappresenta l'asse di allineamento medio delle molecole.

Riassumendo, in fase nematica e scegliendo un sistema di riferimento con  $\mathbf{z}$  parallelo a  $\hat{\mathbf{n}}$  si ha:

$$Q = S \left( \begin{array}{ccc} -\frac{1}{3} & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{3} & 0\\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{array} \right)$$

da cui si vede subito che il tensore d'ordine può essere espresso anche come:

$$Q_{\mu\nu} = S\left(n_{\mu}n_{\nu} - \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu}\right)$$

poiché nel sistema di riferimento scelto  $\hat{\mathbf{n}} = (0, 0, 1)$ .

Alla luce di quanto appena visto risulta conveniente ridefinire il tensore d'ordine come segue:

$$Q_{\mu\nu} = \frac{3}{2} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left( u_{i\mu} u_{i\nu} - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \right) \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \left( 3 u_{i\mu} u_{i\nu} - \delta_{\mu\nu} \right) \right\rangle$$

o anche:

$$Q_{\mu\nu} = \frac{3}{2}S\left(n_{\mu}n_{\nu} - \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu}\right)$$

cosicché si abbia  $q_1 = q_2 = -\frac{S}{2}$  e  $q_3 = S$ .

### 3.2 Teoria di Onsager per la transizione di fase isotropo-nematica

#### 3.2.1 Un po' di storia: la transizione isotropo-nematica come primo esempio di transizione di fase puramente entropica

Nell'esposizione che seguirà si farà riferimento alla teoria proposta da Onsager nel 1949 [7], nella quale la transizione isotropo-nematica emerge in maniera molto naturale considerando esclusivamente particelle con interazioni di natura entropica. Questo contributo di Onsager ha una particolare rilevanza storica, perché fu la prima teorizzazione di un passaggio di stato dovuto soltanto ad effetti entropici: prima di allora si era abituati a vedere le transizioni di fase come il risultato di una competizione tra contributi energetici ed entropia e non era affatto ovvio che un sistema termodinamico potesse transire per la sola variazione di quest'ultima. L'obiezione che sorgeva spontanea era la seguente. Si considerino N cilindri duri tutti uguali, posti in un volume V a temperatura T. L'energia libera di Helmotz è data dalla formula F = U - TS, dove U è l'energia interna e S è l'entropia. Si supponga inoltre di mantenere la temperatura e quindi l'energia interna costante. Passando dallo stato isotropo a quello nematico il sistema diventa "più ordinato", perché le particelle sono mediamente allineate lungo la stessa direzione. Ma questo significa che l'entropia diminuisce e di conseguenza l'energia libera aumenta (tenendo conto del fatto che U = cost.), il che implica che lo stato nematico non sia stabile. Di fatto però, Onsager fece notare un dettaglio fondamentale: è vero che l'entropia orientazionale delle particelle diminuisce nello stato liquido cristallino, ma è altrettanto vero che se le particelle sono (quasi) allineate diminuisce il volume escluso e ciascuna di esse può avere accesso a una quantità maggiore di spazio, perciò l'entropia traslazionale aumenta. L'aumento di entropia traslazionale può essere così consistente da compensare abbondantemente la perdita di entropia orientazionale, il che significa che l'energia libera di fatto diminuisce, giustificando la stabilità della fase nematica.

Nonostante Onsager abbia pubblicato la sua teoria sulla transizione isotroponematica nel 1949, la discussione sulla possibilità di avere transizioni di fase puramente entropiche fu un argomento di dibattito molto discusso per tutto il decennio successivo. Al centro dell'attenzione vi fu in particolare la transizione dallo stato liquido a quello cristallino di un sistema di sfere dure. Si trattava dunque di un passaggio di stato che, seppur dovuto solo ad effetti entropici, era differente da quello a cui siamo qui interessati. Tuttavia è curioso notare come la questione rimase aperta per anni anche dopo il lavoro di Onsager, tant'è che per tutti gli anni '50 W. Wood e B. Alder "andarono a caccia" di questa transizione mediante studi numerici servendosi dei primi calcolatori elettronici della storia. Wood si dedicò alle simulazioni Monte Carlo di un sistema di sfere dure sfruttando l'algoritmo di Metropolis, mentre Alder studiò lo stesso sistema facendo simulazioni di dinamica molecolare. Dopo varie vicissitudini entrambi riuscirono ad accumulare prove a suffragio dell'effettivo verificarsi della transizione. Quando poi nei primi anni '60 fu possibile visualizzare graficamente le configurazioni all'equilibrio che si ottenevano dalle simulazioni, la comunità scientifica iniziò a convincersi seriamente della reale possibilità di osservare transizioni entropiche.

A posteriori ci si potrebbe chiedere perché l'articolo di Onsager sia stato praticamente ignorato, tanto da richiedere anni di simulazioni numeriche per convincere gli esperti del settore che passaggi di stato dovuti solo a variazioni di entropia fossero di fatto possibili. Forse Onsager era più vicino all'ambiente dei chimici che a quello dei fisici e questo in qualche modo può aver limitato la diffusione del suo lavoro tra questi ultimi. Si tratta di una questione molto curiosa dal punto di vista storico, ma affrontarla in modo approfondito esula dallo scopo di questo scritto. Per ulteriori dettagli si rimanda per esempio alla memoria di W. Wood [8].

#### 3.2.2 Teoria di Onsager

Terminata la parentesi storica si procede ora all'esposizione della teoria di Onsager [7, 9, 10].

Si consideri un sistema di N molecole dotate di simmetria cilindrica e poste in un volume V. Come è stato già fatto notare, per descrivere un sistema del genere non basta specificare le posizioni dei baricentri delle particelle, ma occorre anche indicarne l'orientazione, quindi alla particella *i*-esima vanno associate sei coordinate: tre che ne individuano la posizione nello spazio  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  e tre che ne indicano la direzione di allineamento  $\hat{\mathbf{u}}_i = (u_{ix}, u_{iy}, u_{iz})$  con  $|\hat{\mathbf{u}}_i| = 1$ . Ai gradi di libertà orientazionali si associa la distribuzione di singola particella  $f(\hat{\mathbf{u}}_i)$ , tale che  $f(\hat{\mathbf{u}}_i) d\mathbf{\Omega}_i$  è la probabilità che la particella *i* abbia un'orientazione contenuta nell'angolo solido  $d\Omega_i$  centrato nella direzione  $\hat{\mathbf{u}}_i$ .

Le molecole interagiscono mediante il seguente potenziale:

$$U\left(\left\{\mathbf{r}\right\},\left\{\hat{\mathbf{u}}\right\}\right) = \sum_{i < j} u_{ij} = \sum_{i < j} u\left(\mathbf{r}_{i},\mathbf{r}_{j},\hat{\mathbf{u}}_{i},\hat{\mathbf{u}}_{j}\right)$$

che è dato dalla somma di singole interazioni di coppia.

Se il sistema è abbastanza diluito si può scrivere l'energia libera di Helmotz usando uno sviluppo del viriale<sup>1</sup> troncato al primo ordine nella densità  $\rho = \frac{N}{V}$ :

$$\frac{F}{Nk_BT} = \ln \rho - 1 - \Delta S_{or} + B_2\rho \tag{3.1}$$

dove  $\Delta S_{or}$  è l'entropia orientazionale:

$$\Delta S_{or} \left[ f\left( \hat{\mathbf{u}} \right) \right] = -\int f\left( \hat{\mathbf{u}} \right) \ln \left( 4\pi f\left( \hat{\mathbf{u}} \right) \right) d\Omega \equiv -\sigma$$

e  $B_2$  è il secondo coefficiente del viriale:

$$B_{2}\left[f\left(\hat{\mathbf{u}}\right)\right] = -\frac{1}{2V} \int \Phi_{12} f\left(\hat{\mathbf{u}}_{1}\right) f\left(\hat{\mathbf{u}}_{2}\right) d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2} d\Omega_{1} d\Omega_{2}$$

in cui compare la funzione di Mayer  $\Phi_{ij} = e^{-\frac{u_{ij}}{k_B T}} - 1.$ 

Nel caso di particelle rigide il potenziale di coppia vale  $u_{ij} = \infty$  se si ha sovrapposizione, e  $u_{ij} = 0$  altrimenti. Se ne deduce che il coefficiente  $B_2$  non è altro che la metà del volume escluso tra due particelle mediato sulle orientazioni. Il volume escluso ad orientazioni fissate, infatti, è dato da:

$$v_{exc}\left(\hat{\mathbf{u}}_{1},\hat{\mathbf{u}}_{2}\right) = -\frac{1}{V}\int\Phi_{12}\left(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\hat{\mathbf{u}}_{1},\hat{\mathbf{u}}_{2}\right)d\mathbf{r}_{1}d\mathbf{r}_{2}$$

perciò  $B_2$  può essere riscritto come:

$$B_{2} = \frac{1}{2} \int v_{exc} \left( \hat{\mathbf{u}}_{1}, \hat{\mathbf{u}}_{2} \right) f\left( \hat{\mathbf{u}}_{1} \right) f\left( \hat{\mathbf{u}}_{2} \right) d\Omega_{1} d\Omega_{2}.$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Vedi appendice A.

Nota l'energia libera, si possono trovare i valori delle concentrazioni alla coesistenza imponendo l'uguaglianza della pressione e del potenziale chimico nelle due fasi:

$$\begin{cases} P_{iso} = P_n \\ \mu_{iso} = \mu_n \end{cases}$$

$$(3.2)$$

L'esistenza di soluzioni accettabili del sistema (3.2) implica l'esistenza della transizione di fase.

Anche se la strategia appena delineata appare semplice in linea di principio, all'atto pratico la questione è abbastanza complicata. Infatti nella (3.1) compaiono i parametri  $\sigma \in B_2$  che sono dei funzionali di  $f(\hat{\mathbf{u}})$  e quindi dipendono dalla fase considerata. In particolare il loro calcolo nel caso nematico non è affatto semplice.

Per mostrare come la procedura possa essere messa in atto si assuma che le particelle siano dei cilindri rigidi di diametro D e lunghezza L. Nello stato isotropo le orientazioni sono casuali, perciò si ha  $f(\hat{\mathbf{u}}) = \frac{1}{4\pi}$ . Se ne deduce che:

$$\begin{cases} \Delta S_{or}^{iso} = \sigma_{iso} = 0\\ B_2^{iso} \equiv b = \frac{\pi}{4} L^2 D \end{cases}$$
(3.3)

dove  $B_2^{iso}$  è stato determinato tenendo conto del fatto che se l'elongazione (o aspect ratio) dei cilindri è  $X_0 = \frac{L}{D} \gg 1$ , il contributo al volume escluso dovuto alle estremità degli oggetti è trascurabile. Infatti per cilindri molto lunghi vale la seguente approssimazione ricavata analiticamente da Onsager:

$$v_{exc} \simeq 2L^2 D \left| \sin \gamma \right| \tag{3.4}$$

dove  $\gamma$  è l'angolo formato dai versori  $\hat{\mathbf{u}}_1$  e  $\hat{\mathbf{u}}_2$ , cioè  $\hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{u}}_2 = \cos \gamma$ . Integrando la (3.4) sulle orientazioni si ottiene la seconda delle (3.3).

A questo punto conviene introdurre le quantità adimensionali:

$$\begin{cases} c = b\rho \\ B = \frac{B_2}{b} = \frac{4}{\pi} \int \left| \sin \gamma \left( \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2 \right) \right| f\left( \hat{\mathbf{u}}_1 \right) f\left( \hat{\mathbf{u}}_2 \right) d\Omega_1 d\Omega_2 \end{cases}$$

cosicché l'energia libera può essere riespressa come:

$$\frac{\Delta F}{Nk_BT} = \cos t. + \ln c + \sigma + Bc. \tag{3.5}$$

In questa notazione nella fase isotropa si ha

$$\begin{cases} \sigma_{iso} = 0\\ B_{iso} = 1 \end{cases}$$

mentre in quella nematica

$$\begin{cases} \sigma_n > 0\\ B_n < 1 \end{cases}$$

Bisogna però determinare  $\sigma$  e B in quest'ultimo caso, ma per fare ciò è necessario conoscere la  $f(\hat{\mathbf{u}})$ .

Per risolvere questo problema si minimizza l'energia libera, cio<br/>è si cerca quella ftale che:

$$\frac{\delta}{\delta f\left(\mathbf{\hat{u}}\right)} \left(\frac{\Delta F\left[f\left(\mathbf{\hat{u}}\right)\right]}{Nk_{B}T}\right) = 0$$

Da questa condizione si ottiene la seguente equazione integrale:

$$\ln\left(4\pi f\left(\hat{\mathbf{u}}\right)\right) + 1 + \frac{8}{\pi} \int \left|\sin\gamma\left(\hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}'\right)\right| f\left(\hat{\mathbf{u}}'\right) d\Omega' = 0.$$
(3.6)

Risolvendo tale equazione si troverebbe la forma funzionale ottimale per la f, ma si tratta di una via tanto esatta quanto scomoda. In alternativa Onsager propose una riformulazione del problema usando una funzione di prova  $f_{\alpha}(\theta)$  dipendente dal parametro  $\alpha$ , in modo che la minimizzazione può essere operata direttamente rispetto a  $\alpha$  senza passare per derivate funzionali ed equazioni integrali. A tale funzione è richiesto di soddisfare due requisiti suggeriti dalla geometria del sistema:

$$\begin{cases} f_{\alpha} \left( \hat{\mathbf{u}} \right) = f_{\alpha} \left( \theta \right) & \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \cos \theta \\ f_{\alpha} \left( \theta \right) = f_{\alpha} \left( \pi - \theta \right) \end{cases}$$

La forma funzionale scelta da Onsager è la seguente:

$$f_{\alpha}(\theta) = \frac{\alpha}{4\pi \sinh \alpha} \cosh\left(\alpha \cos \theta\right). \tag{3.7}$$

Si verifica facilmente che se  $\alpha \to 0$  (stato isotropo) si ha  $f_{\alpha}(\theta) \simeq \frac{1}{4\pi}$ , mentre se  $\alpha \to \infty$  (stato nematico) si ottiene un andamento gaussiano:

$$f_{\alpha}\left(\theta\right) = \begin{cases} \frac{\alpha}{4\pi} e^{-\alpha \frac{\theta^{2}}{2}} & 0 \le \theta \le \frac{\pi}{2} \\ \frac{\alpha}{4\pi} e^{-\alpha \frac{(\pi-\theta)^{2}}{2}} & \frac{\pi}{2} \le \theta \le \pi \end{cases}$$
(3.8)

La normalizzazione di questa forma gaussiana è corretta<sup>2</sup> a meno di termini trascurabili per grandi valori di  $\alpha$ :

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} f_{\alpha}\left(\theta\right) \sin\theta d\theta d\phi \simeq 1 - \frac{1}{3\alpha}$$

Per comodità si consideri uno stato nematico molto ordinato, per il quale la (3.8) sia valida.

Il problema della minimizzazione diventa quindi:

$$\frac{d}{d\alpha} \left( \frac{\Delta F(\alpha)}{Nk_B T} \right) = \frac{d}{d\alpha} \left( \sigma(\alpha) + B(\alpha) c \right) = 0.$$
(3.9)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Vedi appendice A.

Tramite opportune manipolazioni<sup>3</sup> si può mostrare che:

$$\sigma_n \simeq \ln \alpha - 1 B_n \simeq A \alpha^{-\frac{1}{2}}$$
(3.10)

dove A è una costante. Dalle (3.10) segue che l'energia libera vale:

$$\frac{\Delta F}{Nk_BT} = -1 - \ln b + \ln c + \ln \alpha - 1 + Ac\alpha^{-\frac{1}{2}}$$
(3.11)

.

e la condizione (3.9) si traduce nell'equazione:

$$\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2}Ac_n \alpha^{-\frac{3}{2}} = 0.$$
(3.12)

La (3.12) permette di riscrivere le (3.10) come:

$$\sigma_n \simeq \ln\left(\frac{A^2 c_n^2}{4}\right) - 1$$
$$B_n \simeq \frac{2}{c_n}$$

Una volta determinati i parametri  $\sigma$  e *B* per entrambe le fasi è possibile sfruttare le condizioni (3.2) della coesistenza. La pressione e il potenziale chimico sono legati all'energia libera dalle relazioni:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}$$
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$$

quindi riprendendo la (3.5) ed esprimendo F in funzione di  $N \in V$  in modo esplicito:

$$F = k_B T \left( -N - N \ln b + N \ln \left( b \frac{N}{V} \right) + N \sigma + B b \frac{N^2}{V} \right)$$

da cui si ottiene, svolgendo le derivate:

$$P = k_B T \frac{c}{b} (1 + Bc)$$
$$\mu = k_B T \left( \ln \frac{c}{b} + \sigma + 2Bc \right)$$

e sostituendo i parametri nei due diversi casi:

$$P_{iso} = k_B T \frac{c_{iso}}{b} (1 + c_{iso})$$
  

$$\mu_{iso} = k_B T \left( \ln \frac{c_{iso}}{b} + 2c_{iso} \right)$$
  

$$P_n = 3k_B T \frac{c_n}{b}$$
  

$$\mu_n = k_B T \left( \ln \frac{A^2}{4b} + 3 \ln c_n \right)$$

.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Vedi appendice A.

Ora è possibile risolvere il sistema<sup>4</sup> (3.2) nelle incognite  $c_{iso}$  e  $c_n$ , che sono le concentrazioni alla coesistenza. Ciò che si ottiene sono due set di soluzioni  $\{c_{iso}, c_n, \alpha\}$ , cioè:

$$\begin{cases} c_{iso,1} = 0.983 \\ c_{n,1} = 0.650 \\ \alpha_1 = 0.538 \end{cases}$$

$$\begin{cases} c_{iso,2} = 3.45 \\ c_{n,2} = 5.12 \\ \alpha_2 = 33.40 \end{cases}$$
(3.13)

Il primo set è da scartare, perché la concentrazione della fase isotropa non può essere maggiore di quella della fase nematica ed il valore di  $\alpha$  è troppo basso per essere compatibile con una fase nematica. Il secondo è quello che i fornisce i giusti valori di densità alla coesistenza.

Si deve tener presente che il risultato appena visto è stato ottenuto usando l'approssimazione gaussiana ( $\alpha \gg 1$ ) della funzione di prova di Onsager. Un procedimento più rigoroso avrebbe richiesto la minimizzazione della (3.6) rispetto alla  $f(\hat{\mathbf{u}})$ . Uno studio della (3.6) è stato eseguito da Kayser e Raveché [11], i quali hanno dimostrato che per concentrazioni sufficientemente alte esiste una fase nematica. Inoltre Lekkerkerker et al. [12] sempre dalla (3.6) hanno ricavato i seguenti valori per la coesistenza:

$$\begin{cases} c_{iso} = 3.29\\ c_n = 4.19\\ \alpha = 22.36 \end{cases}$$
(3.14)

confrontando questi valori con quelli ottenuti tramite la procedura semplificata (cioè usando la funzione di prova di Onsager nel limite gaussiano) si nota che, nonostante non siano esattamente gli stessi, sono comunque simili. Dunque la minimizzazione così operata rappresenta un espediente ragionevolmente corretto a livello semiquantitativo.

Utilizzando la funzione di Onsager (3.7) senza alcuna approssimazione si ottiene [7]:

$$\begin{cases} c_{iso} = 3.34 \\ c_n = 4.49 \\ \alpha = 18.58 \end{cases}$$
(3.15)

risultato molto più vicino alla (3.14) di quanto non lo sia la (3.13). Di fatto la funzione di prova nella sua forma completa costituisce un'ottima approssimazione ed è comunemente utilizzata nell'ambito dello studio di sistemi nematici per descrivere la distribuzione delle orientazioni.

е

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Lo si può fare mediante tecniche numeriche.

### 3.3 Proprietà elastiche di sistemi nematici

Finora si è considerato il direttore nematico come una quantità costante su tutto il volume occupato dal sistema. Nella realtà la situazione è più complessa e in genere si definisce un campo vettoriale  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$  che rappresenta il direttore nematico nel punto  $\mathbf{r}$  dello spazio.  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$  lo si ottiene mediando su volumi piccoli per l'osservatore, ma sufficientemente grandi da avere una statistica ragionevole.

La presenza di campi esterni o le stesse fluttuazioni termiche possono modificare localmente l'allineamento delle molecole, facendo cambiare  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ . L'introduzione di distorsioni nel sistema comporta un certo costo in termini di energia libera, perché ci si allontana dalla condizione di equilibrio. Di particolare interesse in questa sede è la formulazione di tale costo nel caso di una fase nematica con particelle non polari, espresso in termini dei diversi tipi possibili di deformazione.

## 3.3.1 Curvature, energia libera di distorsione e costanti elastiche

Seguendo la trattazione di Frank [13], prima di tutto si definisce in modo preciso cos'è una distorsione, perché da questa quantità dipende poi il costo energetico.

Si scelga un punto **r** qualsiasi, si fissi in esso l'origine di una terna destrorsa di assi cartesiani  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  con  $\mathbf{z}$  parallelo al direttore nematico locale  $\hat{\mathbf{n}}$ . Si supponga che spostandosi di poco dall'origine il direttore resti pressoché invariato:

$$\begin{cases} n_x \simeq \partial_x n_x \cdot x + \partial_y n_x \cdot y + \partial_z n_x \cdot z = a_1 x + a_2 y + a_3 z \\ n_y \simeq \partial_x n_y \cdot x + \partial_y n_y \cdot y + \partial_z n_y \cdot z = a_4 x + a_5 y + a_6 z \\ n_z \simeq 1 \end{cases}$$
(3.16)

dove si è usata un'approssimazione al primo ordine nello spostamento x,y,z, e le derivate sono calcolate nell'origine. Tali derivate quantificano l'entità della distorsione e costituiscono le componenti della cosiddetta curvatura. Vengono loro assegnati dei nomi specifici a seconda della deformazione cui corrispondono (fig. 3.1):

- $s_1 = \partial_x n_x = a_1$  e  $s_2 = \partial_y n_y = a_5$  sono le componenti dello **splay**;
- $t_1 = -\partial_x n_y = -a_4$  e  $t_2 = \partial_y n_x = a_2$  sono le componenti del twist;
- $b_1 = \partial_z n_x = a_3$  e  $b_2 = \partial_z n_y = a_6$  sono le componenti del **bend.**



Figura 3.1: Curvature del direttore nematico: splay (S), twist (T) e bend (B). Per ciascuna curvatura è rappresentato il modo in cui il direttore nematico varia nel sistema di riferimento stabilito (con l'asse z parallelo al direttore nematico nell'origine). Sono riportate inoltre le illustrazioni schematiche di come si presentano a livello macroscopico le tre distorsioni in un sistema nematico.

Dato che le variazioni del direttore nematico sono piccole, il costo in energia libera  $\Delta F$  di una generica deformazione può essere espresso come segue sviluppando al secondo ordine nelle curvature la densità di energia libera  $f(\mathbf{r})$ :

$$\Delta F = \int_{V} f(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \int_{V} \left( \sum_{i=1}^{6} k_{i} a_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{6} \sum_{j=1}^{6} K_{ij} a_{i} a_{j} \right) \, d\mathbf{r}$$
(3.17)

dove le  $k_i$  e le  $K_{ij}$  (con  $K_{ij} = K_{ji}$ ) sono delle costanti.

La scelta del sistema di riferimento usato per definire le curvature non è univoca, infatti si può notare che l'asse  $\mathbf{z}$  è stato fissato parallelo al direttore nematico, il quale per molecole non polari può valere indifferentemente  $\hat{\mathbf{n}}$  o  $-\hat{\mathbf{n}}^5$ . Inoltre è possibile scegliere come asse x un qualsiasi asse, purché giaccia sul piano ortogonale a  $\mathbf{z}$ . Questa arbitrarietà nella scelta del sistema di riferimento implica che vi siano trasformazioni che devono lasciare  $\Delta F$  invariato. Tra queste trasformazioni vi sono le rotazioni intorno all'asse  $\mathbf{z}$  e l'inversione di quest'ultimo.

L'invarianza di  $\Delta F$  permette di dedurre delle relazioni utili tra le costanti  $k_i$ e  $K_{ij}$  che semplificano notevolmente l'espressione di  $f(\mathbf{r})$ . Per fare un esempio si può vedere cosa scaturisce dall'invarianza per inversione di  $\mathbf{z}$ . Si scelga lo stesso punto di prima come origine degli assi, ma stavolta il direttore nematico è  $-\hat{\mathbf{n}}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>In un dato punto l'orientazione media delle particelle può essere indicata in modo equivalente con uno dei due versori giacenti sull'asse di allineamento delle stesse. Tuttavia nel definire il direttore nematico negli altri punti bisogna prestare attenzione per far sì che il campo  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$  sia continuo nello spazio.

Il nuovo asse  $\mathbf{z}'$  deve puntare nella direzione di quest'ultimo, quindi  $\mathbf{z}' = -\mathbf{z}$ . Anche in questo caso la terna cartesiana deve essere destrorsa, perciò uno degli altri due assi deve cambiare segno:  $\mathbf{y}' = -\mathbf{y} \in \mathbf{x}' = \mathbf{x}$ . Si ha dunque:

$$\begin{cases} n'_x = a'_1 x' + a'_2 y' + a'_3 z' = -a_1 x' + a_2 y' + a_3 z' \\ n'_y = a'_4 x' + a'_5 y' + a'_6 z' = a_4 x' - a_5 y' - a_6 z' \end{cases}$$
(3.18)

e imponendo l'uguaglianza tra i coefficienti della (3.16) e della (3.18) si ha che:

$$k_1 = 0, k_5 = 0, k_6 = 0$$

$$K_{12} = K_{13} = K_{14} = K_{25} = K_{26} = K_{35} = K_{36} = K_{45} = K_{46} = 0.$$

Un ulteriore grado di arbitrarietà è presente se le molecole non sono chirali, cioè se non vi è enantiomorfia. In questo caso, che è proprio quello rilevante per il lavoro svolto, si ha invarianza anche nel passaggio da terne destrorse a sinistrorse, o viceversa.

Una volta sfruttate tutte le proprietà di simmetria (simmetria cilindrica, invarianza per inversione dell'orientazione, assenza di enantiomorfia) si annullano tutte le sei costanti  $k_{1,...,6}$  relative ai termini lineari, mentre delle trentasei costanti dei termini quadratici ventisei sono nulle e delle dieci rimanenti solo quattro sono indipendenti [13], cioè  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  e  $K_{24}$ :

$$K_{ij} = \begin{cases} K_{11} & 0 & 0 & 0 & K_{11} - K_{22} - K_{24} & 0 \\ 0 & K_{22} & 0 & K_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{24} & 0 & K_{22} & 0 & 0 \\ K_{11} - K_{22} - K_{24} & 0 & 0 & 0 & K_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{33} \end{cases}$$

in virtù di queste semplificazioni la densità di energia libera diventa:

$$f = \frac{1}{2}K_{11}\left(s_1 + s_2\right)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left(t_1 + t_2\right)^2 + \frac{1}{2}K_{33}\left(b_1^2 + b_2^2\right) - \left(K_{22} + K_{24}\right)\left(s_1s_2 + t_1t_2\right)$$

si noti che il termine proporzionale a  $(K_{22} + K_{24})$  quando viene integrato sul volume può essere trasformato in un integrale di superficie grazie al teorema della divergenza, quindi di solito viene omesso quando si effettuano studi sulle proprietà di bulk di un sistema. Si ha dunque:

$$f = \frac{1}{2}K_{11}\left(s_{1} + s_{2}\right)^{2} + \frac{1}{2}K_{22}\left(t_{1} + t_{2}\right)^{2} + \frac{1}{2}K_{33}\left(b_{1}^{2} + b_{2}^{2}\right) =$$
  
$$= \frac{1}{2}K_{11}\left(\partial_{x}n_{x} + \partial_{y}n_{y}\right)^{2} + \frac{1}{2}K_{22}\left(\partial_{y}n_{x} - \partial_{x}n_{y}\right)^{2} + \frac{1}{2}K_{33}\left(\left(\partial_{z}n_{x}\right)^{2} + \left(\partial_{z}n_{y}\right)^{2}\right).$$
  
(3.19)

Tenendo conto dell'approssimazione (3.16) si mostra che:

$$[\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} (\mathbf{r})]^2 = (\partial_x n_x + \partial_y n_y)^2 [\hat{\mathbf{n}} (\mathbf{r}) \cdot (\nabla \wedge \hat{\mathbf{n}} (\mathbf{r}))]^2 = (\partial_y n_x - \partial_x n_y)^2 |\hat{\mathbf{n}} (\mathbf{r}) \wedge (\nabla \wedge \hat{\mathbf{n}} (\mathbf{r}))|^2 = \left( (\partial_z n_x)^2 + (\partial_z n_y)^2 \right)$$
(3.20)

e ponendo  $K_{ii} \equiv K_i$  si ottiene:

$$\Delta F = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ K_1 \left[ \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \right]^2 + K_2 \left[ \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \cdot \left( \nabla \wedge \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \right) \right]^2 + K_3 \left| \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \wedge \left( \nabla \wedge \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \right) \right|^2 \right\}.$$
(3.21)

Dalla (3.21) si vede chiaramente che il costo in energia libera di una generica deformazione è dato dalla somma di tre contributi distinti, ciascuno associato ad una distorsione specifica (splay, twist, bend). Ogni contributo compare in una forma quadratica analoga a quella dell'energia di un oscillatore armonico ed è questo il motivo per cui le  $K_i$  vengono dette costanti elastiche.

#### 3.3.2 Espressione microscopica delle costanti elastiche

Nella sezione precedente sono state introdotte le costanti elastiche di Frank, definite nell'ambito del calcolo dell'energia libera di distorsione. Tuttavia non è stato specificato come sia possibile calcolarle partendo dalle proprietà microscopiche del sistema. Qui si vuole dunque completare il quadro usando la meccanica statistica per fornire un'espressione analitica delle costanti.

L'energia libera di Onsager per particelle a simmetria cilindrica è:

$$\frac{F}{Nk_BT} = \ln \rho - 1 - \Delta S_{or} + B_2 \rho. \tag{3.22}$$

Se il direttore nematico varia nello spazio, la distribuzione delle orientazioni dipende anche dalla posizione, cioè  $f = f(\mathbf{\hat{u}} \cdot \mathbf{\hat{n}}(\mathbf{r}))$ . La dipendenza da f è contenuta in  $\Delta S_{or}$  e  $B_2$ , conviene quindi prendere in esame questi termini.

Si supponga che il direttore nematico cambi poco su distanze dell'ordine delle dimensioni molecolari, e che la forma funzionale di f sia sempre la stessa<sup>6</sup>. L'entropia di orientazione diventa:

$$\Delta S_{or} = -\int f\left(\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}\right)\right) \ln\left(4\pi f\left(\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}\right)\right)\right) d\mathbf{r} d\Omega = -V \int f\left(\theta\right) \ln\left(4\pi f\left(\theta\right)\right) d\Omega$$

e a meno di un fattore V resta la stessa.

Il coefficiente  $B_2$  è dato da:

$$B_{2} = -\frac{1}{2V} \int \Phi_{12} f\left(\hat{\mathbf{u}}_{1} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right) f\left(\hat{\mathbf{u}}_{2} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{2}\right)\right) d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2} d\Omega_{1} d\Omega_{2}.$$
(3.23)

 $<sup>^{6}</sup>$ In pratica si sta dicendo che l'unico cambiamento tra due punti distinti dello spazio è dato solo dalla diversa orientazione del direttore nematico: la forma della f è identica nei due casi, ma la direzione su cui essa è centrata cambia.

In questo caso è utile sviluppare la distribuzione della seconda particella come segue:

$$f\left(\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{2}\right)\right)\simeq f\left(\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right)+\left(\partial_{\alpha}f\right)_{\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)}r_{12}^{\alpha}+\frac{1}{2}\left(\partial_{\alpha\beta}f\right)_{\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)}r_{12}^{\alpha}r_{12}^{\beta}$$

$$(3.24)$$

avendo posto  $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}$  e sottintendendo le somme sugli indici greci ripetuti ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ). Inserendo la (3.24) nella (3.23) il coefficiente del viriale diventa una somma di tre termini:

$$B_2 = B_{20} + B_{21} + B_{22} \tag{3.25}$$

$$\begin{cases} B_{20} = -\frac{1}{2V} \int \Phi_{12} f\left(\hat{\mathbf{u}}_{1} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right) f\left(\hat{\mathbf{u}}_{2} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right) d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{12} d\Omega_{1} d\Omega_{2} \\ B_{21} = -\frac{1}{2V} \int \Phi_{12} f\left(\hat{\mathbf{u}}_{1} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right) \left(\partial_{\alpha} f\right)_{\hat{\mathbf{u}}_{2} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)} r_{12}^{\alpha} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{12} d\Omega_{1} d\Omega_{2} \\ B_{22} = -\frac{1}{4V} \int \Phi_{12} f\left(\hat{\mathbf{u}}_{1} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right) \left(\partial_{\alpha\beta} f\right)_{\hat{\mathbf{u}}_{2} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)} r_{12}^{\alpha} r_{12}^{\beta} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{12} d\Omega_{1} d\Omega_{2} \\ \end{cases}$$

$$(3.26)$$

Il primo è equivalente al  $B_2$  di Onsager. La novità è rappresentata dal secondo e dal terzo.

 $B_{21}$  è una somma di nove contributi che hanno origine dalle derivate in x, y, z del prodotto scalare  $\hat{\mathbf{u}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}_1)$ , infatti:

$$\left(\partial_{\alpha}f\right)_{\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)}=f\left(\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right)u_{2\gamma}\partial_{\alpha}\left(n_{\gamma}\left(\mathbf{r}\right)\right)_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{1}}$$

dove le somme su  $\alpha = x, y, z$  e  $\gamma = x, y, z$  sono sottintese. Considerando però che  $\partial_{\alpha} n_z (\mathbf{r}) = 0$  per qualsiasi  $\alpha$ , i termini si riducono a sei, quindi:

$$B_{21} = \int k_{\alpha\gamma} \partial_{\alpha} n_{\gamma} d\mathbf{r}_{1}$$
$$k_{\alpha\gamma} = -\frac{1}{2V} \int \Phi_{12} f\left(\hat{\mathbf{u}}_{1} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right) \dot{f}\left(\hat{\mathbf{u}}_{2} \cdot \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}_{1}\right)\right) u_{2\gamma} r_{12}^{\alpha} d\mathbf{r}_{12} d\Omega_{1} d\Omega_{2}$$

in cui stavolta  $\gamma = x, y$ . I sei addendi ottenuti sono direttamente proporzionali ai  $k_i a_i$  che compaiono nella (3.17), i quali, come è già stato fatto notare prima, sono tutti nulli nel caso che ci interessa (simmetria cilindrica, non polarità e assenza di enantiomorfia).

Il termine interessante è  $B_{22}$ . Integrando per parti, scartando i termini di superficie<sup>7</sup> e svolgendo la derivata di f si ottiene:

$$B_{22} = \frac{1}{4V} \int \Phi_{12} \dot{f} \left( \hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) \dot{f} \left( \hat{\mathbf{u}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) \partial_\alpha \left( \hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) \partial_\beta \left( \hat{\mathbf{u}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) r_{12}^{\alpha} r_{12}^{\beta} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2$$

poi, con un ragionamento analogo a quello visto per  $B_{21}$ , svolgendo le derivate dei prodotti scalari e tenendo presente che le derivate di  $n_z$  sono nulle si ha:

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>I termini di superficie sono irrilevanti se si è interessati alle proprietà di bulk.

$$B_{22} = \frac{1}{4V} \int \Phi_{12} \dot{f} \left( \hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) \dot{f} \left( \hat{\mathbf{u}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) u_{1\mu} u_{2\nu} \partial_\alpha \left( n_\mu \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) \partial_\beta \left( n_\nu \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) r_{12}^\alpha r_{12}^\beta d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2$$

in cui le somme su  $\alpha = x, y, z \ \beta = x, y, z \ \mu = x, y \ \nu = x, y$  sono sottintese. Riarrangiando i termini si può scrivere:

$$B_{22} = \int d\mathbf{r}_1 \frac{1}{2} K_{\alpha\beta\mu\nu} \partial_\alpha n_\mu \partial_\beta n_\nu \qquad (3.27)$$

dove

$$K_{\alpha\beta\mu\nu} = \frac{1}{2V} \int \Phi_{12} \dot{f} \left( \hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) \dot{f} \left( \hat{\mathbf{u}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) u_{1\mu} u_{2\nu} r_{12}^{\alpha} r_{12}^{\beta} d\mathbf{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2.$$
(3.28)

Quindi  $B_{22}$  è dato dalla somma di trentasei termini che corrispondono ai termini quadratici della (3.17). A causa delle simmetrie del sistema<sup>8</sup> sappiamo che delle trentasei costanti  $K_{ij}$  soltanto dieci non si annullano e tre soltanto compaiono nella (3.19): si tratta di  $K_1$ ,  $K_2 \in K_3$ . Per definizione queste sono le costanti che moltiplicano rispettivamente (vedi la (3.17)) i termini  $s_1^2 = (\partial_x n_x)^2$ ,  $t_2^2 = (\partial_y n_x)^2 \in b_1^2 = (\partial_z n_x)^2$ . Nello sviluppo (3.27), a  $s_1^2$ ,  $t_2^2 \in b_1^2$  sono associate rispettivamente le costanti  $K_{xxxx}$ ,  $K_{yyxx} \in K_{zzxx}$ . Si può dunque stabilire una corrispondenza tra le costanti elastiche:

$$\begin{cases} \rho^2 V k_B T K_{xxxx} = K_1 \\ \rho^2 V k_B T K_{yyxx} = K_2 \\ \rho^2 V k_B T K_{zzxx} = K_3 \end{cases}$$
(3.29)

Per giustificare le relazioni (3.29) basta un semplice ragionamento. Analogamente alla (3.19), a causa delle simmetrie in gioco la (3.27) diventa:

$$B_{22} = \int d\mathbf{r}_1 \frac{1}{2} \left\{ K_{xxxx} \left[ \partial_x n_x + \partial_y n_y \right]^2 + K_{yyxx} \left[ \partial_y n_x - \partial_x n_y \right]^2 + K_{zzxx} \left[ \left( \partial_z n_x \right)^2 + \left( \partial_z n_y \right)^2 \right] \right\}$$
(3.30)

A questo punto, definendo  $\Delta F$  il contributo elastico all'energia libera e ricordando la (3.22) e la (3.25), si ha:

$$\Delta F = Nk_B T B_{22}\rho = \rho^2 V k_B T B_{22}$$

ed esplicitando  $B_{22}$  mediante la (3.30)

$$\Delta F = \rho^2 V k_B T \int d\mathbf{r}_1 \frac{1}{2} \left\{ K_{xxxx} \left[ \partial_x n_x + \partial_y n_y \right]^2 + K_{yyxx} \left[ \partial_y n_x - \partial_x n_y \right]^2 + K_{zzxx} \left[ \left( \partial_z n_x \right)^2 + \left( \partial_z n_y \right)^2 \right] \right\}$$

$$(3.31)$$

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Ricordiamo che tali simmetrie sono: invarianza per rotazioni di un angolo qualsiasi intorno all'asse nematico (simmetria cilindrica), invarianza per inversione del direttore nematico e assenza di enantiomorfia, cioè di chiralità delle molecole.

Confrontando la (3.31) con la (3.21) (tenendo presenti anche le (3.20)) le uguaglianze (3.29) seguono banalmente.

Si consideri infine una terna cartesiana  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  tale che  $\mathbf{z}$  è parallelo a  $\hat{\mathbf{n}}$ . Allora le costanti elastiche possono essere espresse nella forma seguente:

$$K_{1} = \frac{k_{B}T\rho^{2}}{2} \int \Phi_{12}\dot{f}\left(\hat{\mathbf{u}}_{1}\cdot\mathbf{z}\right)\dot{f}\left(\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\mathbf{z}\right)u_{1x}u_{2x}\left(r_{12}^{x}\right)^{2}d\mathbf{r}_{12}d\Omega_{1}d\Omega_{2}$$
(3.32)

$$K_{2} = \frac{k_{B}T\rho^{2}}{2} \int \Phi_{12}\dot{f}\left(\hat{\mathbf{u}}_{1}\cdot\mathbf{z}\right)\dot{f}\left(\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\mathbf{z}\right)u_{1x}u_{2x}\left(r_{12}^{y}\right)^{2}d\mathbf{r}_{12}d\Omega_{1}d\Omega_{2}$$
(3.33)

$$K_{3} = \frac{k_{B}T\rho^{2}}{2} \int \Phi_{12}\dot{f}\left(\hat{\mathbf{u}}_{1}\cdot\mathbf{z}\right)\dot{f}\left(\hat{\mathbf{u}}_{2}\cdot\mathbf{z}\right)u_{1x}u_{2x}\left(r_{12}^{z}\right)^{2}d\mathbf{r}_{12}d\Omega_{1}d\Omega_{2}.$$
 (3.34)

### 3.4 Sistemi cromonici: transizione di fase isotroponematica e costanti elastiche

Si è visto come la teoria di Onsager possa essere applicata ad un sistema di oggetti rigidi a simmetria cilindrica, che sono in grado di generare una fase nematica. Questo semplice esempio è stato utile per delineare i punti chiave della teoria e per dare una prima definizione delle costanti elastiche che sono state al centro dello studio svolto.

Si vuole ora adattare lo stesso tipo di approccio teorico ad un sistema cromonico. Nei sistemi cromonici la formazione di una fase nematica è strettamente connessa alla proprietà di self-assembly dei monomeri. Non sono le singole molecole che nematizzano, ma gli aggregati da esse formati. Gli elementi di novità ripetto a quanto già visto sono due, cioè la polidispersità e la semiflessibilità dei polimeri. La trattazione che segue è quella proposta da De Michele et al. [14, 15].

#### 3.4.1 Energia libera di Helmotz

Si consideri un sistema di particelle rigide bifunzionali a simmetria cilindrica, tali che ciascun sito interattivo non possa formare legami multipli.

Il punto di partenza della teoria è, ancora una volta, l'energia libera di Helmotz espressa dalla formula di Onsager (3.1). In questo contesto è necessario introdurre la lunghezza l delle catene polimeriche<sup>9</sup>, e la relativa distribuzione  $\nu(l)$ . Essa rappresenta il numero di catene di lunghezza l per unità di volume, perciò  $\sum_{l=1}^{\infty} l\nu(l) = \rho$ , con  $\rho = \frac{N}{V}$ . Da notare che la somma va all'infinito, perché in linea di principio non vi è un limite alla lunghezza degli aggregati.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>La lunghezza è espressa in numero di monomeri.

Bisogna inoltre tener conto anche delle interazioni tra i siti funzionali delle particelle. Questo può esser fatto, in analogia alla teoria di Wertheim, aggiungendo all'energia libera un apposito termine di legame.

In virtù del fatto che l'aggregazione delle molecole è, in prima approssimazione, isodesmica, è ragionevole assumere per la distribuzione delle lunghezze una forma esponenziale:

$$\nu(l) = \frac{\rho}{M(M-1)} e^{-l(\ln M - \ln(M-1))}$$
(3.35)

dove il parametro M è la lunghezza media delle catene:

$$M = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} l\nu\left(l\right)}{\sum_{l=1}^{\infty} \nu\left(l\right)}.$$

Per le orientazioni la distribuzione è ancora una volta quella di Onsager:

$$f_{\alpha_l}\left(\cos\theta\right) = \frac{\alpha_l}{4\pi\sinh\alpha_l}\cosh\left(\alpha_l\cos\theta\right) \tag{3.36}$$

dove in generale  $\alpha$  dipende da l. Tuttavia per semplicità nel seguito si considera il grado di ordine orientazionale disaccoppiato dalla lunghezza degli aggregati, quindi nei calcoli si trascura tale dipendenza.

Per quanto riguarda le interazioni tra polimeri si assume che esse siano puramente entropiche e legate soltanto al volume escluso.

L'energia libera, dunque, è data dall'espressione:

$$F = F_{ig} + F_{or} + F_{exc} + F_{bond} \tag{3.37}$$

dove

$$\frac{F_{ig}}{V} = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} \nu\left(l\right) \left(\ln\nu\left(l\right) - 1\right)$$

è il termine di gas ideale;

$$\frac{F_{or}}{V} = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} \nu\left(l\right) \sigma\left(l\right) \equiv k_B T \hat{\sigma}$$

è il contrubuto dovuto all'entropia di orientazione degli aggregati;

$$\frac{F_{exc}}{V} = \eta\left(\xi\phi\right)k_BT\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{l'=1}^{\infty}\nu\left(l\right)\nu\left(l'\right)v_{exc}\left(l,l'\right)$$

è la generalizzazione del termine di volume escluso in cui ora compare il fattore  $\eta(\xi\phi)$  di Parsons-Lee, il cui significato sarà chiarito più avanti;

$$\frac{F_{bond}}{V} = \Delta F_{bond} \sum_{l=1}^{\infty} \nu\left(l\right) \left(l-1\right)$$

è il termine che tiene conto dei legami tra i monomeri.

Nel dare la forma esplicita dei vari termini di F come somme sulle lunghezze, si è seguito un ragionamento simile a quello che porta a scrivere l'energia libera alla Onsager partendo da quella relativa a particelle con soli gradi di libertà traslazionali<sup>10</sup>.

Prima di affrontare la discussione sulla transizione isotropo-nematica è bene soffermarsi sui singoli contributi all'energia libera e chiarire il significato delle espressioni appena introdotte.

#### 3.4.2 Entropia orientazionale

L'entropia orientazionale  $\hat{\sigma}$  è nulla nella fase isotropa, mentre è diversa da zero in quella nematica. Nel primo caso, dunque, non comporta alcuna complicazione. Nel secondo la questione è più delicata. Al momento attuale, infatti, non vi è un'espressione analitica per tale quantità. Un tentativo di colmare questa lacuna è rappresentato da un'approssimazione proposta da Odijk [odijk1986]:

$$\hat{\sigma}^{Od} = \sum_{l=1}^{\infty} \nu\left(l\right) \left\{ \ln \alpha + \frac{(\alpha - 1)\,l}{6l_p} + \frac{5}{12} \ln \left[ \cosh\left(\frac{(\alpha - 1)\,l}{5l_p}\right) \right] - \frac{19}{12} \ln 2 \right\}$$
(3.38)

dove  $l_p$  è la lunghezza di persistenza. Purtroppo però questa formula ha il difetto di essere poco maneggevole quando si vuole procedere alla minimizzazione dell'energia libera. Per questo motivo si preferisce ricorrere al seguente espediente.

Di  $\hat{\sigma}$  si conosce il comportamento nei due casi limite di catene rigide ( $\alpha l \ll l_p$ ) e flessibili ( $\alpha l \gg l_p$ )[cdmich., bell., scior.]:

$$\begin{cases} \sigma^F(l) = \ln \frac{\alpha}{4} + \frac{\alpha - 1}{4l_p} & \alpha l \gg l_p \\ \sigma^R(l) = \ln \alpha - 1 + \frac{\alpha - 1}{6l_p} & \alpha l \ll l_p \end{cases}$$

si può quindi spezzare la somma di  $\hat{\sigma}$  in due contributi, uno dato dalle catene rigide e uno da quelle flessibili:

$$\hat{\sigma} = \sum_{l=1}^{l_0 - 1} \sigma^R(l) \,\nu(l) + \sum_{l=l_0}^{\infty} \sigma^F(l) \,\nu(l)$$
(3.39)

dove  $l_0$  è un nuovo parametro che dipende dalla lunghezza di persistenza  $(l_0 \ge l_p)$ e funge da "spartiacque" tra catene rigide e flessibili: se una catena è lunga meno di  $l_0$  viene considerata rigida, se è lunga più di  $l_0$  è flessibile. Il valore di  $l_0$  viene scelto in modo da minimizzare la differenza tra la (3.38) e la (3.39).

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Vedi appendice A.

#### 3.4.3 Volume escluso

Nel caso di cilindri duri si è visto che l'espansione del viriale (troncata al primo ordine in  $\rho$ ) dell'energia libera di Helmotz F determina la presenza di un contributo  $F_{exc}$  dovuto al volume escluso<sup>11</sup>:

$$F_{exc} = k_B T N \rho B_2 = k_B T V \rho^2 B_2 \tag{3.40}$$

dove  $B_2$  è il secondo coefficiente del viriale e corrisponde al volume escluso di una coppia di cilindri duri identici mediato su tutte le possibili configurazioni dei cilindri stessi. Perciò rinominiamo tale coefficiente  $B_2(l, l') \equiv \bar{v}_{exc}(l, l')$ .

Volendo generalizzare la (3.40) nel caso di catene polimeriche semiflessibili di cilindri duri, bisogna prestare attenzione alla polidispersità degli aggregati, quindi:

$$\frac{F_{exc}}{Vk_BT} = \eta\left(\xi\phi\right)\sum_{l}^{\infty}\sum_{l'}^{\infty}\nu\left(l\right)\nu\left(l'\right)\bar{v}_{exc}\left(l,l'\right)$$
(3.41)

in cui  $\eta$  ( $\xi \phi$ ) è il fattore di Parsons-Lee, introdotto per tener conto dei termini di ordine maggiore nello sviluppo del viriale. Il fattore di Parsons-Lee è dato dalla seguente espressione:

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

dove  $\phi = \frac{Nv_m}{V}$  è la packing fraction, cioè il rapporto tra il volume  $Nv_m$  occupato dalle N particelle ( $v_m$  è il volume occupato da una singola particella) e quello a disposizione del sistema V. Il coefficiente  $\xi > 1$  è un fattore di scala che tiene conto della spaziatura tra una particella e l'altra all'interno di un aggregato. Il senso di tale parametro sarà chiarito tra poco.

In vista della minimizzazione dell'energia libera necessaria per lo studio della transizione di fase isotropo-nematica, è utile trovare una forma maneggevole della (3.41). A tal fine si assume che il volume escluso  $\bar{v}_{exc}$  (l, l') nella fase isotropa sia dato dall'espressione fornita da De Michele et al. in [14] opportunamente modificata:

$$\bar{v}_{exc}(l,l') = \frac{\pi}{2}\sigma^3 X_0^2 ll' \xi^2 + \frac{3\pi + \pi^2}{4}\sigma^3 X_0 \xi \frac{l+l'}{2} + \frac{\pi^2}{8}$$
(3.42)

mentre per la fase nematica si ha [14]:

$$\bar{v}_{exc}(l,l',\alpha) = B_n(\alpha) \,\sigma^3 X_0^2 ll' \xi^2 + k_n(\alpha) \,\sigma^3 X_0 \xi \frac{l+l'}{2} + \frac{\pi^2}{8} A_n(\alpha) \qquad (3.43)$$

in cui  $\sigma$  e  $X_0 = \frac{L}{\sigma}$  sono rispettivamente il diametro e l'aspect ratio delle particelle cilindriche,  $B_n(\alpha)$ ,  $k_n(\alpha)$  e  $A_n(\alpha)$  sono tali che per  $\xi = 1$  e l = l' = 1

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>In questa sezione 3.4.3 quando si parla di fase nematica si assume che il direttore nematico sia uniforme, cioè che  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{n}}$ .

il volume escluso nematico si riduce alla formula del volume escluso di Onsager per una coppia di cilindri le cui orientazioni sono distribuite secondo la (3.36). I parametri  $B_n(\alpha)$ ,  $k_n(\alpha) \in A_n(\alpha)$  ( $\alpha$  è il parametro che compare nella distribuzione di Onsager delle orientazioni) rappresentano rispettivamente il contributo superficie laterale-superficie laterale, il contributo disco-superficie laterale e il contributo disco-disco che intervengono nel calcolo del volume escluso di oggetti cilindrici. Per oggetti di forma allungata come le catene polimeriche  $A_n(\alpha)$  è trascurabile. Per  $B_n(\alpha) \in k_n(\alpha)$  si assumono invece le seguenti forme funzionali:

$$B_n\left(\alpha\right) = \frac{\pi}{2} \left(\eta_1 + \frac{\eta_2}{\alpha^{\frac{1}{2}}} + \frac{\eta_3}{\alpha}\right)$$
$$k_n\left(\alpha\right) = \frac{8v_m}{\pi\sigma^3 X_0} \left(d_0 + \frac{d_1}{\alpha} + \frac{d_2}{\alpha^2} + \frac{d_3}{\alpha^3} + \frac{d_4}{\alpha^4}\right)$$

e i valori di  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$ ,  $d_0$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  e  $d_4$  si possono determinare tramite fit.

Nelle (3.42) e (3.43) è importante notare la presenza del fattore di scala  $\xi$ , che viene aggiunto per tener conto del fatto che all'interno di una catena i singoli cilindri non sono necessariamente contigui (cioè non sono a contatto l'uno con l'altro), ma in genere c'è un certo spazio tra di essi. Le (3.42) e (3.43) senza il fattore  $\xi$  rappresentano il volume escluso di una coppia di catene lineari di cilindri in cui gli elementi consecutivi sono a contatto tra loro (vedi [14]). Se però, in una catena, i cilindri sono separati da una certa spaziatura, il volume escluso è maggiore di quello che si avrebbe nel caso in cui fossero a contatto.  $\xi$  viene dunque inserito nella formula per render conto di questa differenza e può essere determinato nel modo seguente.

Si consideri una coppia A di catene di cilindri non a contatto lunghe entrambe l (in numero di monomeri), assumendo che la distribuzione delle orientazioni sia quella della fase isotropa. A questa coppia sarà associato un certo volume escluso  $\bar{v}_{exc}^{A}(l)$ , che può essere facilmente determinato numericamente. Si consideri quindi un'altra coppia B di catene (sempre con orientazione isotropa) in cui stavolta i cilindri sono a contatto: il volume escluso che chiamiamo  $\bar{v}_{exc}^{B}(l)$  sarà in generale diverso da  $\bar{v}_{exc}^{A}(l)$  per quanto è stato detto poco fa. Si cerca allora quella lunghezza  $\tilde{l}$  tale che  $\bar{v}_{exc}^{B}(\tilde{l}) = \bar{v}_{exc}^{A}(l)$ . Per determinare  $\tilde{l}$  è sufficiente calcolare  $\bar{v}_{exc}^{B}(l')$  per valori di l' crescenti partendo da l' = 1, finché non si soddisfa la condizione  $\bar{v}_{exc}^{B}(l') = \bar{v}_{exc}^{A}(l)$ . A questo punto  $l' = \tilde{l}$  ed è evidente che il volume escluso della coppia A (catene con i cilindri distanziati) è quivalente a quello della coppia B (catene con i cilindri a contatto) a patto che le catene in B siano lunghe  $\tilde{l}$ . Il fattore di scala è dunque definito dal seguente rapporto:

$$\xi = \frac{\tilde{l}}{l}$$

che dipende solo dalla spaziatura media tra i cilindri di una catena. Il vantaggio di aver introdotto tale parametro sta nel fatto che per calcolare il volume escluso nel caso A si può usare l'espressione valida per il caso B riscalando opportunamente la lunghezza delle catene:

$$\bar{v}_{exc}^{A}\left(l\right) = \bar{v}_{exc}^{B}\left(\tilde{l}\right) = \bar{v}_{exc}^{B}\left(\xi l\right)$$
(3.44)

tenendo presente la (3.44) e sapendo che per la fase isotropa si ha [14]:

$$\bar{v}_{exc}^{B}(l,l') = \frac{\pi}{2}\sigma^{3}X_{0}^{2}ll' + \frac{3\pi + \pi^{2}}{4}\sigma^{3}X_{0}\frac{l+l'}{2} + \frac{\pi^{2}}{8}$$
(3.45)

sostituendo  $l \rightarrow \xi l \ e \ l' \rightarrow \xi l'$  nella (3.45) si ottiene la (3.42). Supponendo poi che il fattore di scala sia lo stesso anche per la fase nematica, con un ragionamento analogo a quello appena visto si ricava la (3.43).

#### 3.4.4 Energia libera di legame

Si è visto che il contributo all'energia libera dovuto ai legami tra i monomeri è:

$$\frac{F_{bond}}{k_BTV} = \frac{\Delta F_{bond}}{k_BT} \sum_{l=1}^{\infty} \nu\left(l\right) \left(l-1\right).$$

Il parametro  $\Delta F_{bond}$  è definito dall'espressione:

$$\Delta F_{bond} = \ln\left(\frac{1}{2v_m}\int e^{-\beta u_{12}} d\mathbf{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2\right)$$

in cui l'integrale è calcolato su tutte le configurazioni possibili di una coppia di particelle legate e può essere stimato numericamente, ad esempio mediante un'integrazione Monte Carlo.

#### 3.4.5 Transizione isotropo-nematica e coesistenza

Il modus operandi per studiare la transizione isotropo-nematica è analogo a quello visto nella teoria di Onsager. Si scrive F in funzione dei parametri  $\alpha \in M$  contenuti nelle distribuzioni di probabilità, per poi operarne la minimizzazione.

Come è stato già mostrato, il termine del viriale in funzione di  $l \in l'$  è dato da (vedi sezione 3.4.3):

$$\frac{F_{exc}}{k_B T V} = \eta \left(\xi\phi\right) \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{l'=1}^{\infty} \nu\left(l\right) \nu\left(l'\right) \left(B l l' + K \left(l+l'\right)\right)$$
(3.46)

avendo posto  $B = B_n(\alpha) \sigma^3 X_0^2 \xi^2$ ,  $K = \frac{1}{2} k_n(\alpha) \sigma^3 X_0 \xi \in A_n(\alpha) \simeq 0$ .

Sostituendo nell'energia libera (3.37) le espressioni esplicite del contributo di volume escluso (3.46) e della distribuzione delle lunghezze (3.35), e svolgendo le somme si ottiene:

$$\frac{F}{k_B T V} = \frac{\rho}{M} \left[ \ln \left( \frac{v_m \rho}{M} \right) - 1 \right] + \rho \frac{M - 1}{M} \ln \left( M - 1 \right) - \rho \ln M + \hat{\sigma} + \eta \left( \xi \phi \right) \left[ B + \frac{K}{M} \right] \rho^2 - \rho \Delta F_{bond} \left( 1 - \frac{1}{M} \right).$$

In fase isotropa  $\alpha = 0$  e  $\hat{\sigma} = 0$ , e la minimizzazione va effettuata solo rispetto a M. In fase nematica  $\alpha \neq 0$  e  $\hat{\sigma} \neq 0$ , perciò la minimizzazione va eseguita sia rispetto a M che rispetto a  $\alpha$ . Alla richiesta di stazionarietà di F vanno aggiunte le equazioni della coesistenza, cioè l'uguaglianza di pressione e potenziale chimico nelle due fasi.

Riassumendo si ha quindi:

$$\begin{cases} \frac{\partial F_{iso}(\rho_{iso}, M_{iso})}{\partial M_{iso}} = 0\\ \frac{\partial F_n(\rho_n, M_n, \alpha_n)}{\partial M_n} = 0\\ \frac{\partial F_n(\rho_n, M_n, \alpha_n)}{\partial \alpha_n} = 0\\ P_{iso}(\rho_{iso}, M_{iso}) = P_n(\rho_n, M_n, \alpha_n)\\ \mu_{iso}(\rho_{iso}, M_{iso}) = \mu_n(\rho_n, M_n, \alpha_n) \end{cases}$$

#### 3.4.6 Costanti elastiche cromoniche

Si vuole ora giungere ad una espressione analitica delle costanti elastiche di un sistema cromonico, in cui dei cilindri duri (monomeri) sono in grado di aggregarsi formando delle catene semiflessibili. In sezione 3.3.2 sono state mostrate le formule che permettono di calcolare le costanti di splay, twist e bend per un sistema cilindri duri semplici, non aggreganti, valide in generale per particelle a simmetria cilindrica (uniassiale). L'obiettivo, dunque, è ricondurre il calcolo nel caso cromonico a questo già visto, più semplice da trattare.

In sezione 3.3.2 si è visto che nella fase nematica il costo in energia libera di Helmotz associato alle distorsioni di splay, twist e bend per particelle cilindriche dure è dato da:

$$\Delta F = \rho^2 V k_B T \int d\mathbf{r}_1 \frac{1}{2} \left\{ K_{xxxx} \left[ \partial_x n_x + \partial_y n_y \right]^2 + K_{yyxx} \left[ \partial_y n_x - \partial_x n_y \right]^2 + K_{zzxx} \left[ \left( \partial_z n_x \right)^2 + \left( \partial_z n_y \right)^2 \right] \right\}$$
(3.47)

dove

$$K_{\alpha\beta\mu\nu} = \frac{1}{2V} \int \Phi_{12} \dot{f} \left( \hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) \dot{f} \left( \hat{\mathbf{u}}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r}_1 \right) \right) u_{1\mu} u_{2\nu} r_{12}^{\alpha} r_{12}^{\beta} d\mathbf{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2$$
(3.48)

e ricordiamo che  $\phi_{12}$  è la funzione di Mayer,  $\hat{\mathbf{u}}_i$  è il versore che indica l'orientazione della particella *i*,  $f(\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}})$  è la distribuzione di Onsager delle orientazioni,  $\mathbf{r}_{12}$  è il vettore che descrive la distanza tra il baricentro della particella 1 e quello della particella 2.

Volendo generalizzare la (3.47) al caso di catene polimeriche semiflessibili e polidisperse si giunge alla seguente espressione:

$$\Delta F = V k_B T \eta \left(\xi\phi\right) \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{l'=1}^{\infty} \nu \left(l\right) \nu \left(l'\right) \int d\mathbf{r}_1 \frac{1}{2} \left\{ K_S\left(l,l'\right) \left[\partial_x n_x + \partial_y n_y\right]^2 + (3.49)\right\}$$

$$+K_T(l,l')\left[\partial_y n_x - \partial_x n_y\right]^2 + K_B(l,l')\left[\left(\partial_z n_x\right)^2 + \left(\partial_z n_y\right)^2\right]\right\}$$

si noti che è stato aggiunto il fattore  $\eta$  di Parsons-Lee e il fattore  $\rho^2$  che rappresenta il quadrato della densità in numero di particelle è stato sostituito da una doppia sommatoria sulle lunghezze  $l \in l'$  delle $\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{l'=1}^{\infty} \nu(l) \nu(l') \int d\mathbf{r}_1 \{...\}$ . Inoltre è importante notare che nella (3.49) le  $K_S$  (splay),  $K_T$  (twist),  $K_B$ (bend) dipendono dalla lunghezza delle catene che costituiscono la coppia e sono diverse dalle  $K_{\alpha\beta\mu\nu}$  della (3.48), infatti per una catena semiflessibile, che ha molti più gradi di libertà rispetto a delle particelle cilindriche, l'espressione equivalente della (3.48) sarà ben più complicata. Dalla (3.49) comunque si può affermare in via del tutto generale che le costanti elastiche cromoniche sono date dalle seguenti espressioni:

$$\begin{cases} K_{1} = V k_{B} T \eta \left(\xi \phi\right) \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{l'=1}^{\infty} \nu \left(l\right) \nu \left(l'\right) K_{S} \left(l, l'\right) \\ K_{2} = V k_{B} T \eta \left(\xi \phi\right) \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{l'=1}^{\infty} \nu \left(l\right) \nu \left(l'\right) K_{T} \left(l, l'\right) \\ K_{3} = V k_{B} T \eta \left(\xi \phi\right) \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{l'=1}^{\infty} \nu \left(l\right) \nu \left(l'\right) K_{B} \left(l, l'\right) \end{cases}$$
(3.50)

in cui bisogna esplicitare  $K_S$ ,  $K_T \in K_B$ .

Cominciamo dunque con il distinguere le catene corte da quelle lunghe. Per fare questo introduciamo il parametro  $l_0$ , che è lo stesso presentato in sezione 3.4.2 e che è legato alla lunghezza di persistenza  $l_P: l_0 \ge l_P$ . Chiamando l la lunghezza di una catena in numero di monomeri, si ha che tale catena è corta se  $l < l_0$ , mentre se  $l \ge l_0$  la catena è lunga. Le catene corte possono essere considerate come oggetti lineari rigidi, quelle lunghe invece si assume che siano completamente flessibili.

Vediamo come esempio il caso della costante cromonica di splay  $K_1$ : il ragionamento per  $K_2$  e  $K_3$  è identico.

Scomponiamo la doppia sommatoria di  $K_1$  (vedi la prima delle (3.50)) in tre contributi, distinguendo il caso di una coppia di catene corte  $K_S^C(l,l')$ , quello di una coppia mista in cui una catena è corta e una è lunga  $K_S^M(l,l')$  e quello di una coppia di catene lunghe  $K_S^L(l,l')$ :

$$K_{1} = V k_{B} T \eta \left(\xi \phi\right) \left(\sum_{l=1}^{l_{0}-1} \sum_{l'=1}^{l_{0}-1} \nu \left(l\right) \nu \left(l'\right) K_{S}^{C} \left(l,l'\right) + \right.$$
(3.51)

$$+2\sum_{l=1}^{l_0-1}\sum_{l'=l_0}^{\infty}\nu(l)\nu(l')K_S^M(l,l') + \sum_{l=l_0}^{\infty}\sum_{l'=l_0}^{\infty}\nu(l)\nu(l')K_S^L(l,l')\right).$$

Il valore di  $K_S^C(l, l')$  può essere stimato numericamente, mentre le catene lunghe possono essere considerate come aggregati lineari completamente flessibili composti da  $\frac{l}{l_0}$  elementi rigidi, ciascuno dei quali è costituito da  $l_0$  monomeri. Tale assunzione permette di scrivere:

$$K_{S}^{L}(l,l') = \frac{ll'}{l_{0}^{2}}K_{S}^{C}(l_{0},l_{0})$$
$$K_{S}^{M}(l,l') = \begin{cases} K_{S}^{C}(l_{0},l') \frac{l}{l_{0}} & l' < l_{0} \\ K_{S}^{C}(l,l_{0}) \frac{l'}{l_{0}} & l < l_{0} \end{cases}$$

ed in tal modo la (3.51) diventa:

$$K_{1} = V k_{B} T \eta \left(\xi \phi\right) \left(\sum_{l=1}^{l_{0}-1} \sum_{l'=1}^{l_{0}-1} \nu \left(l\right) \nu \left(l'\right) K_{S}^{C} \left(l,l'\right) + \left(3.52\right) \right)$$

$$+2\sum_{l=1}^{l_0-1}\sum_{l'=l_0}^{\infty}\nu(l)\nu(l')\frac{l'}{l_0}K_S^C(l,l_0)+\sum_{l=l_0}^{\infty}\sum_{l'=l_0}^{\infty}\nu(l)\nu(l')\frac{ll'}{l_0^2}K_S^C(l_0,l_0)\right).$$

In modo analogo si ricavano le espressioni della cosante di twist $K_2$ e di bend $K_3$ :

$$K_{2} = V k_{B} T \eta \left(\xi \phi\right) \left(\sum_{l=1}^{l_{0}-1} \sum_{l'=1}^{l_{0}-1} \nu \left(l\right) \nu \left(l'\right) K_{T}^{C} \left(l,l'\right) + \left(3.53\right)\right)$$

$$+2\sum_{l=1}^{l_0-1}\sum_{l'=l_0}^{\infty}\nu(l)\nu(l')\frac{l'}{l_0}K_T^C(l,l_0) + \sum_{l=l_0}^{\infty}\sum_{l'=l_0}^{\infty}\nu(l)\nu(l')\frac{ll'}{l_0^2}K_T^C(l_0,l_0)\right)$$
$$K_3 = Vk_BT\eta(\xi\phi)\left(\sum_{l=1}^{l_0-1}\sum_{l'=1}^{l_0-1}\nu(l)\nu(l')K_B^C(l,l') + (3.54)\right)$$

$$+2\sum_{l=1}^{l_0-1}\sum_{l'=l_0}^{\infty}\nu(l)\nu(l')\frac{l'}{l_0}K_B^C(l,l_0)+\sum_{l=l_0}^{\infty}\sum_{l'=l_0}^{\infty}\nu(l)\nu(l')\frac{ll'}{l_0^2}K_B^C(l_0,l_0)\right).$$

Chiudiamo questa parte mettendo in evidenza che nel calcolo della costante di splay bisogna aggiungere una correzione per tenere conto dell'accoppiamento esistente tra le fluttuazioni del direttore nematico e quelle della densità areale delle catene, come viene spiegato da Gemunden e Daoulas in [21]. Questo tipo di accoppiamento lo si riscontra solo nel caso di polimeri semiflessibili. L'espressione corretta della costante è dunque:

$$K_1^c = K_1 + \Delta K_1 \tag{3.55}$$

dove  $K_1$  è data dalla (3.52), mentre la correzione vale:

$$\Delta K_1 = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^2 F(\alpha)}{2} \nu(l)$$
(3.56)

in cui  $lF(\alpha)$  è la lunghezza media delle catene di lunghezza l proiettate lungo l'asse nematico. Per  $F(\alpha)$  si assume la seguente forma funzionale:

$$F\left(\alpha\right) = t_1 + \frac{t_2}{\alpha^{1/2}} + \frac{t_3}{\alpha}$$

e i parametri  $t_i \ ({\rm con} \ i=1,2,3)$ vanno stimati numericamente.

## Capitolo 4

# Simulazioni

Il calcolo numerico che è stato effettuato si è sviluppato in due fasi: produzione dei dati e successiva analisi. In fase di produzione sono state impiegate simulazioni Monte Carlo per generare configurazioni nematiche all'equilibrio di un sistema di N cilindri rigidi bifunzionali. Da queste configurazioni è stato possibile, in fase di analisi, determinare le funzioni  $W_{\mu3}$  (**k**) implementando la tecnica suggerita da Allen [4, 5]. Da ultimo si è cercato di estrarre le costanti elastiche del modello cromonico considerato eseguendo dei fit sulle  $W_{\mu3}$  (**k**).

In questa sezione vengono illustrati il metodo di integrazione Monte Carlo, con particolare attenzione per l'algoritmo di Metropolis [16], e i dettagli del calcolo delle funzioni  $W_{\mu3}$  (k).

## 4.1 Il metodo Monte Carlo

## 4.1.1 Il problema degli integrali termodinamici

Al termine della parte teorica si è visto che è possibile ricavare i valori delle costanti elastiche di un sistema nematico a partire dalle fluttuazioni del tensore d'ordine. Il calcolo di tali fluttuazioni richiede un'operazione di media termodinamica, ossia va calcolato un integrale il cui dominio è lo spazio delle fasi. Nel caso in questione le fluttuazioni del tensore d'ordine utili nel calcolo delle  $W_{\mu3}$  (**k**) sono date da:

$$\left\langle \left|Q_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right)\right|^{2}\right\rangle = \int \left|Q_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right)\right|^{2}\rho\left(\left\{\mathbf{q}\right\},\left\{\mathbf{p}\right\}\right)d^{N}\mathbf{q}d^{N}\mathbf{p}$$
(4.1)

dove  $\rho(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\})$  è la distribuzione di probabilità dell'ensemble scelto, che dipende dai gradi di libertà  $\{\mathbf{q}\}$  e dai relativi impulsi  $\{\mathbf{p}\}$ . Se si sceglie l'ensemble canonico si ha:

$$\rho\left(\left\{\mathbf{q}\right\},\left\{\mathbf{p}\right\}\right)=\frac{e^{-\beta H\left(\left\{\mathbf{q}\right\},\left\{\mathbf{p}\right\}\right)}}{Q}$$

dove  $H({\mathbf{q}}, {\mathbf{p}})$  è l'hamiltoniana del sistema e Q è la funzione di partizione canonica così definita:

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(\{\mathbf{q}\},\{\mathbf{p}\})} d^N \mathbf{q} d^N \mathbf{p}$$

in cui h è la costante di Planck, che viene inserita per rendere adimensionale l'integrale, e N è il numero di particelle del sistema.

Supponendo che l'hamiltoniana sia separabile in un termine cinetico K e uno potenziale U, cioè che:

$$H({\mathbf{q}}, {\mathbf{p}}) = K({\mathbf{p}}) + U({\mathbf{q}})$$

e sapendo che  $Q_{\mu3}(\mathbf{k})$  è una grandezza legata ai soli gradi di libertà e non agli impulsi, la (4.1) diventa:

$$\left\langle \left|Q_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right)\right|^{2}\right\rangle = \frac{1}{Z}\int \left|Q_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right)\right|^{2}e^{-\beta U\left(\left\{\mathbf{q}\right\}\right)}d^{N}\mathbf{q}$$

 $\cos$ 

$$Z = \int e^{-\beta U(\{\mathbf{q}\})} d^N \mathbf{q}.$$

Nel caso di particelle cilindriche come quelle considerate nello studio, i gradi di libertà sono dati dalle coordinate dei baricentri e dalle orientazioni delle particelle  $\{\mathbf{q}\} = \{\{\mathbf{r}\}, \{\hat{\mathbf{u}}\}\}$ , perciò si ha:

$$\left\langle \left|Q_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right)\right|^{2}\right\rangle = \frac{1}{Z}\int \left|Q_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right)\right|^{2}e^{-\beta U\left(\left\{\mathbf{r}\right\},\left\{\hat{\mathbf{u}}\right\}\right)}d^{N}\mathbf{r}d^{N}\Omega$$
(4.2)

$$Z = \int e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\},\{\hat{\mathbf{u}}\})} d^N \mathbf{r} d^N \Omega.$$
(4.3)

Dunque un problema fondamentale da affrontare è stato il calcolo dell'integrale (4.2). Di tecniche numeriche di integrazione ne esistono di svariati tipi, tuttavia in casi come questo è praticamente obbligatorio ricorrere a stratagemmi particolari. Per chiarire questa affermazione facciamo un esempio. Si supponga di voler calcolare la (4.2) mediante una semplice integrazione col metodo dei rettangoli: si divide il dominio di integrazione in tante parti uguali, in ciascuna di queste parti si valuta l'integrando in un dato punto e quindi si procede alla somma. Concettualmente non vi è alcuna difficoltà in questo procedimento. Quando però si tenta di metterlo in atto ci scontra con ostacoli insormontabili [16]. Il dominio su cui si esegue l'integrale (4.2) ha 6N dimensioni, ciò significa che ci sono 6N assi da considerare e ciascuno di essi va diviso in m intervalli uguali. Di conseguenza l'integrando va valutato su  $m^{6N}$  punti del dominio. Volendo utilizzare numeri piccoli si supponga ad esempio che m = 2 e N = 100. Si ottiene così che l'integrando deve essere calcolato  $2^{600}\simeq 10^{180}$ volte. Si tratta di una quantità talmente grande di operazioni che non basterebbe neanche l'età dell'universo per portare a termine il calcolo. Basti pensare che i calcolatori più veloci riescono ad eseguire circa  $10^{16}$  operazioni in virgola mobile al secondo, quindi nel migliore dei casi per valutare l'integrando  $10^{180}$  volte occorrono  $10^{164}$ secondi. L'età dell'universo in secondi è dell'ordine di  $10^{17}$ , quindi è chiaro che procedendo in questa maniera non si può ottenere nulla. Si ricorda inoltre che dividendo in due ogni asse si ottiene una griglia del tutto inadeguata, poiché troppo grossolana, e in più cento particelle sono davvero poche per simulare un sistema macroscopico, quindi in realtà andrebbero scelti valori di m ed N molto più grandi, peggiorando ulteriormente la situazione.

Questa problematica dei tempi di calcolo interminabili è comune a tutti i metodi di integrazione *deterministici* basati sulla costruzione di una griglia del dominio, sui cui punti va poi valutato l'integrando. Tali metodi falliscono inesorabilmente quando si vuole calcolare integrali di elevata dimensionalità come nella (4.2).

Risulta quindi necessario ricorrere ad altre tecniche di calcolo, come ad esempio il metodo Monte Carlo. Con il termine Monte Carlo si fa riferimento a tutta una serie di algoritmi numerici di natura stocastica basati sulla generazione di numeri casuali. Ai fini del lavoro svolto è stato indispensabile l'impiego dell'algoritmo di Metropolis [3] proposto nel 1952, anno in cui fu collaudato per la prima volta sul MANIAC (uno dei primi calcolatori elettronici della storia) presso i laboratori di Los Alamos.

Nel seguito vengono esposti in generale il metodo di integrazione Monte Carlo e il concetto di *importance sampling*, dopodiché l'attenzione sarà focalizzata sull'algoritmo di Metropolis [16].

## 4.1.2 Integrazione Monte Carlo e importance sampling

Si consideri una funzione limitata f(x) definita nell'intervallo [a, b]. Di questa funzione si desidera calcolare l'integrale I:

$$I = \int_{a}^{b} f(x) dx.$$
(4.4)

Come è stato visto poco fa, volendo fare un'integrazione deterministica si potrebbe dividere l'intervallo [a, b] in m parti uguali, calcolare f(x) in un punto contenuto in ciascun intervallo e poi sommare i valori di f così ottenuti (vedi fig. 4.1).

Con il metodo Monte Carlo si procede in maniera differente. Si noti innanzitutto che l'integrale I può essere riscritto come il prodotto del volume del dominio di integrazione (che in questo caso è la lunghezza di un segmento) per il valor medio di f(x) calcolato rispetto ad una distribuzione uniforme di probabilità:

$$I = (b-a) \int_{a}^{b} f(x) \frac{1}{b-a} dx \equiv (b-a) \langle f(x) \rangle$$

$$(4.5)$$



Figura 4.1: Metodo di integrazione dei rettangoli: il dominio di integrazione [a, b] viene diviso in intervalli uguali di ampiezza  $\Delta x$ ; in ogni intervallo viene scelto un punto  $x_i$  su cui si valuta la funzione f(x) da integrare: nel caso illustrato essa viene valutata nell'estremo sinistro di ogni intervallo; la stima dell'integrale è quindi data da:  $\int_a^b f(x) dx \simeq \sum_i f(x_i) \Delta x$ .

da questa scrittura risulta chiaro che una via alternativa per avere una stima di I è la seguente: si estraggono a caso L punti  $x_i \in [a, b]$  (con i = 1, ..., L), si calcolano i valori  $f(x_i)$ , si determina la loro media aritmetica e si moltiplica tale media per (b - a), cioè:

$$I \simeq (b-a) \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L} f(x_i) \equiv \tilde{I}$$
(4.6)

e così facendo per  $L \to \infty$  la quantità  $\tilde{I}$  si avvicina sempre più al valore esatto di I. C'è da notare però che gli integrali del tipo (4.2) presentano un problema rilevante: nell'integrando compare la distribuzione di Boltzmann, il cui decadimento esponenziale è regolato dalla costante  $k_B T$ , per cui essa è apprezzabilmente diversa da zero solo in una minima parte del domino di integrazione, che corrisponde a quelle configurazioni per le quali si ha  $E \leq k_B T$ . Questo implica che se si estraggono punti del dominio a caso, la maggior parte di essi sarà inutile ai fini dell'integrazione, perché cadranno in zone in cui l'integrando è praticamente nullo. In questo modo non si ha alcun guadagno sui tempi di calcolo (vedi fig. 4.2).

Bisogna ricorrere ad una strategia più efficacie e questa strategia è rappresentata dall'*importance sampling*. Con tale termine si indica una procedura simile a quella appena vista, in cui si cambia un unico ma fondamentale dettaglio: i punti  $x_i$  non vengono estratti in modo random, ma secondo una certa distribuzione di probabilità che non è uniforme.



Figura 4.2: Caso di campionamento Monte Carlo uniforme unidimensionale: se la funzione f(x) è molto piccata su un certo valore di x e i punti del dominio vengono estratti a caso, la maggior parte di essi si trova in regioni in cui la funzione è praticamente nulla; tali punti sono inutili per la stima dell'integrale; nel caso di integrali termodinamici la funzione f contiene un fattore di Botlzmann (che è apprezzabilmente diverso da zero soltanto in un intorno dell'origine nello spazio delle fasi) e il dominio è 6N-dimensionale, tuttavia, a livello qualitativo, l'esempio riportato in figura illustra proprio quello che succederebbe estraendo configurazioni a caso.

L'integrale (4.4) può essere espresso più in generale come:

$$I = \int_{a}^{b} \frac{f(x)}{w(x)} w(x) dx \equiv \left\langle \frac{f(x)}{w(x)} \right\rangle_{w}$$
(4.7)

dove w(x) è una funzione non negativa normalizzata a uno sull'intervallo [a, b]. Si nota immediatamente che la (4.5) è un caso particolare della (4.7): se in quest'ultima si pone  $w(x) = \frac{1}{b-a}$  si ottiene l'altra. Scrivendo la (4.7) si dice in pratica che l'integrale I può essere valutato calcolando il valor medio del rapporto  $\frac{f}{w}$  rispetto alla distribuzione di probabilità w(x). Dunque se si estraggono i punti  $x_i$  secondo la distribuzione w vale la seguente relazione:

$$I \simeq \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L} \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \equiv \tilde{I}$$

e anche in questo caso l'approssimazione è tanto più vicina al valore esatto quanto più L è grande.

A questo punto ci si può chiedere quale sia il guadagno nell'aver introdotto una distribuzione w generica al posto di quella costante. Per rispondere a questa domanda conviene prendere in esame la deviazione standard  $\sigma_{\tilde{I}}^2$  della variabile  $\tilde{I}$ :

$$\sigma_{\tilde{I}}^2 = \left\langle \left(\tilde{I} - I\right)^2 \right\rangle$$

in cui l'operazione di media è qui intesa come limite per L che tende a infinito. Svolgendo i calcoli si ottiene:

$$\sigma_{\tilde{I}}^{2} = \left\langle \left(\frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L}\frac{f(x_{i})}{w(x_{i})} - I\right) \left(\frac{1}{L}\sum_{j=1}^{L}\frac{f(x_{j})}{w(x_{j})} - I\right) \right\rangle = \frac{1}{L^{2}}\sum_{i=1}^{L}\sum_{j=1}^{L} \left(\left\langle\frac{f(x_{i})}{w(x_{i})}\frac{f(x_{j})}{w(x_{j})}\right\rangle - I^{2}\right) = \frac{1}{L^{2}}\sum_{i=1}^{L}\sum_{j=1}^{L} \left(\left\langle\frac{f(x_{i})}{w(x_{i})}\frac{f(x_{j})}{w(x_{j})}\right\rangle - I^{2}\right) = \frac{1}{L^{2}}\sum_{i=1}^{L}\left(\left\langle\frac{f(x_{i})}{w(x_{i})}\right\rangle^{2}\right) - I^{2}\right) = \frac{1}{L^{2}}\sum_{i=1}^{L}\left(\left\langle\frac{f(x_{i})}{w(x_{i})}\right) - I^{2}\right) - I^{2}\right) = \frac{1}{L^{2}}\sum_{i=1}^{L}\left(\left\langle\frac{f(x_{i})}{w(x_{i})}\right) - I^{2}\right) - I^{2}\left(\left\langle\frac{f(x_{i})}{w(x_{i})}\right) - I^{2}\left(\left\langle\frac{f(x_{i})}{w(x_{i})}\right) - I^{$$

dove  $\sigma_{\frac{f}{w}}^2$  è la varianza della variabile aleatoria  $\frac{f}{w}$ . Nei passaggi si è tenuto conto dell'indipendenza delle diverse estrazioni, cioè  $\left\langle \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \frac{f(x_j)}{w(x_j)} \right\rangle = I^2$  per  $i \neq j$ , e del fatto che le  $x_i$  e quindi le  $\frac{f(x_i)}{w(x_i)}$  sono identicamente distribuite. Come ci si aspettava, quando  $L \to \infty$  si ha  $\sigma_{\tilde{I}}^2 \to 0$ , l'errore si annulla. Si noti inoltre che  $\sigma_{\tilde{I}}^2 \sim \frac{1}{L}$  indipendentemente dalla dimensionalità del dominio di integrazione.

<sup>1</sup> La convergenza dell'errore a zero può però rivelarsi più o meno rapida a seconda del valore di  $\sigma_{\frac{f}{w}}^2$ : se la varianza di  $\frac{f}{w}$  è grande ci vorranno molte estrazioni per avvicinarsi al valore esatto di *I*, viceversa se tale varianza è piccola ne basteranno poche.

Torniamo quindi al caso di prima con w costante e vediamo che succede: ora  $\sigma_{\frac{f}{w}}^2$  è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'intervallo dei valori che f può assumere. Nel nostro caso f corrisponde all'integrando della (4.2):

$$f(x) \leftrightarrow \frac{1}{Z} |Q_{\mu 3}(\mathbf{k})|^2 e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\},\{\hat{\mathbf{u}}\})}$$

e contiene il fattore di Boltzmann, che è praticamente nullo in quasi tutto lo spazio delle fasi tranne che in una regione molto piccola. In questa regione f assume valori che vanno da zero a quantità positive molto elevate (vedi fig. 4.2). In una situazione del genere  $\sigma_{\frac{f}{w}}^2$  sarà molto grande e di conseguenza la

convergenza molto lenta. Lo scenario è esattamente quello anticipato prima: estraendo punti a caso la procedura risulta inefficiente.

Al contrario, invece, la situazione ideale sarebbe quella in cui  $\frac{f(x)}{w(x)} = cost$ . su tutto il dominio. Infatti se ciò fosse vero, cioè se  $w(x) \propto f(x)$ , si avrebbe  $\sigma_{\frac{f}{w}}^2 = 0$  e la convergenza sarebbe immediata. Di fatto, però, ci si accontenta di una w tale che il rapporto  $\frac{f(x)}{w(x)}$  sia una funzione "liscia" di x: è sufficiente far sì che le variazioni dell'integrando diventino lente e piccole<sup>1</sup>. Poiché nel calcolo di medie termodinamiche è il fattore di Boltzmann contenuto in  $\rho$  a generare le variazioni più significative dell'integrando, risulta opportuno scegliere:

$$v = \rho = \frac{e^{-\beta E}}{Z} \tag{4.8}$$

dove E è l'energia totale del sistema.

In questo modo la nuova variabile  $\frac{f}{w}$  non presenta più un picco molto elevato su un'area ristretta del dominio, ma si allarga e si appiattisce (vedi fig. 4.3). Così si ottiene una varianza che, seppur non nulla, è comunque abbastanza ridotta da permettere la convergenza in tempi (cioè in numero di estrazioni) ragionevoli.

Si noti inoltre che scegliere punti del dominio secondo una distribuzione w(x)che sia simile alla f(x) (o quantomeno proporzionale alla sua parte fortemente variabile) equivale a privilegiare nel campionamento le aree in cui f(x) è sensibilmente diversa da zero, riducendo largamente la quantità di estrazioni inutili (in cui l'integrando è nullo o quasi) a favore di estrazioni utili (vedi fig. 4.4). Questo è il motivo per cui la tecnica prende il nome di importance sampling.

A questo punto basterebbe estrarre configurazioni con probabilità data dalla distribuzione canonica e calcolare la media termodinamica desiderata. All'atto pratico, però, non vi è un metodo per procedere a tali estrazioni. Conviene quindi notare un fatto molto importante: per calcolare una media termodinamica non serve conoscere la probabilità assoluta dei punti da estrarre, ma è sufficiente conoscerne la probabilità relativa. Questo vuol dire che basta conoscere il valore del fattore di Boltzmann, che, data una certa configurazione, è facilmente calcolabile.

Per convincersi di questo si faccia un passo indietro tornando al campionamento uniforme del dominio, per il quale la stima dell'integrale (4.2) è data da:

$$I \sim \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L} f(x_i) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L} |Q_i(\mathbf{k})|^2 \frac{e^{-\beta U_i}}{Z}$$

dove  $|Q_i(\mathbf{k})|^2 \in U_i$  sono rispettivamente  $|Q_{\mu 3}(\mathbf{k})|^2 \in$  l'energia interna calcolati per la *i*-esima configurazione.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Considerando ad esempio una funzione g(x) di una sola variabile unidimensionale x, la variazione di g è lenta se risulta apprezzabile solo su scale di lunghezza grandi, ed è piccola se lo è anche la sua ampiezza.



Figura 4.3: Confronto tra  $f(x) \in \frac{f(x)}{w(x)}$ : dividendo f per un'opportuna funzione w si ottiene una nuova funzione più liscia rispetto a quella di partenza; questa operazione di "appiattimento" è possibile se si sceglie w proporzionale alla parte di f che causa il comportamento piccato; si noti come, sul dominio riportanto in figura, il range di valori in y assunti da  $\frac{f}{w}$  sia più stretto di quello dei valori assunti da f.



Figura 4.4: Importance sampling: estraendo i punti del dominio secondo una distribuzione proporzionale alla parte di f che causa l'andamento piccato, si privilegiano i punti del dominio che cadono all'interno del picco e danno un contributo utile alla stima dell'integrale.

Moltiplicando e dividendo l'esponenziale per L si ottiene:

$$I \sim \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L} |Q_i(\mathbf{k})|^2 n_i$$
(4.9)

con  $n_i = \frac{L_i}{L}$  che è la frequenza di estrazione del punto *i*-esimo, in cui  $L_i = \frac{Le^{-\beta U_i}}{Z}$  è il numero di volte che quest'ultimo viene estratto. Guardando la (4.9) è evidente che ai fini del calcolo sono importanti solo i pesi relativi delle diverse configurazioni possibili e per avere tali pesi è sufficiente conoscere il valore del fattore di Boltzmann.

Qui entra in gioco l'algoritmo di Metropolis [3, 16], che permette di generare punti nello spazio delle configurazioni<sup>2</sup> secondo una distribuzione di probabilità di cui si sa soltanto che è proporzionale a  $e^{-\beta U}$ .

## 4.1.3 L'algoritmo di Metropolis

Sia X una variabile aleatoria che può assumere valori in S. Quest'ultimo è l'insieme di tutti i possibili stati x in cui può trovarsi X. Si assuma che tali stati siano numerabili. Si vuole trovare un modo per generare una sequenza di valori di X secondo una distribuzione di probabilità proporzionale ad una certa  $\rho_X(x)$ .

Per fare ciò si può sfruttare una catena di Markov in cui la distribuzione di equilibrio abbia le caratteristiche desiderate.

Per catena di Markov si intende un random walk a stati e tempo discreti<sup>3</sup>, in cui lo stato successivo dipende solo da quello precedente. Si considerino quindi tante simulazioni di random walk  $X_1, ..., X_N$  con  $N \gg 1$  che procedono in parallelo. Al tempo t la frazione di cammini<sup>4</sup> che si trovano nello stato i è data da  $p_i^{(t)}$  (con  $\sum_i p_i^{(t)} = 1$  per ogni t). Per trovare la stessa quantità al tempo t+1 bisogna considerare  $p_i^{(t)}$ , sottrarre il numero di simulazioni che abbandonano lo stato e sommare quelle che invece vi giungono. In formule si ha:

$$p_i^{(t+1)} = p_i^{(t)} - \sum_{j \neq i} p_i^{(t)} \Pi_{ij} + \sum_{j \neq i} \Pi_{ji} p_j^{(t)}$$
(4.10)

dove  $\Pi_{ij}$  sono gli elementi della matrice di transizione  $\Pi$  (indipendente dal tempo) e rappresentano la probabilità di transire dallo stato *i* allo stato *j*. La matrice è opportunamente normalizzata così da avere  $\sum_{j} \Pi_{ij} = 1$ .

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Per spazio delle configurazioni si intende il sottoinsieme dello spazio delle fasi in cui si considerano soltanto i gradi di libertà del sistema e non gli impulsi ad essi associati. Ad esempio per un sistema di particelle puntiformi lo spazio delle fasi comprende tutti i punti rappresentativi  $(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, ..., \mathbf{p}_N)$ , mentre lo spazio delle configurazioni comprende solo i punti  $(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N)$ . Per un sistema di particelle uniassiali lo spazio delle configurazioni contiene tutti i punti ( $\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N, \hat{\mathbf{u}}_1, ..., \hat{\mathbf{u}}_N$ ).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>In realtà si potrebbero avere anche tempo e stati continui, l'importante è che il sistema abbia memoria finita: lo stato attuale non dipende da tutta la storia del sistema, ma solo da una porzione di essa immediatamente precedente al momento presente.

 $<sup>{}^{4}</sup>$ Si intende il numero di cammini che all'istante t si trovano nello stato i diviso il numero di cammini totali, cioè N.

La (4.10) definisce l'evoluzione temporale del processo, che viene descritto in termini della distribuzione di probabilità  $p_i^{(t)}$ . Se il sistema si trova all'equilibrio si ha:

$$p_i^{(t+1)} = p_i^{(t)}. (4.11)$$

Inserendo la (4.11) nella (4.10) si ottiene:

$$\sum_{j \neq i} p_i^{(t)} \Pi_{ij} = \sum_{j \neq i} \Pi_{ji} p_j^{(t)}$$

sommando poi  $p_i^{(t)} \Pi_{ii}$  ad ambo i membri:

$$\sum_{j} p_{i}^{(t)} \Pi_{ij} = \sum_{j} \Pi_{ji} p_{j}^{(t)}$$

$$p_{i}^{(t)} = \sum_{j} \Pi_{ji} p_{j}^{(t)}$$
(4.12)

la (4.12) viene chiamata *condizione del bilancio* ed è la condizione necessaria e sufficiente che caratterizza il regime stazionario di un processo.

Fin qui è stato mostrato come si può imporre il comportamento asintotico del random walk. Ora però si vuole che tale comportamento sia quello cercato: si vuole che la distribuzione di probabilità stazionaria a cui il processo tende dopo un transiente iniziale sia proporzionale alla  $\rho_X(x)$  scelta.

In prima battuta si potrebbe pensare di costruire una matrice  $\Pi$  tale che il suo autovettore relativo all'autovalore unitario sia proporzionale a  $\rho_X(x)$ . Tuttavia è difficile verificare che un dato algoritmo soddisfi la condizione del bilancio.

Quindi è pratica comune imporre una richiesta più stringente della (4.12), cioè la *condizione del bilancio dettagliato*, espressa in formule dalla seguente:

$$p_i^{(t)} \Pi_{ij} = \Pi_{ji} p_j^{(t)} \tag{4.13}$$

si richiede cioè che la probabilità di trovarsi al tempo t nello stato i e transire allo stato j sia uguale alla probabilità di partire da j e finire in i. La (4.13) implica l'equilibrio, infatti inserendo la (4.12) nella (4.10) si ottiene facilmente la (4.11), mentre è da notare che il contrario non è vero, poiché l'equilibrio richiede che sia verificata la (4.12) e non necessariamente il bilancio dettagliato. Quest'ultimo è di grande utilità, in quanto una volta definito un algoritmo (e quindi una matrice  $\Pi$ ) è facile capire se esso viene soddisfatto o meno.

Vediamo quindi come costruire una matrice di transizione per cui valga il bilancio dettagliato seguendo le indicazioni di Metropolis [3, 16].

Si assuma che la transizione da uno stato all'altro si articoli in due fasi: nella prima si propone il nuovo stato, nella seconda si decide se accettare o no la proposta. In quest'ottica gli elementi della matrice di transizione saranno dati dal prodotto di due termini:

$$\Pi_{ij} = \alpha \left( i \to j \right) acc \left( i \to j \right) \tag{4.14}$$

in cui  $\alpha$   $(i \rightarrow j)$  è la probabilità che, partendo dallo stato *i*, venga proposto *j* come nuovo stato, mentre  $acc(i \rightarrow j)$  è la probabilità di accettare tale suggerimento (probabilità di accettazione). Si assuma inoltre che la probabilità sia simmetrica, cioè che:

$$\alpha \left( i \to j \right) = \alpha \left( j \to i \right). \tag{4.15}$$

Allora inserendo la (4.14) nell'espressione del bilancio dettagliato (4.13) si ha:

$$\frac{acc\left(i\to j\right)}{acc\left(j\to i\right)} = \frac{p_j}{p_i}$$

e dato che la distribuzione di equilibrio deve essere proporzionale a  $\rho_X(x)$ :

$$\frac{\operatorname{acc}\left(i\to j\right)}{\operatorname{acc}\left(j\to i\right)} = \frac{p_j}{p_i} = \frac{\rho_X\left(x=j\right)}{\rho_X\left(x=i\right)}$$
(4.16)

e ora è possibile definire un algoritmo che permetta di realizzare il random walk desiderato.

Supponendo di partire dallo stato i, le operazioni da eseguire nella singola mossa del cammino sono le seguenti:

- si suggerisce un nuovo stato j, prestando attenzione al fatto che la probabilità del suggerimento deve essere simmetrica: la probabilità di suggerire j partendo da i deve essere uguale a quella di suggerire i nel caso si partisse da j;
- 2. si decide se accettare o no il suggerimento con una procedura tale che la probabilità di accettazione soddisfi la (4.16) (come spiegato nel seguito);
- 3. se la mossa viene accettata il nuovo stato del sistema è j, altrimenti resta i; quando il sistema resta nello stato di partenza, la permanenza in esso viene considerata come parte integrante del cammino: ad esempio se il sistema resta nello stato i per n passi, tali passi fanno parte del random walk a tutti gli effetti e non vanno scartati.

Rimane da esplicitare il punto 2. Come si decide se una mossa viene accettata o meno? Il tutto sta nel fare in modo che la scelta rispetti la condizione (4.16). Si definisca  $\frac{\rho_X(x=j)}{\rho_X(x=i)} \equiv \epsilon$  il rapporto tra la probabilità del nuovo stato diviso la probabilità del vecchio. Per soddisfare la (4.16) basta scegliere:

$$acc(i \to j) = \begin{cases} \epsilon & se & \epsilon < 1\\ 1 & se & \epsilon \ge 1 \end{cases}$$
 (4.17)

e in sostanza questo vuol dire che se il nuovo stato j è meno probabile del vecchio stato i, allora j viene accettato con probabilità  $\epsilon$ , mentre se j è più probabile di i viene accettato con certezza.

All'atto pratico per compiere tale scelta si procede alla seguente maniera:

- 1. se  $\epsilon \geq 1$  allora il nuovo stato viene direttamente accettato;
- 2. se  $\epsilon < 1$  si estrae un numero random  $\tau$  tra zero e uno; se  $\tau \leq \epsilon$  la mossa viene accettata e j diventa il nuovo stato in cui si trova il sistema, mentre se  $\tau > \epsilon$  la mossa viene rifiutata e il sistema rimane nello stato i.

Ovviamente per poter fare tutto ciò è fondamentale avere a disposizione un buon generatore di numeri casuali.

Finora la discussione è rimasta su un livello molto generale, perché è stata considerata una  $\rho_X(x)$  qualsiasi. Vediamo dunque come le idee presentate si concretizzano nell'ambito di una simulazione Monte Carlo di meccanica statistica. Nel lavoro svolto sono state effettuate simulazioni sia nell'ensemble canonico che in quello isobarico.

## 4.1.4 Ensemble canonico (NVT)

Nell'ensemble canonico sono costanti il numero di particelle N che compongono il sistema, il volume V e la temperatura T. La parte configurazionale della distribuzione di probabilità è (si veda la sezione 4.1.1):

$$\rho\left(\{\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}\}\right) = \frac{e^{-\beta U\left(\{\mathbf{r}\}, \{\hat{\mathbf{u}}\}\right)}}{Z} \tag{4.18}$$

dove U è il potenziale di interazione e Z è la parte configurazionale della funzione di partizione:

$$Z = \int e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\},\{\hat{\mathbf{u}}\})} d^N \mathbf{r} d^N \Omega.$$

Vediamo quindi come implementare l'algoritmo di Metropolis per questo ensemble.

La variabile X corrisponde a un vettore contenente a sua volta 6N variabili:  $X = (\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N, \hat{\mathbf{u}}_1, ..., \hat{\mathbf{u}}_N)$ . Lo spazio degli stati S è dato dall'insieme di tutti le possibili configurazioni {{ $\mathbf{r}$ }, { $\hat{\mathbf{u}}$ }}. La (4.18) non è altro che  $\rho_X(x)$ . Si vuole dunque ottenere un random walk tale che, quando viene raggiunto lo stato stazionario, la distribuzione di probabilità diventi invariante nel tempo e sia proporzionale alla (4.18).

Per la realizzazione del random walk è cruciale la scelta della probabilità di transizione: partendo da un certo stato bisogna stabilire come suggerirne uno nuovo e come decidere se accettare o meno la mossa proposta. Le indicazioni che seguono sono quelle proposte in [16].

Per suggerire il nuovo stato si è utilizzato il seguente procedimento:

- 1. si estrae a caso un numero intero n tale che  $1 \le n \le N$ ; n identifica l'n-esima particella del sistema;
- 2. si estrae a caso un numero a tale che  $0 \le a < 1$ ;

3. se  $0 \le a < \frac{1}{2}$  si effettua una traslazione del baricentro attuale  $\mathbf{r}_n^{(old)}$  relativo alla particella *n*; se invece  $\frac{1}{2} \le a < 1$  si cambia l'orientazione attuale  $\hat{\mathbf{u}}_n^{(old)}$  della particella *n*.

In pratica si sceglie una particella a caso e si decide se spostare il baricentro o cambiare l'orientazione con uguale probabilità.

Il tentativo di spostamento del baricentro viene realizzato come segue:

- 1. all'inizio del programma si fissa il valore positivo  $\Delta$  che rappresenta l'ampiezza massima dello spostamento in una sigola mossa di traslazione lungo le tre direzioni  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ ;
- 2. una volta che è stata scelta la particella e che è stata selezionata la mossa di traslazione, si estraggono tre numeri a caso  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$  tali che  $\lambda_\mu \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$  con  $\mu = x, y, z$  e si calcola il vettore spostamento  $\Delta \mathbf{r} = (\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ :

$$\begin{cases} \Delta x = \lambda_x \Delta \\ \Delta y = \lambda_y \Delta \\ \Delta z = \lambda_z \Delta \end{cases}$$

3. infine si calcola il nuovo baricentro  $\mathbf{r}_n^{(new)}$  della particella n:

4

$$\mathbf{r}_n^{(new)} = \mathbf{r}_n^{(old)} + \Delta \mathbf{r}.$$

Per quanto riguarda il cambiamento dell'orientazione si procede secondo lo schema seguente:

- 1. all'inizio del programma si fissa la quantità positiva  $\gamma$  che è il modulo del vettore di rotazione  $\Delta \mathbf{u}$ ;
- 2. scelta la particella e selezionata la mossa di rotazione si estrae a caso un versore  $\hat{\mathbf{v}}$  usando l'algoritmo di Marsaglia [22] e si calcola  $\Delta \mathbf{u}$ :

$$\Delta \mathbf{u} = \gamma \hat{\mathbf{v}}$$

3. si calcola la nuova orientazione  $\hat{\mathbf{u}}_n^{(new)}$ :

$$\hat{\mathbf{u}}_{n}^{(new)} = \frac{\hat{\mathbf{u}}_{n}^{(old)} + \Delta \mathbf{u}}{\left|\hat{\mathbf{u}}_{n}^{(old)} + \Delta \mathbf{u}\right|}.$$

Si noti come gli algoritmi relativi ad entrambe le mosse soddisfino il requisito di simmetria (4.15). Risulta evidente che il suggerimento di  $\mathbf{r}_n^{(new)}$  (o  $\hat{\mathbf{u}}_n^{(new)}$ ) a partire da  $\mathbf{r}_n^{(old)}$  (o  $\hat{\mathbf{u}}_n^{(old)}$ ) ha la stessa probabilità di quello inverso in cui si propone come nuovo stato  $\mathbf{r}_n^{(old)}$  (o  $\hat{\mathbf{u}}_n^{(old)}$ ) partendo da  $\mathbf{r}_n^{(new)}$  (o  $\hat{\mathbf{u}}_n^{(new)}$ ).

Una volta che si è stabilito come suggerire il nuovo stato è necessario decidere se accettare o no la nuova configurazione proposta. A prescindere dal tipo di mossa scelta, la procedura che porta alla decisione è quella illustrata al termine della sezione precedente, tenendo presente che  $\rho_X(x) = \rho(\{\mathbf{r}\}, \{\hat{\mathbf{u}}\})$ .

In sintesi la singola mossa di una simulazione Monte Carlo nell'ensemble canonico si articola nei seguenti passi:

- 1. si calcola l'energia interna del sistema  $U_{old}$  nello stato attuale;
- 2. si sceglie una particella n a caso;
- 3. si effettua la traslazione o la rotazione della particella *n*-esima;
- 4. si calcola l'energia interna del sistema  $U_{new}$  nel nuovo stato;
- 5. dalla conoscenza dei valori di energia si determina il rapporto  $\epsilon$  tra le probabilità del nuovo e del vecchio stato:

$$\epsilon = \frac{\rho_X \left(x = new\right)}{\rho_X \left(x = old\right)} = \frac{e^{-\beta U_{new}}}{e^{-\beta U_{old}}} = e^{-\beta (U_{new} - U_{old})}$$

- 6. se il nuovo stato è più probabile del vecchio ( $\epsilon \ge 1$ ) il nuovo stato viene accettato con certezza;
- 7. se il nuovo stato è meno probabile del vecchio ( $\epsilon < 1$ ) viene accettato con probabilità  $\epsilon$  secondo l'algoritmo delineato nella parte finale della sezione 4.1.3.

## 4.1.5 Ensemble isobarico (NPT)

Nell'ensemble isobarico sono fissati il numero di particelle N, la pressione P e la temperatura T del sistema. In questo caso il volume è libero di fluttuare, quindi in un run Monte Carlo, oltre alle mosse di singola particella che sono identiche a quelle viste nell'ensemble canonico, vengono eseguite anche mosse di volume: si suggerisce un nuovo valore di volume e si decide se accettare o no il cambiamento. Vediamo quindi come si realizzano tali mosse.

Innanzitutto ricaviamo la distribuzione di probabilità del volume seguendo le linee guida di Frenkel [16].

Si considerino N particelle in un volume cubico V a temperatura T. La funzione di partizione canonica del sistema è:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_0^L \dots \int_0^L e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} d^N \mathbf{r}$$
(4.19)

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda termica, L è il lato del cubo. Per non appesantire troppo la notazione non sono stati inseriti i gradi di libertà orientazionali. Per particelle uniassiali essi andrebbero considerati e l'integrale nella (4.19) diventerebbe:

$$\int_0^L \dots \int_0^L \int_\Omega \dots \int_\Omega e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\},\{\hat{\mathbf{u}}\})} d^N \mathbf{r} d^N \Omega$$

ma la trattazione che segue non cambierebbe, quindi sono stati omessi.

Si definiscano delle coordinate scalate per le posizioni dei baricentri:

$$\xi_i = \frac{\mathbf{r}_i}{L}$$

in cui i identifica la particella i-esima. La (4.19) può dunque essere riscritta come:

$$Q(N,V,T) = \frac{V^N}{\lambda^{3N}N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\{\xi\},V)} d^N \xi$$
(4.20)

in questo modo è stata messa in evidenza la dipendanza della funzione di partizione dal volume del sistema. Si noti inoltre come la dipendenza dal volume sia stata inserita anche nell'energia interna  $U(\{\xi\}, V)$  per ricordare che quest'ultima dipende dalle vere coordinate dei baricentri e non da quelle scalate.

Si immagini a questo punto che il sistema di partenza stia a contatto con un reservoir di gas ideale a pressione P costante, senza però poter scambiare materia o energia. Il sistema complessivo consta di M particelle ed ha volume  $V_0$ , quindi il numero di particelle del gas ideale è M - N, mentre il volume occupato da esse è  $V_0 - V$ . La funzione di partizione totale dei due sistemi è data dal prodotto delle singole funzioni di partizione:

$$Q_{tot}(N, V, M, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M - N)!} \int_0^1 \dots \int_0^1 d^{M-N} \xi \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\{\xi\}, V)} d^N \xi = = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M - N)!} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\{\xi\}, V)} d^N \xi$$
(4.21)

in cui si è tenuto conto del fatto che  $\int_0^1 \dots \int_0^1 d^{M-N}\xi = 1$ e per semplicità si è assunto che  $\lambda$  sia la stessa per entrambi i sistemi. A questo punto supponiamo che una delle pareti che separano il sistema di N particelle dal reservoir sia mobile, lasciamo quindi il volume V libero di variare (vedi fig.4.5): esso fluttuerà intorno ad un valore medio, il quale corrisponde al valore che minimizza l'energia libera di Helmotz del sistema totale  $F_{tot} = -k_BT \ln Q_{tot}$ .

La distribuzione di probabilità del volume V è quindi data da:

$$\rho(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\{\xi\}, V)} d^N \xi}{\int_0^{V_0} V^N (V_0 - V)^{M-N} dV \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\{\xi\}, V)} d^N \xi}.$$
(4.22)



Figura 4.5: Il sistema considerato è composto da due sottosistemi: un sistema di N particelle e volume V ed un reservoir di M - N particelle di gas ideale contenute nel volume  $V_0 - V$  alla pressione P costante. Se una delle pareti di separazione del sistema più piccolo N, V viene lasciata libera di muoversi, il volume V fluttuerà intorno ad un valor medio che minimizza l'energia libera di Helmotz del sistema totale. (Figura tratta da [16])

Ora imponiamo che il reservoir di gas ideale sia molto grande e che quindi siano validi i seguenti limiti:

$$\begin{cases} M \to \infty \\ V_0 \to \infty \\ \frac{M}{V_0 - V} \to \varrho \\ \frac{V}{V_0} \to 0 \end{cases}$$
(4.23)

in queste condizioni il reservoir funge da manostato e in virtù delle (4.23) si ha:

$$\left(V_0 - V\right)^{M-N} = V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \to V_0^{M-N} e^{-(M-N)\frac{V}{V_0}} = V_0^{M-N} e^{-\varrho V}$$

ma poichè  $\rho$  è la densità del gas ideale, vale la relazione  $\rho = \beta P$  (dove P è la pressione del reservoir), quindi si ottiene:

$$(V_0 - V)^{M-N} \to V_0^{M-N} e^{-\beta P V}.$$
 (4.24)

Tenendo conto del risultato (4.24), la (4.21) e la (4.22) possono essere riscritte come segue:

$$Q(N, P, T) = \frac{\beta P}{\lambda^{3N} N!} \int V^N e^{-\beta P V} dV \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\{\xi\}, V)} d^N \xi$$
(4.25)

$$\rho(V) = \frac{V^N e^{-\beta P V} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\{\xi\},V)} d^N \xi}{\int_0^{V_0} V'^N e^{-\beta P V'} dV' \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\{\xi\},V)} d^N \xi}$$
(4.26)

mentre la distribuzione di probabilità dell'ensemble isobarico è:

$$\rho\left(\left\{\xi\right\},V\right) = \frac{V^{N}e^{-\beta PV}e^{-\beta U\left(\left\{\xi\right\},V\right)}}{\int_{0}^{V_{0}}V'^{N}e^{-\beta PV'}dV'\int_{0}^{1}\dots\int_{0}^{1}e^{-\beta U\left(\left\{\xi\right\},V\right)}d^{N}\xi} = \frac{e^{-\beta\left(PV+U\left(\left\{\xi\right\},V\right)-\frac{N}{\beta}\ln V\right)}}{\int_{0}^{V_{0}}V'^{N}e^{-\beta PV'}dV'\int_{0}^{1}\dots\int_{0}^{1}e^{-\beta U\left(\left\{\xi\right\},V\right)}d^{N}\xi}.$$
(4.27)

Partendo dalla (4.27) l'implementazione dell'algoritmo di Metropolis per le mosse di volume è analoga a quella già vista per le singole particelle nel canonico e non è univoca. Una possibilità è la seguente:

- 1. all'inizio del programma si fissa il parametro v, che rappresenta il valore assoluto della variazione massima di volume per singola mossa;
- 2. si calcola l'energia interna  $U_{old}$  dello stato attuale;
- 3. si estrae un numero random  $\chi$  tale che  $\chi \in [-1, 1]$  e si calcola la variazione di volume  $\Delta v = \chi v$  (si noti come questa operazione soddisfi la richiesta di simmetria (3.24) della catena di Markov);
- 4. si determina il nuovo lato della scatola cubica  $L_{new} = (V_{old} + \Delta v)^{\frac{1}{3}}$ e si calcolano i nuovi baricentri di tutte le particelle:

$$\mathbf{r}_i^{(new)} = \mathbf{r}_i^{(old)} \frac{L_{new}}{L_{old}}$$

- 5. si calcola l'energia interna  $U_{new}$  del nuovo stato;
- 6. si calcola il rapporto tra le probabilità del nuovo e vecchio stato:

$$\epsilon = \frac{e^{-\beta \left(PV_{new} + U_{new} - \frac{N}{\beta} \ln V_{new}\right)}}{e^{-\beta \left(PV_{old} + U_{old} - \frac{N}{\beta} \ln V_{old}\right)}} = e^{-\beta \left(P(V_{new} - V_{old}) + U_{new} - U_{old} - \frac{N}{\beta} \ln \frac{V_{new}}{V_{old}}\right)}$$

- 7. se  $\epsilon \geq 1$  la nuova configurazione viene accettata;
- 8. se  $\epsilon < 1$  si estrae un numero random  $\tau$  compreso tra 0 e 1; se  $\epsilon \leq \tau$  la nuova configurazione viene accettata, altrimenti viene rifiutata e il sistema resta nello stato di partenza.

In questo modo quello che si ottiene è un random walk nella variabile V. Una scelta alternativa, e che di fatto è quella implementata nel codice utilizzato per le simulazioni, è rappresentata dal random walk nella variabile  $\ln V$ . La funzione di partizione (4.25) può essere infatti riespressa come:

$$Q\left(N,P,T\right) = \frac{\beta P}{\lambda^{3N} N!} \int V^{N+1} e^{-\beta P V} d\left(\ln V\right) \int_{0}^{1} \dots \int_{0}^{1} e^{-\beta U(\{\xi\},V)} d^{N} \xi$$

avendo moltiplicato e diviso per V l'integrando della parte di volume. In tal modo la distribuzione di probabilità isobarica (4.27) diventa:

$$\rho\left(\left\{\xi\right\},V\right) = \frac{e^{-\beta\left(PV + U\left(\left\{\xi\right\},V\right) - \frac{(N+1)}{\beta}\ln V\right)}}{\int_{0}^{V_{0}} V'^{N} e^{-\beta PV'} dV' \int_{0}^{1} \dots \int_{0}^{1} e^{-\beta U\left(\left\{\xi\right\},V\right)} d^{N}\xi}$$
(4.28)

e lo schema operativo, molto simile a quello appena visto, è il seguente:

- 1. all'inizio del programma si fissa il parametro v, che rappresenta il valore assoluto della variazione massima di  $\ln V$  per singola mossa;
- 2. si calcola l'energia interna  $U_{old}$  dello stato attuale;
- 3. si estrae un numero random  $\chi$  tale che  $\chi \in [-1, 1]$  e si calcola la variazione del logaritmo del volume  $\Delta(\ln v) = \chi v$  (anche in questo caso tale operazione soddisfa la (3.24));
- 4. si calcola il nuovo volume:

$$V_{new} = e^{\ln V_{old} + \Delta(\ln v)}$$

5. si determina il nuovo lato della scatola cubica  $L_{new} = V_{new}^{\frac{1}{3}}$  e si calcolano i nuovi baricentri di tutte le particelle:

$$\mathbf{r}_{i}^{(new)} = \mathbf{r}_{i}^{(old)} \frac{L_{new}}{L_{old}}$$

- 6. si calcola l'energia interna  $U_{new}$  del nuovo stato;
- 7. si calcola il rapporto tra le probabilità del nuovo e vecchio stato (facendo riferimento alla (4.28)):

$$\epsilon = \frac{e^{-\beta \left(PV_{new} + U_{new} - \frac{N+1}{\beta} \ln V_{new}\right)}}{e^{-\beta \left(PV_{old} + U_{old} - \frac{N+1}{\beta} \ln V_{old}\right)}} = e^{-\beta \left(P(V_{new} - V_{old}) + U_{new} - U_{old} - \frac{N+1}{\beta} \ln \frac{V_{new}}{V_{old}}\right)}$$

- 8. se  $\epsilon \geq 1$  la nuova configurazione viene accettata;
- 9. se  $\epsilon < 1$  si estrae un numero random  $\tau$  compreso tra 0 e 1; se  $\epsilon \leq \tau$  la nuova configurazione viene accettata, altrimenti viene rifiutata e il sistema resta nello stato di partenza.

Infine resta da decidere con quale frequenza è bene tentare le mosse di volume. Nel Monte Carlo isobarico possono essere tentate sia mosse di singola particella (in modo identico al canonico) che mosse di volume, quindi sorge spontaneo chiedersi quanto spesso conviene provare le une piuttosto che le altre. Si noti come una singola mossa di volume richieda il calcolo di tutti gli N baricentri dei cilindri e dell'energia interna totale (che comprende anche il controllo della sovrapposizione tra cilindri): il tempo computazionale di una mossa di volume equivale quindi a quello di N mosse di singola particella. Per questo motivo si è scelto di impostare la frequenza delle mosse di volume in modo da averne mediamente una ogni N tentativi di singola particella. L'alternanza tra i due tipi di mosse non è deterministica, ma stocastica.

Concludiamo riportando lo shema elementare che descrive l'algoritmo di una mossa nel Monte Carlo isobarico:

- 1. si estrae un numero random  $\theta$  compreso tra 0 e 1;
- 2. se  $\theta \leq \frac{1}{N}$  si esegue una mossa di volume (come descritto poco fa);
- 3. se  $\theta > \frac{1}{N}$  si esegue una mossa di singola particella (traslazione o rotazione) alla stessa maniera del canonico.

## 4.1.6 Simulazioni Monte Carlo: dettagli tecnici

#### 4.1.6.1 Modello coarse-grained di una molecola cromonica

La possibilità di avere a disposizione un buon modello del sistema che si vuole studiare è fondamentale per avere un banco di prova con cui la teoria deve confrontarsi. La bontà di un modello dipende principalmente da due fattori: la capacità di riprodurre (almeno dal punto di vista qualitativo) le caratteristiche principali del sistema reale e la semplicità. Un modello è tanto più utile quanto più riproduce i comportamenti reali e quanto più risulta semplice.

Si è quindi scelto di usare un modello coarse-grained della molecola di Sunset Yellow (SSY) nelle simulazioni Monte Carlo. Il SSY è un colorante utilizzato in ambito alimentare e storicamente è stato il secondo composto cromonico ad essere studiato, dopo il DSCG. Oltre ad essere un ottimo rappresentante della categoria dei cromonici, il SSY è una sostanza ben conosciuta e sono numerosi gli studi ad esso relativi riportati in letteratura [17, 6, 1]. La struttura della molecola del SSY è quella tipica dei cromonici, data dall'unione di più gruppi aromatici centrali posti su uno stesso piano (vedi fig. 4.6). La distanza che separa i gruppi contenenti zolfo situati alle estremità è di circa 1.1nm.

A concentrazioni comprese tra 30 e 40 wt $\%^5$  il SSY presenta una fase N nematica, mentre tra 40 e 45 wt % vi è la fase M colonnare. Dagli esperimenti SAXS<sup>6</sup> si sa inoltre che gli aggregati nelle mesofasi sono pile di singole molecole. All'interno di una pila i baricentri delle molecole sono separati da una distanza tipica che va dai 0.33 ai 0.35nm.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Ricordiamo che wt% è la concentrazione di una sostanza espressa come il peso relativo di tale sostanza in una data soluzione. Nel caso in questione la soluzione a cui ci si riferisce è costituita dal SSY (soluto) disciolto in acqua (solvente): quindi con wt% si intende il peso del SSY diviso quello dell'acqua moltiplicato per 100.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>SAXS sta per Small Angle X-ray Scattering.

Infine l'energia libera relativa alla formazione di un singolo legame risulta essere compresa nell'intevallo  $7 - 11k_BT$  [24].

Partendo da questi dati ed esprimendo le lunghezze in nm si è scelto di schematizzare una molecola di SSY come un cilindro duro di diametro  $\sigma = 1.1$ e spessore L = 0.34. I cilindri siffatti, oltre all'interazione hard-core che ne impedisce la sovrapposizione, sono dotati ciascuno di due patch attrattive di forma sferica, in modo da avere il self-assembly. Il centro di una patch è situato ad una distanza  $\zeta = 0.01$  dal centro della faccia del cilindro cui appartiene, lungo l'asse longitudinale dello stesso. Il diametro delle patch è  $\delta = 0.3$ , mentre il potenziale secondo cui esse interagiscono è di tipo square-well:

$$u_{ij} = \begin{cases} 0 & se \quad |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > \delta \\ -u_0 & se \quad |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \le \delta \end{cases}$$
(4.29)

dove  $u_0$  è stato scelto nel range 9-10 in unità di  $k_BT$ .



Figura 4.6: Struttura molecolare (sinistra) e aggregazione (destra) del Sunset Yellow. (Figure tratte da [17])



Figura 4.7: Modello coarse-grained di una molecola di Sunset Yellow: si tratta di un cilindro duro di forma discoidale dotato due patch attrattive poste all'esterno delle facce. In figura è riportata la vista dall'alto (a) e la vista laterale (b).



Figura 4.8: Le patch interagiscono mediante un potenziale di coppia u del tipo square-well; se i baricentri di due patch si trovano a distanza r minore di  $\delta$  tale potenziale vale  $-u_0$ , al contrario se la loro distanza supera  $\delta$  si un cotributo nullo.

#### 4.1.6.2 Overlap dei cilindri

Per realizzare simulazioni Monte Carlo di sistemi di cilindri duri è stato necessario implementare un algoritmo per il controllo dell'overlap tra cilindri. L'algoritmo usato è quello proposto da Ibarra et al. [18].

Si considerino due cilindri di lunghezza L e diametro  $\sigma$ , che chiamiamo 1 e 2, collocati in un sistema di riferimento cartesiano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ . Le coordinate dei loro baricentri sono:

$$\mathbf{C}_1 = (x_1, y_1, z_1) \\
 \mathbf{C}_2 = (x_2, y_2, z_2)$$

mentre i versori relativi alle orientazioni sono:

$$\hat{\mathbf{u}}_1 = (u_{1x}, u_{1y}, u_{1z}) \\ \hat{\mathbf{u}}_2 = (u_{2x}, u_{2y}, u_{2z})$$

di questi cilindri si vuole verificare l'eventuale sovrapposizione.

La verifica si articola in tre fasi:

- 1. si controlla l'overlap disco-disco considerando tutte le coppie che si hanno prendendo una faccia di un cilindro e una faccia dell'altro;
- 2. se non c'è sovrapposizione tra dischi si controlla l'overlap disco-superficie laterale considerando tutte le coppie che si hanno prendendo la superficie laterale di un cilindro e una delle facce dell'altro;
- 3. se nei casi precedenti non si ha sovrapposizione resta da controllare l'overlap tra le superfici laterali dei due cilindri.



Figura 4.9: Possibili configurazioni di overlap per una coppia di cilindri: (a) intersezione disco-disco; (b) intersezione disco-superficie laterale; (c) intersezione superficie laterale-superficie laterale. (Figura tratta da [18])

Questi tre passaggi richiedono un costo computazionale piuttosto elevato (in termini di tempi di esecuzione) che, se possibile, è meglio evitare. Per questo motivo all'interno del programma prima di procedere come appena illustrato si effettuano due controlli preliminari.

Il primo riguarda la sovrapposizione tra una coppia di parallelepipedi<sup>7</sup>: si costruiscono due parallelepipedi che contengono ciascuno uno dei due cilindri considerati e se ne controlla quindi l'overlap. I parallelepipedi vengono costruiti secondo precisi accorgimenti (vedi fig. 4.10). I loro baricentri e orientazioni devono coincidere con quelli dei rispettivi cilindri. Il lato perpendicolare alle facce è parallelo alla direzione di orientazione e deve avere una misura pari a L. Infine la base viene scelta quadrata di lato pari a  $\sigma$ .

Se non si rileva sovrapposizione tra i parallelepipedi allora neanche i cilindri si sovrappongono e non c'è bisogno di proseguire oltre. Questo accorgimento è utile perché controllare l'overlap tra parallelepipedi richiede meno tempo rispetto al caso dei cilindri.

 $<sup>^7 {\</sup>rm Il}$  codice con l'implementazione del controllo della sovrapposizione tra parallelepipedi è stato fornito dal professor De Michele.



Figura 4.10: Prima di controllare la sovrapposizione di una coppia cilindri si verifica quella di una coppia di parallelepipedi; ciascuno dei parallelepipedi contiene uno dei due cilindri; in figura viene mostrata la vista laterale (a) e la vista dall'alto (b) di un cilindro discoidale (in grigio) con il parallelepipedo (contorno rosso) che lo contiene; se non c'è sovrapposizione tra i parallelepipedi allora non c'è neanche tra i cilindri, mentre se i parallelepipedi si intersecano bisogna procedere con ulteriori verifiche.

Se invece vi è overlap si procede con il secondo controllo che riguarda il caso in cui i cilindri hanno orientazione parallela:  $\hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{u}}_2 = \pm 1$ . Se tale condizione è verificata, allora si ha sovrapposizione se entrambe le seguenti condizioni sono vere (vedi fig. 4.11):

$$\begin{cases} |\Delta \mathbf{C}_{par}| < L\\ |\Delta \mathbf{C}_{norm}| < \sigma \end{cases}$$

dove

$$\begin{cases} \Delta \mathbf{C}_{par} = (\mathbf{C}_2 - \mathbf{C}_1) \cdot \hat{\mathbf{u}}_1 \\ \Delta \mathbf{C}_{norm} = (\mathbf{C}_2 - \mathbf{C}_1) - |(\mathbf{C}_2 - \mathbf{C}_1) \cdot \hat{\mathbf{u}}_1| \, \hat{\mathbf{u}}_1 \end{cases}$$
(4.30)

Se i cilindri non hanno la stessa orientazione si eseguono i tre passi descritti prima, che vediamo qui in dettaglio.



Figura 4.11: Cilindri paralleli in sovrapposizione, vista laterale; se i cilindri sono paralleli, cioè se  $\hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{u}}_2 = \pm 1$ , si ha overlap se e solo se sono verificate entrambe le (4.30).

#### Controllo disco-disco

Si considerino due dischi 1 e 2 di diametro  $\sigma$  i cui centri sono individuati dai vettori  $\mathbf{D}_1 \in \mathbf{D}_2$ . Il disco 1 può essere una qualsiasi delle facce del cilindro 1 e il disco 2 può essere una qualsiasi delle facce del cilindro 2. Ciascun disco giace su un certo piano. L'intersezione dei due piani di giacenza dei dischi è data da una retta  $\Gamma$ . Siano  $\mathbf{P}_1 \in \mathbf{P}_2$  i punti su  $\Gamma$  più vicini rispettivamente a  $\mathbf{D}_1 \in \mathbf{D}_2$ .

Minimizzando  $|\mathbf{P}_1 - \mathbf{D}_1|$  con i vincoli  $(\mathbf{P}_1 - \mathbf{D}_1) \cdot \hat{\mathbf{u}}_1 = 0$  e  $(\mathbf{P}_1 - \mathbf{D}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2 = 0$ si ottengono delle espressioni che consentono di calcolare  $\mathbf{P}_1$  e  $\mathbf{P}_2$  (fig. 4.12):

$$\mathbf{P}_{1} = \frac{1}{\left|\mathbf{N}\right|^{2}} \left[ \left(\mathbf{D}_{1} \cdot \mathbf{N}\right) \mathbf{N} + \left(\mathbf{D}_{1} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{1}\right) \left(\hat{\mathbf{u}}_{2} \wedge \mathbf{N}\right) - \left(\mathbf{D}_{2} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{2}\right) \left(\hat{\mathbf{u}}_{1} \wedge \mathbf{N}\right) \right]$$

$$\mathbf{P}_{2} = \frac{1}{\left|\mathbf{N}\right|^{2}} \left[ \left(\mathbf{D}_{2} \cdot \mathbf{N}\right) \mathbf{N} + \left(\mathbf{D}_{1} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{1}\right) \left(\hat{\mathbf{u}}_{2} \wedge \mathbf{N}\right) - \left(\mathbf{D}_{2} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{2}\right) \left(\hat{\mathbf{u}}_{1} \wedge \mathbf{N}\right) \right]$$



Figura 4.12: Configurazione generica di due dischi nello spazio con la relativa costruzione geometrica mediante la quale si controlla se vi è sovrapposizione. (Figura tratta da [18])

Condizione necessaria ma non sufficiente affinché si abbia sovrapposizione è che siano verificate entrambe le seguenti:

$$\begin{aligned} |\mathbf{P}_1 - \mathbf{D}_1| &\leq \frac{\sigma}{2} \\ |\mathbf{P}_2 - \mathbf{D}_2| &\leq \frac{\sigma}{2} \end{aligned} \tag{4.31}$$

se anche una sola delle (4.31) non è verificata allora non c'è overlap tra i dischi, mentre se sono entrambe vere bisogna proseguire ulteriormente nell'analisi.

Posto che le (4.31) siano valide, la retta  $\Gamma$  interseca la circonferenza perimetrale del disco 1 in due punti simmetrici rispetto al segmento  $(\mathbf{P}_1 - \mathbf{D}_1)$ : se ne sceglie uno e lo si chiama  $\mathbf{S}_1$ . Allo stesso modo  $\Gamma$  interseca il disco 2 in due punti del suo perimetro simmetrici rispetto al segmento  $(\mathbf{P}_2 - \mathbf{D}_2)$ : anche in questo caso se ne sceglie uno e lo si chiama  $\mathbf{S}_2$ . I dischi si sovrappongono se e solo se la seguente condizione è vera:

$$|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2| \le |\mathbf{S}_1 - \mathbf{P}_1| + |\mathbf{S}_2 - \mathbf{P}_2|$$

in cui $|{\bf S}_1-{\bf P}_1|$ e $|{\bf S}_2-{\bf P}_2|$ possono essere calcolati sfruttando il teorema di Pitagora:

$$\begin{aligned} |\mathbf{S}_{1} - \mathbf{P}_{1}| &= \sqrt{\frac{\sigma^{2}}{4} - |\mathbf{P}_{1} - \mathbf{D}_{1}|^{2}} \\ |\mathbf{S}_{2} - \mathbf{P}_{2}| &= \sqrt{\frac{\sigma^{2}}{4} - |\mathbf{P}_{2} - \mathbf{D}_{2}|^{2}} \end{aligned}$$

## Controllo disco-superficie laterale

Nel caso in cui non vi sia sovrapposizione tra dischi appartenenti a cilindri diversi si procede controllando tutte le coppie disco-superficie laterale. Si consideri ad esempio la coppia formata dal disco di centro  $\mathbf{D}_1$ , situato sul cilindro 1, e la superficie laterale del cilindro 2. Sia  $\mathbf{U}$  il punto sull'asse del cilindro 2 che si trova a distanza minore da  $\mathbf{D}_1$ :  $\mathbf{U} = \mathbf{C}_2 + [(\mathbf{D}_1 - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2] \hat{\mathbf{u}}_2$ .

Di certo non si ha overlap se la sfera circoscritta al disco non interseca la superficie laterale, poichè è troppo lontana dall'asse del cilindro 2:

$$|\mathbf{D}_1 - \mathbf{U}| > \sigma.$$

Non vi è sovrapposizione anche quando il centro del disco è situato all'interno della regione che si ottiene prolungando il cilindro 2 lungo il proprio asse:

$$egin{cases} |\mathbf{D}_1 - \mathbf{U}| \leq rac{\sigma}{2} \ |(\mathbf{D}_1 - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2| > rac{I}{2} \end{cases}$$

infatti in tali condizioni l'overlap sarebbe già stato rilevato nella fase precedente del controllo disco-disco.

Un caso invece in cui si ha sicuramente sovrapposizione è quando il centro del disco  $\mathbf{D}_1$  si trova dentro al cilindro 2:

$$\begin{cases} |\mathbf{D}_1 - \mathbf{U}| \le \frac{\sigma}{2} \\ |(\mathbf{D}_1 - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2| \le \frac{L}{2} \end{cases}$$

Qualora i controlli appena visti non consentano di stabilire la presenza o meno di overlap si usa uno schema iterativo che è valido per una configurazione generica.

Siano **A** un punto sull'asse del cilindro 2 e **T** un punto sulla circonferenza del disco 1 tali che la loro distanza sia quella minima. **T** può essere determinato minimizzando  $|\mathbf{T} - \mathbf{A}|$  con i vincoli  $|\mathbf{T} - \mathbf{D}_1|^2 = \frac{\sigma^2}{4}$  e  $(\mathbf{T} - \mathbf{D}_1) \cdot \hat{\mathbf{u}}_1 = 0$ . Dalla minimizzazione si ottengono due soluzioni:

$$\mathbf{T} = \mathbf{D}_1 \pm \frac{\sigma}{2} \frac{\left[\mathbf{A} - \mathbf{D}_1 - \left((\mathbf{A} - \mathbf{D}_1) \cdot \hat{\mathbf{u}}_1\right) \hat{\mathbf{u}}_1\right]}{\sqrt{\left|(\mathbf{A} - \mathbf{D}_1) \wedge \hat{\mathbf{u}}_1\right|^2}}$$
(4.32)

si ha dunque overlap se sono verificate le seguenti condizioni:

$$\begin{cases} \left| T_{\parallel} \right| \le \frac{L}{2} \\ \left| T_{\perp} \right| \le \frac{\sigma}{2} \end{cases}$$

dove  $T_{\parallel} = (\mathbf{T} - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2$  e  $T_{\perp} = (\mathbf{T} - \mathbf{C}_2) - [(\mathbf{T} - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2] \cdot \hat{\mathbf{u}}_2$ . In pratica si sta dicendo che vi è sovrapposizione disco-superficie laterale se e solo se il punto  $\mathbf{T}$  sta dentro al cilindro 2.

Alla luce di quanto appena visto si può implementare una procedura iterativa per trovare  $\mathbf{A} \in \mathbf{T}$ :

1. all'inizio bisogna scegliere  $\mathbf{A}$  e per far ciò si è utilizzata la seguente procedura: si considerano otto punti equispaziati lungo la circonferenza del disco di centro  $\mathbf{D}_1$ ; tra questi si sceglie il punto  $\mathbf{X}$ , che è quello più vicino all'asse del cilindro; infine il punto sull'asse del cilindro che si trova più vicino a  $\mathbf{X}$  viene fissato come  $\mathbf{A}$ ; tale procedura è stata scelta in modo da ottimizzare la successiva operazione di minimizzazione della distanza  $|\mathbf{T} - \mathbf{A}|$  (vedi i passi seguenti), che non è banale, in quanto è sensibile alla scelta dei valori iniziali: iniziando il processo iterativo da punti scelti "male" si rischia ad esempio di trovare dei minimi locali; in generale punti fissati all'inizio sulla circonferenza non devono essere necessariamente otto, ma basta che siano almeno otto per avere una buona convergenza;

2. dalla (4.32) si definiscono i vettori ausiliari  $\mathbf{T}_+$  e  $\mathbf{T}_-$ :

$$\begin{split} \mathbf{T}_{+} &= \mathbf{D}_{1} + \frac{\sigma}{2} \frac{[\mathbf{A} - \mathbf{D}_{1} - ((\mathbf{A} - \mathbf{D}_{1}) \cdot \hat{\mathbf{u}}_{1}) \hat{\mathbf{u}}_{1}]}{\sqrt{|(\mathbf{A} - \mathbf{D}_{1}) \wedge \hat{\mathbf{u}}_{1}|^{2}}} \\ \mathbf{T}_{-} &= \mathbf{D}_{1} - \frac{\sigma}{2} \frac{[\mathbf{A} - \mathbf{D}_{1} - ((\mathbf{A} - \mathbf{D}_{1}) \cdot \hat{\mathbf{u}}_{1}) \hat{\mathbf{u}}_{1}]}{\sqrt{|(\mathbf{A} - \mathbf{D}_{1}) \wedge \hat{\mathbf{u}}_{1}|^{2}}} \end{split}$$

- 3. se  $T_{+\perp} < T_{-\perp}$  allora si sceglie  $\mathbf{T}_{new} = \mathbf{T}_+$ , se invece  $T_{+\perp} > T_{-\perp}$  allora  $\mathbf{T}_{new} = \mathbf{T}_-$ ;
- 4. si ricalcola  $\mathbf{A} = T_{new\parallel} \hat{\mathbf{u}}_2 + \mathbf{C}_2$  dove  $T_{new\parallel} = (\mathbf{T}_{new} \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2$  e quindi si riparte dal punto 2;

la procedura continua finché la variazione della distanza  $|\mathbf{T} - \mathbf{A}|$  non diventa minore di una soglia fissata.

Si noti infine che si è assunto che la probabilità di avere  $(\mathbf{A} - \mathbf{D}_1) \wedge \hat{\mathbf{u}}_1 = 0$ sia così bassa da non incappare in configurazioni che verifichino tale condizione.

#### Controllo superficie laterale-superficie laterale

Se i controlli precedenti non hanno rilevato nulla allora l'unica verifica che resta da fare è quella della sovrapposizione tra le superfici laterali dei due cilindri.

Siano  $\mathbf{V}_1$  e  $\mathbf{V}_2$  i punti giacenti rispettivamente sulla retta definita dall'asse del cilindro 1 e su quella definita dall'asse del cilindro 2, tali che  $|\mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2|$  sia minima. Tali punti sono dati dalle seguenti espressioni:

$$\mathbf{V}_{1}(\lambda_{1}) = \mathbf{C}_{1} + \lambda_{1}\hat{\mathbf{u}}_{1}$$
$$\mathbf{V}_{2}(\lambda_{2}) = \mathbf{C}_{2} + \lambda_{2}\hat{\mathbf{u}}_{2}$$

dove  $\lambda_1 \in \lambda_2$  sono si calcolano come segue:

$$\begin{split} \lambda_1 &= \frac{1}{(\hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{u}}_2)^2 - 1} \left\{ (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_1 + \left[ (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2 \right] (\hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{u}}_2) \right\} \\ \lambda_2 &= \frac{1}{(\hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{u}}_2)^2 - 1} \left\{ (-\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2 + \left[ (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2 \right] (\hat{\mathbf{u}}_1 \cdot \hat{\mathbf{u}}_2) \right\} \end{split}$$

e questo lo si dimostra risolvendo il sistema:

$$\begin{cases} (\mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_1 = 0\\ (\mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2) \cdot \hat{\mathbf{u}}_2 = 0 \end{cases}$$

Una volta calcolati i  $\lambda$  si può verificare l'overlap tra le superfici laterali. Queste ultime si intesecano se e solo se le seguenti condizioni sono vere:

$$\begin{aligned} |\mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2| &\leq \sigma \\ |\lambda_1| &\leq \frac{L}{2} \\ |\lambda_1| &\leq \frac{L}{2} \end{aligned}$$

#### 4.1.6.3 Condizioni periodiche al bordo

Le proprietà di interesse dei sistemi simulati sono proprietà di bulk, per le quali occorre considerare idealmente un sistema infinito. Poiché nei calcoli è possibile gestire soltanto un numero finito di particelle in un volume anch'esso limitato, si è fatto uso delle condizioni periodiche al bordo (fig. 4.13). In pratica date N particelle in una scatola cubica di volume V il sistema simulato è formato dalle infinite repliche contigue di tale scatola nello spazio [16].

0		0	0		•0	0		•0	0		•0	
	0	•		0	••••		0	•••		0	•	•
•	0	•	•	0	•	•	0	•	•	0	•	
0		0	0		•0	0		•0	0		•0	
	0	•		0	••••		0	••••		0	•	•
•	0	•	•	0	•	•	0	•	•	0	•	

Figura 4.13: Rappresentazione schematica in due dimensioni delle condizioni periodiche al bordo: la cella quadrata elementare in cui si trovano le particelle viene replicata infinite volte nello spazio, in questo modo si simula il comportamento del bulk di un sistema termodinamico. (Figura tratta da [16])

#### 4.1.6.4 Calcolo dell'energia

Una parte cruciale dell'algoritmo Monte Carlo è il calcolo dell'energia interna del sistema, che è un'operazione molto dispendiosa in termini di tempi di esecuzione. Ad ogni mossa, infatti, U va calcolata per lo stato attuale e per quello nuovo che viene suggerito, in modo da poter decidere se accettare o no quest'ultimo. Nelle simulazioni sono stati usati cilindri duri che non possono sovrapporsi, dotati di un sito attrattivo su ciascuna delle facce. Tali patch ineragiscono tramite un potenziale di coppia di tipo square-well (vedi la (4.29)), quindi l'energia interna del sistema è data da:

$$U = \sum_{i < j} \sum_{l=1,2} \sum_{m=1,2} u_{ijlm}$$
(4.33)

dove *i* e *j* identificano una coppia di cilindri, mentre *l* e *m* sono gli indici di patch rispettivamente del cilindro *i* e del cilindro *j*; inoltre  $u_{ijlm} = u(|\mathbf{r}_{il} - \mathbf{r}_{jm}|)$ , in cui  $|\mathbf{r}_{il} - \mathbf{r}_{jm}|$  è la distanza tra i centri di una coppia di patch.

In pratica ad ogni mossa si calcola  $U_{old}$ , si genera un nuovo stato, si controlla che non ci sia l'overlap tra i cilindri e infine, se questo non viene rilevato, si calcola  $U_{new}$ . Tali operazioni possono essere ottimizzate sfruttando degli opportuni accorgimenti.

Innanzitutto se si tiene traccia del valore di U a ogni mossa non serve calcolare  $U_{old}$ : al termine di un tentativo di spostamento U viene salvata in memoria, cosicché al tentativo successivo  $U_{old}$  è già disponibile e non vi è necessità di ripetere il calcolo.

Un'altra accortezza sta nel modo in cui si determinano l'overlap e l'energia interna nelle mosse di singola particella. In questo caso non è necessario controllare tutte le coppie di cilindri e di patch del sistema. Per la sovrapposizione è sufficiente controllare solo le coppie di cilindri in cui uno dei due è quello che viene mosso. Per l'energia (sia vecchia che nuova) basta usare la seguente espressione:

$$u = \sum_{j} \sum_{l=1,2} \sum_{m=1,2} u_{ijlm}$$
(4.34)

in cui l'indice *i*, che è fissato, rappresenta il cilindro che viene mosso. Infatti quello che conta nella probabilità di accettazione  $\epsilon$  è la variazione di energia  $U_{new} - U_{old}$ , che, in virtù della forma del potenziale scelto (4.33), è uguale a  $u_{new} - u_{old}$ , in cui si è fatto uso della (4.34). L'energia totale che viene salvata in memoria al termine della mossa è semplicemente  $U_{old} + (u_{new} - u_{old})$ .

L'ultimo accorgimento, che è anche quello più importante, è l'impiego delle linked cell lists, che qui per brevità chiameremo semplicemente liste. Ammettendo di avere N (con  $N \gg 1$ ) particelle e di compiere una mossa di volume, per controllare l'overlap si devono considerare  $\frac{N(N-1)}{2} \sim N^2$  coppie di cilindri e per calcolare l'energia interna occorre esaminare  $\frac{2N(2N-2)}{2} \sim N^2$  coppie di patch. Nel caso si muovesse una singola particella si avrebbero  $N - 1 \sim N$  coppie di cilindri per l'ovelap e  $2N - 2 \sim N$  coppie di patch per l'energia. Dato che l'interazione è a corto range, non è necessario esaminare tutte le coppie, ma, scelto un dato cilindro, è sufficiente controllare overlap e legami solo con le particelle che si trovano in sua prossimità. Per poter fare ciò sono state utilizzate delle liste, sia dei cilindri che delle patch.

Illustriamo il funzionamento delle liste. Si consideri un cubo di lato  $L_{box}$ . All'interno di questo cubo sono collocate le N particelle. Si divide (vedi fig. 4.14) il volume in  $m^3$  cubetti più piccoli di lato  $\frac{L_{box}}{m}$ , la cui taglia va scelta in modo opportuno, come sarà chiarito più avanti. Ognuno dei cubetti viene numerato. A questo punto per ciascuno di essi si crea l'elenco delle particelle contenute. Avendo quindi l'elenco dei cubetti e delle particelle di ogni cubetto, nel momento in cui si vuole controllare l'overlap o calcolare l'energia relativa alla singola particella non occorre considerare tutte le coppie come visto prima. Fissata una particella, basta controllare solo le altre che sono contenute nella stessa cella e nelle celle adiacenti (vedi fig. 4.15), ricordando di avere le condizioni periodiche al bordo (vedi fig. 4.16).



Figura 4.14: Esempio bidimensionale della divisione in celle nella costruzione di una lista: a sinistra vi è un quadrato che contiene 13 particelle; il quadrato viene diviso in 9 celle quadrate più piccole; ogni cella viene numerata da 1 a 9 e a ciascuna viene associato l'elenco delle particelle in essa contenute; ad esempio in questo caso la cella 1 contiene le particelle 5, 6 e 8, la cella 2 non contiene nessuna particella, la cella 3 contiene le particelle 3 e 13, e così via.



Figura 4.15: L'utilizzo delle liste di celle permette di ottimizzare i tempi di calcolo: sia che si tratti di controllare l'overlap o di calcolare l'energia, usando le liste è sufficiente considerare solo le coppie di particelle formate dalla *i*-esima (fissata) e da un'altra che sia contenuta nella stessa cella della particella *i* o in quelle adiacenti (le celle considerate nell'algoritmo sono tratteggiate); in questo modo il tempo di calcolo scala come N quando si calcola l'energia totale, mentre se si controllassero tutte le coppie esso scalerebbe come  $N^2$ ; il tempo di calcolo dell'energia di singola particella diventa O(1) se si usano le liste, mentre senza di esse scalerebbe come N.

3	1	2	3	1
9	7	8	9	7
6	4	5	6	4
3	1	2	3	1
9	7	8	9	7

Figura 4.16: Esempio bidimensionale dell'utilizzo delle liste unito alle condizioni periodiche al bordo: quando la cella di riferimento (in cui si trova la particella *i*-esima fissata) è situata al bordo del quadrato, tra le celle adiacenti ad essa vi saranno le immagini periodiche delle celle che si trovano ai bordi opposti; nella figura vi è l'esempio in cui la cella di riferimento è la numero 1 e le celle ad essa adiacenti sono la 2, la 4 e la 5, inoltre vanno considerate anche le immagini periodiche delle celle numero 6, 3, 9, 7 e 8.

Utilizzando le liste il calcolo dell'energia interna totale è proporzionale a N e non a  $N^2$ , mentre l'energia di signola particella scala mediamente come  $n = \frac{N}{m^3}$ , quindi è costante. In questo modo l'esecuzione del programma diventa molto più rapida (vedi fig. 4.17).

In concreto l'implementazione delle liste richiede l'uso di due array di memoria (vedi tabella 4.1). Uno di questi, che chiamiamo *head*, deve avere  $m^3$ elementi, uno per ogni cella. In ciascuno di essi si salva la prima particella tra quelle contenute nella cella corrispondente. L'altro array, denominato *list*, ha Nelementi, uno per ogni particella. All'interno dell'*i*-esimo elemento si inserisce il numero della particella che viene dopo di *i* nella lista delle particelle contenute nella cella in cui si trova *i*.

Nel codice del Monte Carlo sono state utilizzate due liste: una per i cilindri e una per le patch. Quella dei cilindri viene utilizzata per il controllo della sovrapposizione, mentre quella delle patch viene usata per calcolare l'energia. La costruzione delle liste richiede una scelta oculata delle dimensioni delle celle: se queste sono troppo grandi si perde il guadagno sui tempi di calcolo, se sono troppo piccole è possibile che si commettano errori di calcolo nelle interazioni<sup>8</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Se per esempio il lato di una cella è più piccolo delle dimensioni lineari di una particella, è possibile che le interazioni avvengano con particelle che si trovano non soltanto nelle celle prime vicine, ma anche in celle più lontane. In questo caso, se il controllo viene effettuato solo sulle celle adiacenti, il calcolo dell'energia sarà errato.



Figura 4.17: Tempi di esecuzione relativi al calcolo dell'energia totale in funzione del numero di particelle. I valori dei tempi sono stati ottentuti su singole configurazioni di N particelle. Si può notare l'andamento parabolico nel caso in cui le liste non vengono utilizzate, infatti il tempo di calcolo dell'energia totale interna scala come  $N^2$ . Sfruttando le liste il guadagno sui tempi è notevole e l'andamento è pressoché lineare, proporzionale a N.

HEAD		<b>2</b>	3	4	5	6	7	8	9	)					
prima particella 5		-	3	4	2	7	1	10	)   9	)					
LIST		1	2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
particella successiva			1	2	13	-	6	8	-	-	-	-	-	-	-

Tabella 4.1: Lista di celle relativa all'esempio riportato in figura (4.14). In ciascun elemento di memoria dell'array *head* (9 elementi in tutto, uno per ogni cella) viene memorizzato l'indice della prima particella contenuta. In ogni elemento dell'array *list* (N elementi in tutto, uno per ogni particella) vengono salvati gli indici delle particelle successive. Se ad esempio si volessero scorrere tutte le particelle appartenenti alla cella 1 basterebbe fare in questo modo: si considera l'elemento 1 dell'array *head*; dentro questa casella di memoria è salvato il numero 5, quindi la prima particella di quelle che ci interessano è la numero 5; per vedere qual è la successiva si passa all'array *list*; l'elemento di memoria numero 5 dell'array *list* contiene il numero 6, quindi la particella successiva è la numero 6; per vedere chi viene dopo la 6 si controlla cosa è contenuto nell'elemento 6 dell'array *list*, in cui è memorizzato il numero 8; nell'ottavo elemento di *list* non c'è niente, quindi la lista è terminata e nella cella 1 non vi sono altre particelle.

La scelta ottimale è quella in cui le dimensioni sono ridotte, ma tali da consentire di rilevare tutte le interazioni possibili considerando soltanto la cella di riferimento e quelle adiacenti. Nel codice sono state usate celle di dimensioni leggermente più grandi delle particelle interessate. Per i cilindri il lato di cella è stato fissato in questo modo (fig. 4.18): si immagini di costruire un parallelepipedo contenente una particella cilindrica; tale parallelepipedo ha le basi quadrate di lato  $\sigma$  e altezza pari a  $L + 2\zeta + \delta$ , dove L è l'altezza del cilindro,  $\zeta$  è la distanza del centro di una patch dalla faccia del cilindro e  $\delta$  è il diametro di una patch<sup>9</sup>; il lato della cella è lungo quanto la diagonale di tale parallelepipedo, la quale misura  $\sqrt{2\sigma^2 + (L + 2\zeta + \delta)^2}$ . Per le liste delle patch, invece, il lato di una cella è stato fissato pari a  $\delta + \varepsilon$ , dove  $\varepsilon$  è una quantità positiva molto più piccola di  $\delta$ .



Figura 4.18: Vista laterale (a) e dall'alto (b) del parallelepipedo (contorno rosso) contenente un cilindro patchy discoidale. Per costruire la lista dei cilindri si usano celle cubiche il cui lato è della stessa misura della diagonale tracciata in nero (c).

#### 4.1.6.5 Efficienza del Monte Carlo

Nelle sezioni 4.1.4 e 4.1.5 si è visto come per poter eseguire le mosse di singola particella (traslazione e rotazione) o di volume sia necessario assegnare all'inizio del programma dei parametri  $\Delta$ ,  $\gamma$ , v che quantificano rispettivamente la variazione massima di posizione, orientazione o volume. La scelta dei valori di tali parametri è cruciale in una simulazione Monte Carlo, in quanto ne determinano l'efficienza, ossia la qualità del campionamento delle configurazioni in un dato lasso temporale. Per illustrare questo fatto si consideri ad esempio l'ampiezza di traslazione  $\Delta$ , tenendo comunque presente che lo stesso tipo ragionamento è valido anche per gli altri parametri.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Qui si sta assumendo che il centro della patch sia situato all'esterno del cilindro. Se invece si trovasse all'interno, l'altezza del parallelepipedo sarebbe  $L - 2\zeta + \delta$ .

Si immagini dunque di fissare un certo  $\Delta$  e di provare a fare una mossa di traslazione. Se  $\Delta$  è troppo piccolo la particella scelta si sposta di poco: la nuova configurazione è molto simile a quella iniziale, perciò l'energia interna resta pessoché la stessa  $U_{new} - U_{old} \simeq 0$  e di conseguenza la probabilità di accettazione è  $\epsilon \simeq 1$ . Questo significa che la maggior parte delle mosse viene accettata. Tuttavia il fatto che le configurazioni cambino poco a ogni spostamento implica che per avere configurazioni indipendenti è necessario eseguire una grande quantità di mosse, aumentando così i tempi di esecuzione del programma.

Se invece il valore di  $\Delta$  è troppo grande lo sarà anche lo spostamento della particella in una singola mossa. Se  $U_{new} - U_{old} \leq 0$  la nuova configurazione viene di certo accettata, ma se ciò non si verifica allora ci si aspetta che  $U_{new} - U_{old} \gg 0$ , a causa della grandezza dello spostamento. Quindi la probabilità di accettazione è  $\epsilon \simeq 0$  e gran parte delle mosse viene rifiutata: il sistema tende a rimanere a lungo in un certo stato. Anche in questo caso per poter campionare adeguatamente i diversi stati possibili occorrono simulazioni molto lunghe.

Allo scopo di determinare la scelta ottimale di  $\Delta$  è utile introdurre un parametro che quantifichi l'efficacia del campionamento. Tale parametro è l'efficienza  $\eta$ , che può essere definita come [16]:

$$\eta = \frac{\sum_{i} \left| \Delta \mathbf{r}_{i} \right|^{2}}{t}$$

in cui  $\Delta \mathbf{r}_i$  è lo spostamento di singola particella effettuato alla mossa *i*-esima e t è il tempo di calcolo della simulazione. Dalla definizione risulta chiaro che  $\eta$ non è altro che lo spostamento quadratico medio di una particella durante una simulazione che dura un tempo t. A parità di t, più  $\eta$  è grande e migliore è il campionamento, poiché si avrebbe uno spostamento maggiore per la singola particella, il che implica la visitazione di più configurazioni distinte (e quindi una statistica migliore per il calcolo delle medie termodinamiche).


Figura 4.19: Andamento qualitativo dell'efficienza  $\eta$  di un algoritmo Monte Carlo in funzione dello spostamento massimo in traslazione  $\Delta$ ; si noti la presenza di un massimo in corrispondenza di un certo  $\Delta$ , che rappresenta il valore ottimale per una simulazione. (Figura tratta da [16])

Lo scenario che normalmente si presenta è quello delineato in figura 4.19 in cui si può notare che, a t fissato, l'efficienza presenta un massimo in corrispondenza di un certo  $\Delta$ . L'ideale sarebbe quindi impostare lo spostamento massimo pari a tale valore.

Tuttavia dal punto di vista pratico regolare i parametri di spostamento studiando  $\eta$  non è molto comodo. Ciò che si considera in realtà è l'acceptance ratio, cioè il rapporto tra il numero di mosse accettate e il numero di mosse tentate in totale. Di solito nelle simulazioni si scelgono i parametri di spostamento in modo tale da avere un acceptance ratio compreso tra il 30% e il 50%, che generalmente dovrebbe consentire un buon campionamento delle configurazioni<sup>10</sup> [16].

Poiché nei run Monte Carlo eseguiti le particelle avevano un interazione di tipo hard-core,  $\Delta$ ,  $\gamma$ , v sono stati impostati in modo da ottenere le seguenti percentuali [4, 5, 16]:

 $<sup>^{10}</sup>$ In linea di principio l'andamento dell'efficienza  $\eta$  in funzione dei parametri di spostamento andrebbe studiato per ogni stato che viene simulato, ma all'atto pratico si è semplicemente cercato di fissare i parametri in modo da avere un acceptance ratio compreso tra le percentuali sopra indicate, assumendo che in questo modo  $\eta$  sia vicino al suo massimo. Si tratta di un'assunzione basata sull'esperienza, nel senso che in genere per i sistemi che interagiscono mediante potenziali hard-core un buon campionamento delle configurazioni corrisponde a valori di acceptance ratio contenuti nell'intervallo indicato.

Mosse	Acceptance ratio
${ m traslazione}$	30% - 40%
rotazione	30% - 40%
${ m traslazione}$	20% - 30%

Tabella 4.2: Percentuali di accettazione delle mosse di traslazione, rotazione e volume in base alle quali sono stati impostati i parametri di massimo spostamento nelle simulazioni Monte Carlo.

### 4.2 Metodo di Allen per il calcolo delle costanti elastiche

Le simulazioni Monte Carlo (in particolare quelle NVT) hanno permesso di ottenere sequenze di configurazioni dei sistemi all'equilibrio. Da queste configurazioni è stato possibile ricavare i valori delle costanti elastiche di Frank, mediante la procedura già impiegata da Allen (nel caso di dischi piatti [4] e sezioni di sfere [5]) che ora sarà descritta.

## 4.2.1 Fluttuazioni del tensore d'ordine e fluttuazioni del direttore nematico

La relazione che lega le costanti elastiche di Frank alle fluttuazioni del direttore nematico è l'elemento chiave che consente di determinare tali costanti a partire dalle simulazioni MC.

Sia  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  una terna cartesiana che identifica il sistema di riferimento del laboratorio, in cui il costo in termini di energia libera di Helmotz dovuto alla deformazione del campo nematico è dato da:

$$\Delta F = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ K_1 \left[ \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \right]^2 + K_2 \left[ \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \cdot \left( \nabla \wedge \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \right) \right]^2 + K_3 \left| \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \wedge \left( \nabla \wedge \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \right) \right|^2 \right\}.$$

Si introduca un debole campo esterno il cui contributo in energia potenziale è dato da:

$$U_{ext} = U \sum_{i=1}^{N} \left( 1 - \left( \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{z} \right)^2 \right)$$

a tale campo sarà associato anche un termine di energia libera:

$$F_{ext} = \omega \int d\mathbf{r} \left( 1 - \left( \hat{\mathbf{n}} \left( \mathbf{r} \right) \cdot \mathbf{z} \right)^2 \right)$$

dove  $\omega = \rho SU$  è un parametro che quantifica l'intensità dell'interazione. Un simile campo è utile nelle simulazioni per evitare il verificarsi di grandi fluttuazioni del direttore nematico, che così resta sempre vicino alla direzione indicata dall'asse **z**.

Conviene quindi effettuare un cambio di variabili e scrivere  $\Delta F$  in termini di componenti di Fourier del campo  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ :

$$\tilde{\mathbf{n}}\left(\mathbf{k}\right) = \int \hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}\right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$
$$\hat{\mathbf{n}}\left(\mathbf{r}\right) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{n}}\left(\mathbf{k}\right) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

e passare dal riferimento del laboratorio ad un riferimento 1,2,3 tale che l'asse 3 è parallelo al direttore nematico (che in questo caso è l'asse z), 1 è ortogonale a 3 e giace sul piano individuato da 3 e k, 2 è ortogonale a 1 e a 3.

Nel sistema 1,2,3 si ha  $\mathbf{k} = (k_1, 0, k_3) \in n_3(\mathbf{r}) \simeq 1$ . Di conseguenza si ha:

$$\begin{aligned} \left[\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \left(\mathbf{r}\right)\right]^2 &= \left(\partial_1 n_1 + \partial_2 n_2\right)^2 \\ \left[\hat{\mathbf{n}} \left(\mathbf{r}\right) \cdot \left(\nabla \wedge \hat{\mathbf{n}} \left(\mathbf{r}\right)\right)\right]^2 &= \left(\partial_2 n_1 - \partial_1 n_2\right)^2 \\ \left|\hat{\mathbf{n}} \left(\mathbf{r}\right) \wedge \left(\nabla \wedge \hat{\mathbf{n}} \left(\mathbf{r}\right)\right)\right|^2 &= \left(\left(\partial_3 n_1\right)^2 + \left(\partial_3 n_2\right)^2\right) \end{aligned}$$

e passando alle componenti di Fourier:

$$\begin{cases} \Delta F_{1} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} K_{1}k_{1}^{2} \left| \tilde{n}_{1} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \\ \Delta F_{2} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} K_{2}k_{1}^{2} \left| \tilde{n}_{2} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \\ \Delta F_{3} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} K_{3}k_{3}^{2} \left( \left| \tilde{n}_{1} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} + \left| \tilde{n}_{2} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \right) \\ F_{ext} = \frac{\omega}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \left| \tilde{n}_{1} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} + \left| \tilde{n}_{2} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \right) \end{cases}$$

dove con  $\Delta F_1$ ,  $\Delta F_2$ ,  $\Delta F_3$  si è indicato rispettivamente il contributo di splay, twist e bend. Mettendo insieme i termini e riarrangiando la somma si ottiene:

$$\Delta F = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \left( K_1 k_1^2 + K_3 k_3^2 + 2\omega \right) \left| \tilde{n}_1 \left( \mathbf{k} \right) \right|^2 + \left( K_2 k_1^2 + K_3 k_3^2 + 2\omega \right) \left| \tilde{n}_2 \left( \mathbf{k} \right) \right|^2.$$

Invocando il teorema dell'equipartizione dell'energia si può dunque calcolare la media delle fluttuazioni del direttore nematico:

$$\left\langle \left| \tilde{n}_{\mu} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \right\rangle = \frac{V k_{B} T}{K_{\mu} k_{1}^{2} + K_{3} k_{3}^{2} + 2\omega}$$

$$\tag{4.35}$$

con  $\mu = 1, 2$  e che ha senso per piccoli valori di **k**.

Nella sezione 3.1 in cui si è introdotto il tensore d'ordine si è visto che nel sistema di riferimento in cui Q è diagonale (asse **1** parallelo al direttore nematico  $\hat{\mathbf{n}}$ ) vale l'uguaglianza:

$$Q_{\mu\nu} = \frac{3}{2}S\left(n_{\mu}n_{\nu} - \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu}\right)$$
(4.36)

che è valida considerando  $\hat{\mathbf{n}}$  uniforme su tutto il volume del sistema. La (4.36) può essere generalizzata al caso di un campo nematico dipendente dalla posizione, cioè definendo  $\hat{\mathbf{n}}$  ( $\mathbf{r}$ ) =  $\hat{\mathbf{n}} + \delta \hat{\mathbf{n}}$  ( $\mathbf{r}$ ) in cui  $\hat{\mathbf{n}} = (0, 0, 1), \delta \hat{\mathbf{n}}$  ( $\mathbf{r}$ ) =  $(\delta n_1 (\mathbf{r}), \delta n_2 (\mathbf{r}), 0)$ e  $|\delta \hat{\mathbf{n}} (\mathbf{r})| \ll 1$ :

$$Q_{\mu\nu}\left(\mathbf{r}\right) = \frac{3}{2}S\left(n_{\mu}\left(\mathbf{r}\right)n_{\nu}\left(\mathbf{r}\right) - \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu}\right)$$

ma considerando  $\mu = 1, 2 \text{ e } \nu = 3$  si ha la seguente relazione tra fluttuazioni del tensore d'ordine  $\delta Q_{\mu3}(\mathbf{r})$  e del campo nematico  $\delta n_{\mu}(\mathbf{r})$ :

$$\delta Q_{\mu 3}\left(\mathbf{r}\right) = \frac{3}{2} S \delta n_{\mu}\left(\mathbf{r}\right)$$

da cui si ha che:

$$\left\langle \left| \delta \tilde{Q}_{\mu 3} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \right\rangle = \frac{9}{4} S^{2} \left\langle \left| \delta \tilde{n}_{\mu} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \right\rangle.$$
(4.37)

Poiché nel sistema di riferimento **1**, **2**, **3** si ha  $\hat{\mathbf{n}} = (0, 0, 1)$  (il valor medio del direttore nematico è parallelo all'asse **3**) sono valide le uguaglianze  $\delta \tilde{Q}_{\mu3}(\mathbf{k}) = \tilde{Q}_{\mu3}(\mathbf{k}) \in \delta \tilde{n}_{\mu}(\mathbf{k}) = \tilde{n}_{\mu}(\mathbf{k})$ , che permettono di riscrivere la (4.37):

$$\left\langle \left| \tilde{Q}_{\mu 3} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \right\rangle = \frac{9}{4} S^{2} \left\langle \left| \tilde{n}_{\mu} \left( \mathbf{k} \right) \right|^{2} \right\rangle.$$
(4.38)

### 4.2.2 Dalle fluttuazioni del tensore d'ordine alle costanti elastiche

La (4.35) e la (4.38) offrono la possibilità di calcolare le costanti elastiche di un sistema in fase nematica sfruttando le simulazioni MC.

Ricordiamo innanzitutto che la definizione microscopica del tensore d'ordine nematico dipendente dalla posizione è la seguente:

$$Q_{\mu\nu}\left(\mathbf{r}\right) = \frac{V}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{3}{2} \left( u_{i\mu} u_{i\nu} - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \right) \delta\left(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}\right)$$

dove  $\mu, \nu = x, y, z, \delta_{\mu\nu}$  è la  $\delta$  di Kronecker e  $\delta(...)$  è la  $\delta$  di Dirac. Ne consegue che le componenti di Fourier sono date da:

$$\tilde{Q}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \frac{V}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{3}{2} \left( u_{i\mu} u_{i\nu} - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{i}}.$$
(4.39)

Eseguendo dei run NVT è stato possibile produrre sequenze di configurazioni del sistema desiderato all'equilibrio. Per ciascuna di queste configurazioni sono state calcolate le fluttuazioni  $\tilde{Q}_{\mu3}$  (k) con  $\mu = 1, 2$  nel sistema di riferimento 1, 2, 3 (introdotto nel paragrafo precedente) mediante la definizione (4.39). Questo può esser fatto in due modi: o si calcolano le componenti  $\tilde{Q}_{\mu\nu}$  (k) nel sistema x, y, z e poi le si passano nel sistema 1, 2, 3, oppure si trasformano le

forma funzionale:

orientazioni  $\hat{\mathbf{u}}_i$  delle particelle esprimendole nel sistema **1**, **2**, **3** e poi si calcola  $\tilde{Q}_{\mu\nu}$  (**k**) usando la (4.39). Entrambi i metodi sono stati testati e forniscono gli stessi risultati, con la sola differenza che il secondo algoritmo sembra richiedere tempi di esecuzione inferiori. A questo punto, avendo calcolato  $\tilde{Q}_{\mu3}$  (**k**) per ogni configurazione, si possono ricavare le medie termodinamiche  $\left\langle \left| \tilde{Q}_{\mu3} \left( \mathbf{k} \right) \right|^2 \right\rangle$ . Il dominio dei punti **k** su cui tali medie sono state calcolate è stato fissato<sup>11</sup> in questa maniera: sia  $\mathbf{k} = k_0 \left( n_x, n_y, n_z \right)$  dove  $n_x, n_y, n_z$  sono degli interi e  $k_0 = \frac{2\pi}{L_{box}}$  con  $L_{box} = V^{\frac{1}{3}}$ ; il dominio è stato scelto considerando

$$\begin{cases} 0 < n_x \le 20 \\ 0 < n_y \le 20 \\ 0 < n_z \le 40 \end{cases}$$

Si definiscano ora le funzioni  $W_{\mu3}(\mathbf{k})$  come segue:

$$W_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right) \equiv \frac{\frac{9}{4}S^{2}Vk_{B}T}{\left\langle \left|\tilde{Q}_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right)\right|^{2}\right\rangle} = K_{\mu}k_{1}^{2} + K_{3}k_{3}^{2} + 2\omega \quad k_{1}, k_{3} \to 0$$
(4.40)

in cui la seconda uguaglianza è conseguenza della (4.37). A grandi **k** le funzioni  $W_{\mu3}$  (**k**) convergono ad un valore limite [4]:

$$W_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right) \to \frac{\langle P_{2}^{2} \rangle \rho k_{B} T}{\frac{1}{21} \langle P_{2} \rangle - \frac{4}{35} \langle P_{4} \rangle + \frac{1}{15}} \equiv W_{\infty} \quad |\mathbf{k}| \to \infty$$

$$(4.41)$$

dove  $P_n$  indica il polinomio di Legendre di ordine n nella variabile  $\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}$ .

Una volta trovate le  $\left\langle \left| \tilde{Q}_{\mu 3} \left( \mathbf{k} \right) \right|^2 \right\rangle$  è facile ottenere le  $W_{\mu 3} \left( \mathbf{k} \right)$  (vedi la (4.40)). Usando i dati relativi a queste ultime si possono eseguire dei fit bidimensionali dai quali si ottengono le costanti elastiche. Per fare i fit si è scelta la seguente

$$W_{\mu3}\left(k_1^2, k_3^2\right) = \frac{\tilde{\omega} + K_{\mu}k_1^2 + K_3k_3^2 + ak_1^4 + bk_1^2k_3^2 + ck_3^4}{1 + dk_1^2 + ek_2^2} \tag{4.42}$$

in cui  $K_1$ ,  $K_2 \in K_3$  sono le costanti elastiche cercate,  $\tilde{\omega} = 2\omega$  è il parametro legato al campo esterno, mentre gli altri parametri non hanno rilevanza ai fini del lavoro svolto.

I fit non sono stati eseguiti su tutto il dominio **k** per il quale sono stati determinati i valori delle  $W_{\mu3}$  (**k**), ma soltanto su delle opportune restrizioni intorno all'origine, scelte di volta in volta facendo più prove con diversi range di  $k_1^2$  e  $k_3^2$ .

L'aver determinato le superfici W anche a grandi  $\mathbf{k}$  è stato comunque utile per verificare la convergenza al valore limite (4.41).

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Questo range di dominio, suggerito da Allen nei suoi lavori [4, 5], è stato utilizzato per tutti i sistemi qui presi in esame.

### 4.2.3 Calcolo degli errori sui valori delle funzioni $W_{\mu3}(\mathbf{k})$

Il calcolo degli errori sui valori delle  $W_{\mu3}$  (**k**) ha richiesto un po' di attenzione a causa del fatto che le configurazioni prodotte con il Monte Carlo sono correlate. Il metodo MC infatti è basato sull'utilizzo delle catene di Markov, che sono processi stocastici a memoria finita. Ciò vuol dire che un grado di correlazione tra le configurazioni visitate dal random walk esiste e non è trascurabile, se le configurazioni sono temporalmente<sup>12</sup> ravvicinate. Questo impedisce di sfruttare direttamente il teorema del limite centrale per il calcolo delle deviazioni standard e quindi degli errori, poiché il teorema è valido per variabili indipendenti.

Fortunatamente, però, le correlazioni nei processi markoviani decadono in un tempo finito e questo permette di definire variabili di blocco che si possono considerare indipendenti, risolvendo così il problema. Vediamo quindi in dettaglio la procedura seguita per calcolare gli errori sulle misure.

Come è già stato mostrato, la relazione tra le  $W_{\mu3}(\mathbf{k})$  e le fluttuazioni del tensore d'ordine è la seguente:

$$W_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right) = \frac{\frac{9}{4}S^2 V k_B T}{\langle Q \rangle}$$

in cui l'osservabile  $\left|\tilde{Q}_{\mu3}(\mathbf{k})\right|^2$  è stata ribattezzata per comodità Q. Essendo V e  $k_B T$  fissati, propagando l'errore si ottiene:

$$\Delta W_{\mu 3}\left(\mathbf{k}\right) = \sqrt{\left(\Delta W_{\mu 3}^{Q}\left(\mathbf{k}\right)\right)^{2} + \left(\Delta W_{\mu 3}^{S}\left(\mathbf{k}\right)\right)^{2}}$$

in cui

$$\Delta W^{Q}_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right) = \frac{\frac{9}{4}S^{2}Vk_{B}T}{\left\langle Q\right\rangle^{2}}\Delta\left\langle Q\right\rangle \tag{4.43}$$

$$\Delta W^{S}_{\mu3}\left(\mathbf{k}\right) = \frac{\frac{9}{2}SVk_{B}T}{\langle Q \rangle} \Delta S \tag{4.44}$$

dove  $\triangle \langle Q \rangle$  è la deviazione standard di  $\left\langle \left| \tilde{Q}_{\mu 3} \left( \mathbf{k} \right) \right|^2 \right\rangle$  e  $\Delta S$  è la deviazione standard di S.

Vediamo innanzitutto come è stato determinato  $\Delta \langle Q \rangle$ . Per calcolare tale quantità si è fatto ricorso a delle medie di blocco praticamente indipendenti le une dalle altre.

Il punto di partenza sono sempre le configurazioni prodotte col metodo MC. Sfruttando una sequenza completa di queste ultime si calcola la funzione di autocorrelazione<sup>13</sup> normalizzata relativa all'osservabile Q:

 $<sup>^{12}</sup>$ In questa sezione 4.2.3 quando si parla di "tempo" si intende il tempo del random walk, cioè il numero di passi Monte Carlo effettuati. Non è da confondere ad esempio con la variabile temporale nelle simulazioni di dinamica molecolare, in cui si può dire effettivamente che si osserva l'evoluzione di un sistema nel tempo.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Nello scrivere la (4.45) si è tenuto conto della stazionarietà del processo.

$$C_Q(n) = \frac{\langle Q(0) Q(n) \rangle - \langle Q(0) \rangle^2}{\langle Q^2(0) \rangle - \langle Q(0) \rangle^2}$$

$$(4.45)$$

in cui Q(0) rappresenta l'osservabile Q calcolata sulla configurazione scelta come iniziale e Q(n) è calcolata sull'*n*-esima configurazione successiva. La funzione di autocorrelazione presenta un decadimento esponenziale  $C_Q(n) \sim e^{-\frac{n}{\tau}}$  (vedi fig. 4.20) il cui tempo caratteristico è  $\tau$ .

Scegliendo quindi un certo  $\bar{n} \geq \tau$  è possibile definire le seguenti medie di blocco:



Figura 4.20: Esempio di decadimento esponenziale della funzione di autocorrelazione normalizzata.

$$\left\langle Q\right\rangle_{i}\equiv\frac{1}{\bar{n}}\sum_{j=0}^{\bar{n}}Q_{i\cdot\bar{n}+j}$$

con  $0 \leq i \leq N_B - 1$ , dove  $N_B$  è il numero totale dei blocchi, cio<br/>é $N_B = \frac{N_{conf}}{\bar{n}}$  e  $N_{conf}$  è il numero totale delle configurazioni. Le variabili<br/>  $\langle Q \rangle_i$  sono praticamente scorrelate, la loro media aritmetica non è altro ch<br/>e $\langle Q \rangle$ e inoltre ora è possibile determinare<br/>  $\Delta \langle Q \rangle$ , infatti la varianza  $\sigma^2_{\langle Q \rangle_i}$  sulla singola variabile di blocco può essere stimata come:

$$\sigma^2_{\langle Q \rangle_i} \simeq \frac{1}{N_B} \sum_{i=0}^{N_B} \left( \langle Q \rangle_i - \langle Q \rangle \right)^2.$$

A questo punto l'errore  $\Delta \langle Q \rangle$  sulla media complessiva  $\langle Q \rangle$  è dato da:

$$\Delta \left\langle Q \right\rangle = \sigma_{\left\langle Q \right\rangle} = \frac{\sigma_{\left\langle Q \right\rangle_i}}{\sqrt{N_B}}$$

in virtù del teorema del limite centrale e il contributo all'errore che abbiamo chiamato  $\Delta W^Q_{\mu 3}(\mathbf{k})$  può essere determinato usando la (4.43).

Utilizzando poi un procedimento analogo ed usando le medesime variabili di blocco è stato determinato  $\Delta S$  e quindi  $\Delta W^S_{\mu3}(\mathbf{k})$ . Dalla somma dei due contributi si è ottenuto infine l'errore sulle misure delle  $W_{\mu3}(\mathbf{k})$ .

### 4.3 Altri codici implementati

### 4.3.1 Calcolo di $W_{\infty}$

Poichè, come è stato già mostrato, le funzioni  $W_{\mu3}(\mathbf{k})$  tendono ad un valore costante  $W_{\infty}$  a grandi  $\mathbf{k}$ , calcolare tale valore può essere utile per sapere se i dati prodotti dal programma implementato sono ragionevoli oppure no. Se i valori di  $W_{\mu3}(\mathbf{k})$  che si ottengono non si stabilizzano intorno a  $W_{\infty}$  per  $|\mathbf{k}| \to \infty$ , allora essi sono di certo sbagliati ed è una chiara indicazione che qualcosa non va.

Ricordando che:

$$W_{\infty} = \frac{\left\langle P_2^2 \right\rangle \rho k_B T}{\frac{1}{21} \left\langle P_2 \right\rangle - \frac{4}{35} \left\langle P_4 \right\rangle + \frac{1}{15}}$$

la costante  $W_\infty$  è stata determinata calcolando i polinomi di Legendre

$$\begin{cases} P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1) & x = \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}} \\ P_4(x) = \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3) \end{cases}$$

per ogni particella di ogni configurazione prodotta. Da questi valori facendo delle medie aritmetiche si ottengono  $\langle P_2 \rangle$ ,  $\langle P_4 \rangle$ ,  $\langle P_2^2 \rangle$  e quindi  $W_{\infty}$ .

### 4.3.2 Calcolo della funzione di distribuzione di coppia $g(\mathbf{r})$

Uno strumento matematico molto imoprtante nello studio della fisica dei liquidi è la funzione di distribuzione di coppia  $g(\mathbf{r})$ . Essa fornisce informazioni sulla struttura del sistema preso in esame. Più precisamente essa è legata alla probabilità che, data una particella quasiasi posta nell'origine del sistema di riferimento scelto, ce ne sia un'altra nella posizione indicata dal vettore  $\mathbf{r}$ . Prima di dare una definizione matematica rigorosa della  $g(\mathbf{r})$  [19], facciamo alcune considerazioni di natura più intuitiva [20].

Per semplicità si consideri un sistema di N particelle in un volume V. Si scelga l'origine del sistema di riferimento in corrispondenza del centro di una di esse. Se n(r) è la densità radiale di particelle, allora il numero di queste il cui baricentro cade all'interno di un guscio sferico di raggio interno r e raggio

esterno  $r + \Delta r$  è dato da  $\Delta n = n(r)\Delta r$ . Vi possono essere due situazioni estreme: nel caso di un cristallo n(r) sarà diversa da zero solo in corrispondenza delle distanze reticolari, mentre in un gas ideale  $n(r) = 4\pi r^2 \frac{N-1}{V}$  è costante.

La g(r) è dunque definita come la n(r) normalizzata rispetto al caso del gas ideale:

$$g\left(r\right) = \frac{n\left(r\right)}{4\pi r^2 \frac{N-1}{V}}.$$

Un esempio di g(r) è riportato in figura 4.21. Tipicamente essa è nulla all'origine, a causa delle interazioni di volume escluso tra le particelle, come ad esempio nel caso di particelle dure o nel caso di un potenziale Lennard-Jones che tende ad infinito quando la distanza intermolecolare va a zero.



Figura 4.21: Esempio dell'andamento di g(r) per particelle con interazione di volume escluso: all'origine la funzione è nulla, cioè è impossibile avere una seconda particella sovrapposta a quella che sta nell'origine; le oscillazioni sono periodiche e il periodo è dato dalle dimensioni delle particelle; a grandi distanze  $g(r) \rightarrow 1$  e si recupera il caso del gas ideale, poiché a tali distanze non si hanno informazioni sulla struttura (le interazioni sono a corto range). (Figura tratta da [20])

Le interazioni di volume escluso, inoltre, controllano la periodicità dei picchi: la spaziatura tra di essi indica la distanza tra le particelle, dandone quindi un'idea delle dimensioni. Se invece si ha a che fare con potenziali soffici la g(r)può anche essere diversa da zero all'origine. Vediamo ora un'introduzione un po' più formale [19]. Supponendo di lavorare nell'ensemble canonico e di avere una hamiltoniana separabile in parte cinetica e potenziale (vedi sezione 4.1.1), la distribuzione di probabilità nello spazio delle configurazioni è:

$$\rho\left(\{\mathbf{r}\}\right) = \rho\left(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{N}\right) = \frac{1}{Z}e^{-\beta U\left(\{\mathbf{r}\}\right)}$$

$$(4.46)$$

dove  $Z = \int e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} d^N \mathbf{r}$  è la funzione di partizione configurazionale e  $U(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  è il potenziale a coppie mediante cui interagiscono le N particelle che compongono il sistema. La  $\rho(\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}_1, ..., \mathbf{r}_N = \mathbf{R}_N)$  è la probabilità che la particella numero 1 si trovi nella posizione  $\mathbf{R}_1$ , la 2 nella posizione  $\mathbf{R}_2$  e così via fino alla N-esima. Per determinare la probabilità che una particella qualsiasi si trovi nell'origine del sistema di riferimento scelto e che ve sia un'altra (qualsiasi tra le rimanenti) nella posizione  $\mathbf{R}$  è necessario integrare sui gradi di libertà superflui e tener conto del fatto che non si è interessati a sapere quale particella occupa quale posizione.

Tenendo conto della (4.46) cominciamo definendo la probabilità di avere una particella qualsiasi nella posizione  $\mathbf{R}$  come:

$$\rho^{(1)}\left(\mathbf{R}\right) = \frac{N}{Z} \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \tag{4.47}$$

infatti  $\frac{1}{Z} \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}, ..., \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_2 ... d\mathbf{r}_N$  è la probabilità che la particella 1 si trovi nella posizione  $\mathbf{R}$  e tale probabilità, in virtù del potenziale a coppie, è la stessa per le altre particelle. Questo è il motivo per cui compare il fattore N nella (4.47): la probabilità di avere una particella qualsiasi in  $\mathbf{R}$  è data dalla somma della probabilità che in tale posizione vi sia la particella 1, più la probabilità che vi sia la particella 2 e così via. Poiché queste singole probabilità sono identiche (a causa della forma scelta per il potenziale) si ottiene la (4.47).

In modo del tutto analogo si definisce la distribuzione a due particelle, che rappresenta la probabilità di avere una delle qualsiasi delle N particelle nella posizione  $\mathbf{R}_1$  e una qualsiasi delle rimanenti N - 1 nella posizione  $\mathbf{R}_2$ :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{R}_{1},\mathbf{R}_{2}) = \frac{N(N-1)}{Z} \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_{1}=\mathbf{R}_{1},\mathbf{r}_{2}=\mathbf{R}_{2},...,\mathbf{r}_{N})} d\mathbf{r}_{3}...d\mathbf{r}_{N}.$$
 (4.48)

Sfruttando la (4.47) e la (4.48) si può quindi dare la seguente definizione:

$$g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{R}_1) \,\rho^{(1)}(\mathbf{R}_2)} \tag{4.49}$$

la  $g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  è la probabilità di avere una particella qualsiasi in  $\mathbf{R}_1$  e una qualsiasi delle altre in  $\mathbf{R}_2$ , normalizzata rispetto al caso di probabilità indipendenti. Se il sistema è spazialmente omogeneo conviene porre  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 + \mathbf{r} \in \mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$ , in tal modo la (4.49) diventa:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r})}{\rho^2} \tag{4.50}$$

infatti per l'omogeneità la densità di singola particella è costante  $\rho^{(1)}(\mathbf{R}_1) = \rho^{(1)}(\mathbf{R}_2) = \rho = \frac{N}{V}$ .

La  $g(\mathbf{r})$  può essere espressa anche nella seguente maniera:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \delta\left(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}\right) \right\rangle$$
(4.51)

dove  $\delta$  (...) è la delta di Dirac e le parentesi  $\langle ... \rangle$  indicano la media termodinamica. Per convincersi della validità della (4.51) basta eseguire alcuni passaggi assumendo di lavorare nell'ensemble canonico:

$$\begin{split} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \delta\left(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}\right) \right\rangle &= \frac{1}{Z} \int \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \delta\left(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}\right) e^{-\beta U\left(\{\mathbf{r}\}\right)} d^{N} \mathbf{r} = \\ &= \frac{N\left(N-1\right)}{Z} \int e^{-\beta U\left(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_{N}\right)} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{3} \dots d\mathbf{r}_{N} = \\ &= \frac{N\left(N-1\right)}{Z} V \int e^{-\beta U\left(\mathbf{0}, \mathbf{r}_{2} = \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_{N}\right)} d\mathbf{r}_{3} \dots d\mathbf{r}_{N} = \\ &= V \rho^{(2)}\left(\mathbf{r}\right) = V \rho^{2} g\left(\mathbf{r}\right) = \rho N g\left(\mathbf{r}\right) \end{split}$$

dove il passaggio nella seconda riga è stato fatto tenendo presente che si sta usando un potenziale a coppie, quello nella terza è giustificato dall'assunzione di omogenietà spaziale del sistema e nell'ultima riga si è fatto riferimento alle definizioni (4.48) e (4.50).

L'espressione (4.51) risulta di grande utilità pratica, in quanto consente di determinare la  $g(\mathbf{r})$  sfruttando le configurazioni prodotte con le simulazioni Monte Carlo. Contestualmente allo studio svolto, per via dell'uniassialità delle fasi nematiche considerate è stato utile determinare la g(x, y, 0) su di un piano perpendicolare all'asse nematico (coincidente con  $\mathbf{z}$ ) e la g(0, y, z) su di un piano contenente tale asse.

A titolo di esempio riportiamo la procedura per il calcolo di g(x, y, 0) (il caso di g(0, y, z) è analogo). Supponiamo di avere  $N_{conf}$  configurazioni di un sistema di N particelle prodotte con il Monte Carlo. Si stabilisce la misura dello spessore  $l_z$  lungo la direzione  $\mathbf{z}$  e la taglia dei lati di un bin  $l_x$  e  $l_y$  sul piano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$ . Una alla volta si considerano tutte le configurazioni. Ad ogni configurazione si scorrono tutte le particelle: fissata la particella *i*-esima si considerano tutte le altre  $j \neq i$  e tra queste si selezionano quelle per cui si ha  $|z_i - z_j| < l_z$ ; per ogni particella selezionata si calcolano le coordinate intere

$$\begin{cases} n_x^{bin} = floor\left(\frac{x_j}{l_x}\right)\\ n_y^{bin} = floor\left(\frac{x_i}{l_y}\right) \end{cases}$$

e si incrementa il contatore del bin  $(n_x^{bin}, n_y^{bin})$  di una quantità pari a  $\frac{1}{\rho N l_x l_y l_z}$ . Una volta che questo è stato fatto per tutte le particelle *i* di tutte le configuazioni si divide il numero contenuto in ciascun bin per  $N_{conf}$  ottenendo la media termodinamica (4.51).

Il calcolo della  $g(\mathbf{r})$  è stato utile per verificare che i sistemi equilibrati fossero effettivamente allo stato nematico. Diversi esempi di  $g(\mathbf{r})$  sono riportati nel capitolo successivo.

### Capitolo 5

## Risultati delle simulazioni

Riportiamo a questo punto i risultati delle simulazioni svolte. Per giungere al risultato desiderato, cioè la determinazione delle costanti elastiche di un sistema cromonico, si è cercato il più possibile di procedere per gradi, in modo da poter controllare a ogni passo il corretto funzionamento del codice implementato.

### 5.1 Overlap tra cilindri

Come è già stato spiegato, avendo scelto di simulare un sistema costituito da cilindri duri, è stato necessario implementare l'algoritmo che controlla la sovrapposizione di una coppia di cilindri. Tale oprazione è indispensabile nell'ambito di una simulazione Monte Carlo.

Per verificare il corretto funzionamento del codice è stato calcolato il volume escluso di una coppia di cilindri duri identici per differenti aspect ratio e i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli di Ibarra et al. [18].

La tecnica per il calcolo del volume escluso è la stessa usata da Ibarra e si tratta di un'integrazione Monte Carlo che si articola nei seguenti passi:

- 1. si considera una scatola cubica (abbastanza grande da contenere almeno entrambi i cilindri in qualsiasi configurazione di overlap);
- 2. si fissa uno dei cilindri al centro della scatola con orientazione  $\hat{\mathbf{u}}$  parallela all'asse  $\mathbf{z}$  (in realtà si può scegliere un'orientazione qualsiasi, ma questa è una scelta comoda per il passo successivo);
- 3. si fissa l'orientazione del secondo cilindro: ciò viene fatto fissando  $\gamma$ , cioè l'angolo acuto compreso tra i versori che descrivono le orientazioni dei due cilindri;
- 4. si estrae per n volte la posizione del baricentro del secondo cilindro e ad ogni estrazione si controlla se c'è sovrapposizione;

5. terminate le estrazioni, il volume escluso è dato da:

$$V_{exc} \simeq V \frac{n_{ov}}{n} \tag{5.1}$$

dove V è il volume della scatola e  $n_{ov}$  è il numero di configurazioni estratte in cui si è rilevato l'overlap; naturalmente la (5.1) è valida nel limite  $n \rightarrow \infty$ .



Figura 5.1: Volume escluso di una coppia di cilindri duri identici in funzione dell'orientazione relativa  $\gamma$ : i risultati si riferiscono a tre diversi valori di aspect ratio, cioè  $X_0 = 0.2$  (verde), 0.5 (rosso), 1 (blu). I quadrati sono i valori ottenuti dal codice implementato, i triangoli sono quelli di Ibarra et al., le linee colorate rappresentano i valori teorici di Onsager [18]. Sono state usate linee di diverso colore per distinguere i diversi aspect ratio. Il volume escluso è normalizzato rispetto al volume di un cilindro  $V_{cyl}$ , mentre l'angolo  $\gamma$  rispetto a  $\pi$ .

Tali operazioni possono essere ripetute per diverse orientazioni relative dei cilindri, così da avere i valori del volume escluso in funzione dell'angolo  $\gamma$ . I risultati ottenuti sono riportati in fig. 5.1 per tre diversi aspect ratio e sono messi a confronto sia con quelli calcolati da Ibarra che con quelli teorici di Onsager [18], determinati usando la seguente formula:

$$V_{exc} = \frac{\pi}{2}L\sigma^2 + \frac{\pi}{2}\sigma^3\sin\gamma + 2L^2\sigma\sin\gamma + \frac{\pi}{2}L\sigma^2|\cos\gamma| + 2L\sigma^2E(\sin\gamma)$$

in cui  $L \in \sigma$  sono rispettivamente la lunghezza e il diametro dei due cilindri (supposti uguali), mentre  $E(\sin \gamma)$  è l'integrale ellittico del secondo tipo:

$$E(\sin\gamma) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(1 - \sin^2\gamma \sin^2\phi\right)^{\frac{1}{2}} d\phi$$

che può essere facilmente calcolato per esempio con la tecnica dei rettangoli.

Come si può vedere dalla fig. 5.1 i risultati ottenuti sono in ottimo accordo sia con quelli di Ibarra che con quelli teorici, confermando il corretto funzionamento del codice.

# 5.2 Costanti elastiche di Frank per un sistema di dischi duri piatti

La prima verifica dell'algoritmo Monte Carlo e della procedura di analisi dati è stato il calcolo delle costanti elastiche di Frank per un sistema di dischi piatti duri, i quali interagiscono esclusivamente mediante un potenziale di tipo hardcore (vedi fig. 5.2). Questo calcolo è già stato affrontato da Allen [4], quindi è stato possibile fare un confronto con i suoi risultati. Nel suo lavoro Allen presenta i valori delle costanti elastiche per diverse densità del sistema. Ai fini della verifica è stato scelto lo stato a densità più alta, cioè quello con  $\rho\sigma^3 = 8.0$ , dove  $\rho = \frac{N}{V}$  è la densità numerica e  $\sigma$  il diametro delle particelle.



Figura 5.2: Vista dall'alto (a) e laterale (b) del modello di disco duro.

Per prima cosa è stata eseguita una simulazione Monte Carlo nell'ensemble canonico (NVT) con N = 8000 dischi di diametro  $\sigma = 1$  e spessore  $L = 0\sigma$  in un volume cubico  $V = 1000\sigma^3$  (avendo scelto di esprimere le lunghezze in unità di  $\sigma$ ). Per evitare che il direttore nematico fluttuasse troppo lontano dall'asse z è stato applicato un debole campo esterno:

$$U_{ext} = U \sum_{i=1}^{N} \left( 1 - \left( \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{z} \right)^2 \right)$$
(5.2)

 $\operatorname{con} \frac{U}{k_B T} = 0.1.$ 

La configurazione iniziale del sistema è stata scelta con i dischi disposti su un reticolo rettangolare e orientati tutti allo stesso modo con il versore  $\hat{\mathbf{u}}$  parallelo all'asse  $\mathbf{z}$ . Ad una prima fase di equilibratura, la cui durata è stata dell'ordine di 10<sup>6</sup> passi Monte Carlo<sup>1</sup>, è seguita la fase di produzione, nella quale sono state salvate  $N_{conf} = 2000$  configurazioni, ottenute campionando ogni 1000 passi.

Per stabilire l'avvenuta equilibratura e appurare l'effettivo stato nematico del sistema, durante la simulazione è stato monitorato il parametro d'ordine S. Il valore di tale parametro, mediato sulle configurazioni equilibrate, è  $S = 0.918 \pm 0.001$ , in accordo con quello ottenuto da Allen  $S = 0.9180 \pm 0.0003$ .

Inoltre, sempre utilizzando le configurazioni equilibrate, è stata calcolata la funzione di distribuzione di coppia  $q(\mathbf{r})$ . A motivo dell'uniassialità del sistema la  $q(\mathbf{r})$  è stata determinata lungo il piano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  ortogonale rispetto all'asse nematico e lungo il piano  $\mathbf{y}, \mathbf{z}$  contenente lo stesso asse. Dalle figure 5.3 si riconosce chiaramente il tipico pattern di una fase nematica. Sul piano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  si ha un andamento isotropo: vi è un massimo in corrispondenza della circonferenza bianca di diametro pari a  $\sigma$  che compare nella figura 5.3 (in alto), all'interno di essa (avvicinandosi all'origine) la q(x, y, 0) tende a zero (disco scuro), mentre all'esterno è quasi costante e vale circa uno. Questo significa che, data una particella discoidale nell'origine, si ha un'elevata probabilità di trovarne un'altra a distanza  $\sigma$  indipendentemente dalla direzione sul piano considerata. Inoltre per distanze maggiori si ha un comportamento analogo a quello del gas ideale, <del>per</del> cui non si hanno informazioni strutturali e la probabilità è uniforme. Il disco scuro centrale indica invece che la probabilità di trovare particelle a distanze minori di  $\sigma$  diminuisce man mano che ci si avvicina all'origine. Questo perché l'interazione di volume escluso impedisce ai dischi (allineati lungo  $\mathbf{z}$ ) di avvicinarsi a distanze inferiori a  $\sigma$ . Tuttavia la probabilità non è esattamente nulla. Questo non è in contrasto con il tipo di interazione, ma è un effetto combinato dovuto all'approssimazione del calcolo e al modello particellare scelto. Per calcolare la q(x, y, 0) sul piano, infatti, si divide il volume del sistema in tanti piani paralleli di uguale spessore per poi eseguire la media opportuna (vedi sez. 4.3.2). Considerando quindi che i dischi sono piatti, all'interno di ciascun piano (di spessore non nullo) può accadere che due dischi posti uno al di sopra dell'altro (sempre allineati mediamente lungo  $\mathbf{z}$ ) possano trovarsi sul piano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  a distanza minore di  $\sigma$ . Per questo motivo la probabilità non si annulla del tutto, pur riducendosi in maniera significativa.

Per la g(0, y, z) (fig. 5.3 in basso) il ragionamento è analogo, ma cambia solo il fatto che la proiezione sul piano  $\mathbf{y}, \mathbf{z}$  di una particella allineata (mediamente) lungo  $\mathbf{z}$  è un segmento di lunghezza  $\sigma$  e non un cerchio. In corrispondenza di

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Un passo Monte Carlo corrisponde a N tentativi di spostare una particella, cioè a N mosse singole tentate, dove N è il numero di particelle del sistema simulato.

tale segmento centrato nell'origine la probabilità tende a zero, si hanno due massimi ai suoi estremi che evidenziano la presenza dei primi vicini e sul resto del dominio la g(0, y, z) vale circa uno.

Una volta ottenute le configurazioni all'equilibrio e dopo aver verificato che il sistema fosse effettivamente allo stato nematico, sono state calcolate le funzioni  $W_{13}(\mathbf{k}) \in W_{23}(\mathbf{k})$  secondo la procedura che è stata già descritta nella sezione 4.2. Per determinare le incertezze  $\Delta W_{\mu3}(\mathbf{k})$  (con  $\mu = 1, 2$ ) si è dovuto tener conto della correlazione tra le configurazioni. Mediante un codice appositamente messo a punto sono state calcolate le funzioni di autocorrelazione di  $Q_{\mu3}(\mathbf{k})$  (con  $\mu = 1, 2$ ). Nelle figure 5.4 e 5.5 sono riportate tali funzioni.

Si può notare che il decadimento è tanto più lento quanto più è piccolo il vettore **k**. La spiegazione di questo fatto è abbastanza semplice: guardare le fluttuazioni del tensore nematico a piccoli vettori d'onda significa osservare la variazione di quest'ultimo su grandi scale di lunghezza, perciò per avere un cambiamento apprezzabile è necessario modificare l'arrangiamento spaziale di un gran numero di particelle, quindi serve più tempo.

Il tempo di decorrelazione  $\tau$  da considerare come riferimento è quindi quello relativo al **k** minore, cioè per esempio  $\mathbf{k} = k_0 (1,0,0)$  con  $k_0 = \frac{2\pi}{L_{box}}$ , dove  $L_{box}$  è la misura del lato della scatola cubica che contiene gli N dischi. In questo caso è stato scelto  $\bar{n} = 20$ , da cui, tenendo conto che  $N_{conf} = 2000$ , si hanno  $N_B = 100$  blocchi: gli errori sui valori delle funzioni  $W_{\mu 3}$  (**k**) sono stati determinati utilizzando 100 medie di blocco (vedi sezione 4.2.3).

I dati relativi alle superfici  $W_{\mu3}$  (k) (vedi fig. 5.7 e fig. 5.6) sono stati fittati usando la forma funzionale (4.42) e il dominio ristretto dei punti  $(k_1, 0, k_3)$  tali che:

$$\begin{cases} k_1^2 < 15\sigma^{-2} \\ k_3^2 < 20\sigma^{-2} \end{cases}$$

La scelta del dominio è stata fatta in modo da selezionare la regione intorno all'origine in cui le superfici  $W_{\mu3}$  si discostavano poco dall'andamento lineare. Dal punto di vista pratico si è presa visione delle superfici e si è notato che esse presentano un primo massimo in prossimità dell'origine, quindi dette  $(k_{1MAX}^2, k_{3MAX}^2)$  le coordinate del punto di massimo, si è scelta la parte di dominio delimitata da tali coordinate, cioé  $0 \leq k_1^2 \leq k_{1MAX}^2$  e  $0 \leq k_3^2 \leq k_{3MAX}^2$ .

I valori delle costanti elastiche ricavati dal fit, riportati nella seguente tabella, sono consistenti con quelli trovati da Allen.

	$K_1$ - splay	$K_2$ - twist	$K_3$ - bend
fit	$26.7\pm0.3$	$41.0\pm0.4$	$1.8 \pm 0.1$
Allen	$26.7\pm0.3$	$40.5\pm0.2$	$1.89\pm0.05$

Tabella 5.1: Confronto tra i valori delle costanti elastiche ottenute dalle simulazioni eseguite (fit) e quelli riportati da Allen in [4]. Le costanti elastiche sono espresse in unità di  $\frac{k_B T}{\sigma}$ .

Dal fit, inoltre, si è potuto constatare che la costante  $\tilde{\omega}$  associata al campo esterno non eccede gli errori statistici associati ai valori delle  $W_{\mu3}(\mathbf{k})$ : questa è un'ulteriore prova che l'effetto del campo sullo stato del sistema non è apprezzabile.

Infine la costante a grandi **k** per questo modello e in questo particolare stato vale  $W_{\infty} = 282$  (espressa in unità di  $k_B T/\sigma^3$ ) ed è compatibile con i dati ottenuti (vedi fig. 5.6 e fig. 5.7).



Figura 5.3: Funzione di distribuzione di coppia  $g(\mathbf{r})$  relativa ad un sistema di 8000 dischi piatti con diametro  $\sigma$  alla densità  $\rho\sigma^3 = 8.0$ . In alto vi è la g(x, y, 0) calcolata sul piano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  perpendicolare all'asse nematico, che presenta il tipico pattern isotropico bidimensionale della fase nematica. In basso vi è la g(0, y, z) calcolata sul piano  $\mathbf{y}, \mathbf{z}$  contenente l'asse nematico.



Figura 5.4: Funzione di autocorrelazione di  $Q_{13}$  (**k**) in funzione del passo Monte Carlo per valori di **k** crescenti lungo l'asse **x** (in alto) e per valori di **k** crescenti lungo l'asse **z** (in basso). Ricordiamo che  $k_0 = \frac{2\pi}{L_{box}}$  dove  $L_{box}$  è il lato del volume cubico che contiene il sistema. I dati, ricavati da una simulazione NVT Monte Carlo, si riferiscono ad un sistema di dischi duri piatti alla densità  $\rho\sigma^3 = 8.0$ .



Figura 5.5: Funzione di autocorrelazione di  $Q_{23}$  (**k**) in funzione del passo Monte Carlo per valori di **k** crescenti lungo l'asse **x** (in alto) e per valori di **k** crescenti lungo l'asse **z** (in basso). Ricordiamo che  $k_0 = \frac{2\pi}{L_{box}}$  dove  $L_{box}$  è il lato del volume cubico che contiene il sistema. I dati, ricavati da una simulazione NVT Monte Carlo, si riferiscono ad un sistema di dischi duri piatti alla densità  $\rho\sigma^3 = 8.0$ .



Figura 5.6: Mappa bidimensionale dei dati relativi alla superficie  $W_{13}(\mathbf{k})$  ottenuti analizzando le configurazioni all'equilibrio prodotte per un sistema di 8000 dischi duri piatti di diametro  $\sigma =$  a densità  $\rho\sigma^3 = 8.0$ . Al di sopra e al lato della mappa sono riportate le sezioni unidimensionali della superficie che corrispondono alle righe rosse che compaiono nel grafico (tali righe sono posizionate in corrispondenza dei valori  $k_1^2 = 310\sigma^{-2}$  e  $k_3^2 = 620\sigma^{-2}$ ). Da tali sezioni si vede che i dati sono compatibili con la stima della costante all'infinito  $W_{\infty} = 282k_BT/\sigma^3$ .



Figura 5.7: Mappa bidimensionale dei dati relativi alla superficie  $W_{23}$  (**k**) ottenuti analizzando le configurazioni all'equilibrio prodotte per un sistema di 8000 dischi duri piatti di diametro  $\sigma$  a densità  $\rho\sigma^3 = 8.0$ . Al di sopra e al lato della mappa sono riportate le sezioni unidimensionali della superficie che corrispondono alle righe rosse che compaiono nel grafico (tali righe sono posizionate in corrispondenza dei valori  $k_1^2 = 310\sigma^{-2}$  e  $k_3^2 = 620\sigma^{-2}$ ). Da tali sezioni si vede che anche in questo caso i dati sono compatibili con la stima della costante all'infinito  $W_{\infty} = 282k_BT/\sigma^3$ .

# 5.3 Costanti elastiche di Frank per un sistema di dischi duri spessi

Il calcolo delle costanti elastiche di Frank è stato eseguito anche su di un sistema di dischi duri spessi. Le particelle simulate sono dei cilindri che interagiscono esclusivamente mediante un potenziale hard-core, che ne rende impossibile la sovrapposizione. Questo tipo di sistema è molto simile a quello studiato da Allen [5], tuttavia è da notare che i modelli impiegati non sono esattamente identici: le particelle di Allen sono delle sezioni di sfera e non dei cilindri (vedi fig. 5.8). Trattandosi comunque di una differenza minima ci si aspettavano risultati simili.



Figura 5.8: Il modello a cilindri duri (a) qui utilizzato nelle simulazioni è leggermente diverso da quello a sezioni di sfera (b) studiato da Allen [5]. In figura vi sono la vista dall'alto (sinistra) e laterale (destra) di entrambi i modelli.

Anche in questo caso Allen ha condotto il suo studio per diversi valori di densità e di aspect ratio delle particelle. Qui si è scelto di riprodurre i suoi risultati impiegando cilindri di aspect ratio 0.1 (diametro  $\sigma$  e spessore  $L = 0.1\sigma$ ) a densità  $\rho\sigma^3 = 5.2$ .

La procedura di produzione e analisi dati è identica a quella vista per i dischi piatti. Eseguendo una simulazione NVT Monte Carlo con N = 8000 e  $V = 1538\sigma^3$  il sistema è stato prima equilibrato, per un periodo dell'ordine di  $10^6$  passi MC, quindi sono state prodotte  $N_{conf} = 2000$  configurazioni campionando ogni 1000 passi MC. Nella configurazione di partenza le particelle erano disposte su un reticolo rettangolare ed erano tutte orientate allo stesso modo parallelamente all'asse z. Il campo esterno è stato fissato anche in questo caso con  $\frac{U}{k_BT} = 0.1$ . Per controllare l'equilibratura è stato monitorato il valore istantaneo del parametro d'ordine nematico S. Una volta raggiunto l'equilibrio è stato calcolato il valore medio di tale parametro d'ordine, che risulta essere pari a $S=0.947\pm0.001,$ che è molto vicino a quello ottenuto da Allen $S=0.9425\pm0.0002.$ 

Una volta ottenute le configurazioni all'equilibrio è stata calcolata la funzione di distribuzione di coppia  $q(\mathbf{r})$  ortogonalmente e parallelamente al direttore nematico (cioè l'asse  $\mathbf{z}$ ). Il pattern ottenuto conferma che lo stato del sistema è effettivamente nematico (vedi fig. 5.9). Sul piano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  si ha ancora il pattern isotropo già visto nei dischi piatti (vedi fig. 5.3), ma stavolta si hanno più circonferenze concentriche, che evidenziano la disposizione non solo dei primi vicini, ma anche dei secondi, dei terzi e così via. Tali circonferenze hanno il raggio pari (circa) a multipli interi di  $\sigma$ , proprio come ci aspetterebbe in conseguenza dell'interazione di volume escluso. Inoltre esse diventano sempre meno marcate all'aumentare del raggio e a grandi distanze dall'origine (in tutte le direzioni sul piano) si ha  $g(x, y, 0) \simeq 1$ . La g(0, y, z) è anch'essa analoga a quella vista per i dischi piatti, con la sola differenza che ora si nota chiaramente lo spessore delle particelle e la presenza marcata dei primi vicini anche lungo l'asse z: questo fatto indica che probabilmente la densità è così elevata che il sistema si trova in prossimità della transizione nematica-colonnare. I massimi in g(0, y, z) indicano una struttura più ordinata rispetto alla fase nematica, ma la g(x, y, 0) ha un pattern chiaramente nematico.

Sempre dalle configurazioni prodotte sono stati calcolati i valori delle funzioni  $W_{\mu3}$  (**k**) con gli errori associati. Per calcolare gli errori è stato scelto  $\bar{n} = 100$ , quindi  $N_B = 20$  (vedi sezione 4.2.3): stavolta sono state usate 20 medie di blocco, perché il decadimento delle correlazioni si è rivelato più lento (vedi fig. 5.10 e 5.11).

Anche in questo caso sui dati relativi alle  $W_{\mu3}$  (**k**) (vedi fig. 5.12 e 5.13) è stato eseguito un fit usando la forma funzionale (4.42) e il dominio ristretto dei punti  $(k_1, 0, k_3)$  tali che:

$$\begin{cases} k_1^2 < 15\sigma^{-2} \\ k_3^2 < 20\sigma^{-2} \end{cases}$$

e il criterio utilizzato per la scelta del dominio è analogo a quello visto per i dischi piatti (sezione 5.2).

Riportiamo quindi le costanti ottenute dal fit insieme ai valori trovati da Allen:

	$K_1$ - splay	$K_2$ - twist	$K_3$ - bend
fit	$24.1\pm0.5$	$39.9\pm0.8$	$7.2 \pm 0.3$
Allen	$23.5\pm0.5$	$37.0\pm0.2$	$6.7 \pm 0.1$

Tabella 5.2: Confronto tra i valori delle costanti elastiche ottenute dalle simulazioni eseguite (fit) e quelli riportati da Allen in [5]. Le costanti elastiche sono espresse in unità di  $\frac{k_B T}{\sigma}$ .

I risultati sono molto simili e la discrepanza, seppur contenuta, è probabilmente imputabile alla diversità dei modelli utilizzati nelle simulazioni. Ancora una volta la costante  $\tilde{\omega}$  associata al campo esterno è contenuta entro gli errori statistici, confermando il fatto che il campo non altera il sistema in modo significativo.

La costante a grandi **k** in questo caso vale  $W_{\infty} = 297k_BT/\sigma^3$  e anche stavolta è compatibile con i dati ottenuti (vedi fig. 5.12 e fig. 5.13).



Figura 5.9: Funzione di distribuzione di coppia  $g(\mathbf{r})$  relativa ad un sistema di 8000 dischi spessi con diametro  $\sigma$  e spessore  $L = 0.1\sigma$  a densità  $\rho\sigma^3 = 8.0$ . In alto vi è la g(x, y, 0) calcolata sul piano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  perpendicolare all'asse nematico, in basso vi è la g(0, y, z) calcolata sul piano  $\mathbf{y}, \mathbf{z}$  contenente l'asse nematico.



Figura 5.10: Funzione di autocorrelazione di  $Q_{13}$  (**k**) in funzione del passo Monte Carlo per valori di **k** crescenti lungo l'asse **x** (in alto) e per valori di **k** crescenti lungo l'asse **z** (in basso). Ricordiamo che  $k_0 = \frac{2\pi}{L_{box}}$  dove  $L_{box}$  è il lato del volume cubico che contiene il sistema. I dati, ricavati da una simulazione NVT Monte Carlo, si riferiscono ad un sistema di dischi duri spessi ( $L = 0.1\sigma$ ) alla densità  $\rho\sigma^3 = 5.2$ .



Figura 5.11: Funzione di autocorrelazione di  $Q_{23}$  (**k**) in funzione del passo Monte Carlo per valori di **k** crescenti lungo l'asse **x** (in alto) e per valori di **k** crescenti lungo l'asse **z** (in basso). Ricordiamo che  $k_0 = \frac{2\pi}{L_{box}}$  dove  $L_{box}$  è il lato del volume cubico che contiene il sistema. I dati, ricavati da una simulazione NVT Monte Carlo, si riferiscono ad un sistema di dischi duri spessi ( $L = 0.1\sigma$ ) alla densità  $\rho\sigma^3 = 5.2$ .



Figura 5.12: Mappa bidimensionale dei dati relativi alla superficie  $W_{13}$  (k) ottenuti analizzando le configurazioni all'equilibrio prodotte per un sistema di 8000 dischi duri spessi di diametro  $\sigma$ , spessore  $L = 0.1\sigma$ , a densità  $\rho\sigma^3 = 5.2$ . Al di sopra e al lato della mappa sono riportate le sezioni unidimensionali della superficie che corrispondono alle righe rosse che compaiono nel grafico (tali righe sono posizionate in corrispondenza dei valori  $k_1^2 = 234\sigma^{-2}$  e  $k_3^2 = 460\sigma^{-2}$ ). Da tali sezioni si vede che i dati sono compatibili con la stima della costante all'infinito  $W_{\infty} = 297k_BT/\sigma^3$ .



Figura 5.13: Mappa bidimensionale dei dati relativi alla superficie  $W_{23}$  (k) ottenuti analizzando le configurazioni all'equilibrio prodotte per un sistema di 8000 dischi duri spessi di diametro  $\sigma$ , spessore  $L = 0.1\sigma$ , a densità  $\rho\sigma^3 = 5.2$ . Al di sopra e al lato della mappa sono riportate le sezioni unidimensionali della superficie che corrispondono alle righe rosse che compaiono nel grafico (tali righe sono posizionate in corrispondenza dei valori  $k_1^2 = 230\sigma^{-2}$  e  $k_3^2 = 460\sigma^{-2}$ ). Da tali sezioni si vede che i dati sono compatibili con la stima della costante all'infinito  $W_{\infty} = 297k_BT/\sigma^3$ .

### 5.4 Costanti elastiche di Frank per un sistema cromonico

Una volta verificato il corretto funzionamento del codice Monte Carlo e della procedura di Allen per l'analisi dati, la fase finale del lavoro, nonché la sua parte più interessante, è stata la determinazione delle costanti elastiche di Frank per il modello coarse-grained di cromonico introdotto nella sezione 4.1.6.1, in cui si è proposto di modellizzare una molecola cromonica (il colorante alimentare Sunset Yellow) come un cilindro duro discoidale dotato di due patch attrattive. Il motivo per cui si è scelto di determinare le costanti di un modello cromonico è che uno studio numerico del genere non è mai stato eseguito per questo tipo di sistemi.

Non conoscendo per tale modello i range di densità e temperatura in cui si ha la fase N nematica, come operazione preliminare si è determinata l'equazione di stato per diverse temperature ridotte<sup>2</sup>  $T^*$  mediante l'impiego di simulazioni NPT Monte Carlo. Dopo vari tentativi si è scelto di focalizzare l'attenzione su due valori in particolare di temperatura  $T^* = 0.10$  e  $T^* = 0.11$ , per i quali si osserva la transizione isotropo-nematica. Non sono state indagate  $T^*$  più basse poiché le simulazioni avrebbero richiesto equilibrature più lunghe. A  $T^*$ più alte il range di densità in cui il sistema è nematico diventa sempre più stretto rendendo più difficile lo studio delle costanti elastiche. A  $T^* = 0.14$  si è osservato che la fase nematica è assente e il sistema transisce direttamente dallo stato isotropo a quello M colonnare.

Le simulazioni per il calcolo delle equazioni di stato sono state eseguite per sistemi di N = 1000 particelle cromoniche sia in presenza di un debole campo esterno sia in assenza di esso (vedi fig. 5.14 e fig. 5.15), verificando in tal modo che gli effetti sullo stato del sistema sono praticamente irrilevanti. La forma del potenziale esterno è la (5.2) usata per i dischi piatti e i dischi spessi, assumendo  $\frac{U}{k_BT} = 0.1$  e supponendo l'asse nematico parallelo a z. I run NPT sono stati fatti partire da configurazioni ad elevata densità (ottenuti da altri run NPT di prova precedentemente eseguiti). L'equilibratura è avvenuta facendo rilassare i sistemi verso configurazioni a densità più bassa (a volume più elevato) e ha richiesto una quantità di passi Monte Carlo di ordine compreso tra il milione (per stati di equilibrio a bassa densità) e le decine di milioni (per per stati di equilibrio ad alta densità in assenza di campo esterno). Il raggiungimento dell'equilibrio nelle simulazioni è stato osservato monitorando i valori di densità, energia totale e parametro d'ordine S in funzione dei passi Monte Carlo.

Dalle equazioni di stato si può vedere a  $T^* = 0.10$  il sistema è nematico all'interno dell'intervallo di packing fraction  $0.24 \le \phi \le 0.32$ , mentre a  $T^* =$ 0.11 è nematico nell'intervallo  $0.26 \le \phi \le 0.32$ . Si è verificato inoltre che le packing fraction alla coesistenza della transizione isotropo-nematica dedotte dalle simulazioni NPT Monte Carlo sono in buon accordo con quelle previste dalla teoria di De Michele (vedi fig. 5.16). Alla luce di ciò si è scelto di calcolare

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>La temperatura ridotta è definita come  $T^* = \frac{1}{\beta u_0}$ , dove  $u_0$  è il valore del potenziale di interazione delle patch introdotto nella (4.29).

le costanti elastiche alle temperature  $T^*=0.100,\,0.104,\,0.108$  per le tre diverse packing fraction  $\phi=0.29,\,0.30,\,0.31.$ 



Figura 5.14: Equazioni di stato per un sistema di N = 1000 cilindri patchy cromonici alle temperature  $T^* = 0.10$  (in alto) e  $T^* = 0.11$  (in basso); in entrambi i casi è riportato il confronto tra i risultati delle simulazioni eseguite con e senza campo esterno. Le linee nere verticali delimitano gli intervalli dei valori di packing franction  $\phi$  nei quali si ha uno stato nematico stabile. A  $T^* = 0.10$  l'intervallo di interesse è  $0.26 \leq \phi \leq 0.31$ , mentre a  $T^* = 0.11$  è  $0.28 \leq \phi \leq 0.31$ .



Figura 5.15: Pressione in funzione del parametro d'ordine S a  $T^* = 0.10$  (in alto) e  $T^* = 0.11$  (in basso). I dati qui riportati provengono dalle medesime simulazioni dalle quali sono state ottenute le equazioni di stato. In ciascun grafico è riportato il confronto tra i valori trovati in assenza e in presenza di campo esterno. Si può notare come la transizione di fase (segnalata da un repentino aumento di S) non sia affetta in modo significativo dal campo esterno.



Figura 5.16: Diagramma di fase ottenuto dalla teoria di De Michele: i punti rappresentano le stime numeriche delle phase boundaries ottenute mediante simulazioni NPT Monte Carlo alle temperature  $T^* = 0.10, 0.11$ .

La procedura utilizzata per la produzione delle configurazioni è la seguente: a  $\phi$  fissata si esegue un run NVT Monte Carlo con N = 1000 e si equilibra il sistema che inizialmente ha tutte le particelle orientate con  $\hat{\mathbf{u}}_i$  parallelo a  $\mathbf{z}$ ; dopo questa prima equilibratura viene generata una configurazione di N = 8000particelle considerando l'unione di otto copie dell'ultima configurazione da 1000 prodotta; si equilibra il nuovo sistema con un run NVT e poi si salvano le configurazioni ogni 1000 passi Monte Carlo. La visualizzazione grafica di una configurazione nematica all'equilibrio è riportata in figura 5.17.

In questo caso il raggiungimento dell'equilibrio lo si è dedotto osservando i valori dell'energia totale e del parametro d'ordine S in funzione dei passi Monte Carlo. Per ogni coppia  $T^*$ ,  $\phi$  sono state prodotte 2000 configurazioni.


Figura 5.17: Fase nematica cromonica a  $T^* = 0.108$  e  $\phi = 0.29$ . Lo snapshot mostra una configurazione equilibrata di N = 8000 cilindri patchy la cui geometria è definita in sezione 4.1.6.1.

Calcolando la  $g(\mathbf{r})$  ci si è assicurati dell'effettivo stato nematico dei sistemi esaminati. Ne riportiamo un esempio in fig. 5.18. Il pattern di g(x, y, 0) è lo stesso di quello dei dischi spessi, mentre quello di g(0, y, z) è leggermente diverso e più strutturato: in direzione dell'asse  $\mathbf{z}$  si vedono anche i vicini successivi ai primi. Questo effetto è dovuto al fatto che vi è una disposizione molecolare ordinata lungo  $\mathbf{z}$  data dall'impilamento delle particelle all'interno degli aggregati.

Dopo aver ottenuto le configurazioni all'equilibrio sono stati calcolati i valori delle  $W_{\mu3}$  (**k**) con i relativi errori. Per determinare questi ultimi si è usata la procedura definita in sezione 4.2.3 fissando  $\bar{n} = 100$ , da cui si hanno  $N_B = 20$ blocchi indipendenti (vedi sezione 4.2.3).



Figura 5.18: Esempio di funzione di distribuzione di coppia  $g(\mathbf{r})$  relativa ad un sistema di 8000 cilindri cromonici (definiti in sezione 4.1.6.1) a  $T^* = 0.108$ e  $\phi = 0.29$ . In alto vi è la g(x, y, 0) calcolata sul piano  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  perpendicolare all'asse nematico, in basso vi è la g(0, y, z) calcolata sul piano  $\mathbf{y}, \mathbf{z}$  contenente l'asse nematico.

Per i fit è stata impiegata la forma funzionale (4.42) che riportiamo per comodità:

$$W_{\mu3}\left(k_1^2, k_3^2\right) = \frac{\tilde{\omega} + K_{\mu}k_1^2 + K_3k_3^2 + ak_1^4 + bk_1^2k_3^2 + ck_3^4}{1 + dk_1^2 + ek_3^2}$$

dove  $\tilde{\omega}$ ,  $K_{\mu}$  (con  $\mu = 1, 2$ ),  $K_3$ , a, b, c, d, e sono i parametri di fit. La scelta del dominio di fit per ciascuno stato è avvenuta seguendo le linee guida esposte nel caso dei dischi duri piatti (sezione 5.2), anche se in questo caso si è dovuto prestare più attenzione, poiché le superfici  $W_{\mu3}$  presentano un andamento più complesso. Riportiamo in figura 5.23 un esempio delle  $W_{\mu3}$  (k) con le relative curve di fit per lo stato nematico cromonico a  $T^* = 0.108$  e  $\phi = 0.29$ .

Dai fit sono state estratte delle stime per le costanti elastiche di Frank, riportate in tabella 5.3 insieme alla temperatura  $T^*$ , alla packing fraction  $\phi$  e al parametro d'ordine S.

Dai grafici nelle figure 5.24 e 5.25 si possono inoltre apprezzare gli andamenti delle costanti e dei loro rapporti in funzione della temperatura per diverse packing fraction. A partire da tali grafici è possibile stabilire un confronto con la teoria di De Michele (vedi sezione 3.4) e con le misure sperimentali relative al Sunset Yellow presentate da Lavrentovich in [6] e riportate in figura 5.26.



Figura 5.19: Funzione di autocorrelazione di  $Q_{13}$  (**k**) in funzione del passo Monte Carlo per valori di **k** crescenti lungo l'asse **x** (in alto) e per valori di **k** crescenti lungo l'asse **z** (in basso). Ricordiamo che  $k_0 = \frac{2\pi}{L_{box}}$  dove  $L_{box}$  è il lato del volume cubico che contiene il sistema. I dati, ricavati da una simulazione NVT Monte Carlo, si riferiscono ad un sistema di 8000 dischi cromonici (modello in sezione 4.1.6.1) a  $T^* = 0.10$  e  $\phi = 0.31$ .



Figura 5.20: Funzione di autocorrelazione di  $Q_{23}$  (**k**) in funzione del passo Monte Carlo per valori di **k** crescenti lungo l'asse **x** (in alto) e per valori di **k** crescenti lungo l'asse **z** (in basso). Ricordiamo che  $k_0 = \frac{2\pi}{L_{box}}$  dove  $L_{box}$  è il lato del volume cubico che contiene il sistema. I dati, ricavati da una simulazione NVT Monte Carlo, si riferiscono ad un sistema di 8000 dischi cromonici (modello in sezione 4.1.6.1) a  $T^* = 0.10$  e  $\phi = 0.31$ .



Figura 5.21: Mappa bidimensionale dei dati relativi a  $W_{13}$  per il modello cromonico studiato a  $T^* = 0.11$ ,  $\phi = 0.28$  e N = 8000. Al di sopra e al lato della mappa sono riportate le sezioni unidimensionali della superficie che corrispondono alle righe rosse che compaiono nel grafico (tali righe sono posizionate in corrispondenza dei valori  $k_1^2 = 70nm^{-2}$  e  $k_3^2 = 180nm^{-2}$ ). Da tali sezioni si vede che i dati sono compatibili con la stima della costante all'infinito  $W_{\infty} = 4k_BT/nm^3$ .



Figura 5.22: Mappa bidimensionale dei dati relativi a  $W_{23}$  per il modello cromonico studiato a  $T^* = 0.11$ ,  $\phi = 0.28$  e N = 8000. Al di sopra e al lato della mappa sono riportate le sezioni unidimensionali della superficie che corrispondono alle righe rosse che compaiono nel grafico (tali righe sono posizionate in corrispondenza dei valori  $k_1^2 = 70nm^{-2}$  e  $k_3^2 = 180nm^{-2}$ ). Da tali sezioni si vede che i dati sono compatibili con la stima della costante all'infinito  $W_{\infty} = 4k_BT/nm^3$ 

$\phi$	$T^*$	S	$K_1$	$K_2$	$K_3$
0.29	0.100	0.748	7.28	0.62	4.79
	0.104	0.733	5.38	0.59	3.91
	0.108	0.6933	3.71	0.54	3.28
0.30	0.100	0.771	9.50	0.71	5.72
	0.104	0.764	7.07	0.67	4.68
	0.108	0.761	5.83	0.65	4.19
0.31	0.100	0.790	17.1	0.82	7.38
	0.104	0.789	15.2	0.77	6.54
	0.108	0.775	12.6	0.73	5.71

Tabella 5.3: Costanti elastiche di Frank relative al modello cromonico coarsegrained introdotto in sezione 4.1.6.1 per tre temperature  $T^*$  e tre packing fraction  $\phi$ . Questi valori sono stati ottenuti analizzando con il metodo di Allen (sezione 4.2) le configurazioni prodotte mediante simulazioni NVT Monte Carlo di un sistema di N = 8000 particelle cromoniche. Le costanti elastiche sono espresse in unità di  $\frac{k_BT}{nm}$ . Al parametro d'ordine S è associato un errore di circa il 5% su tutti i valori, mentre l'errore sulle costanti è del 15%.

$\phi$	$T^*$	$\frac{K_1}{K_3}$	$\frac{K_1}{K_2}$	$\frac{K_3}{K_2}$
0.29	0.100	1.52	11.7	7.70
	0.104	1.38	9.10	6.59
	0.108	1.13	6.81	6.02
0.30	0.100	1.66	13.4	8.06
	0.104	1.51	10.6	7.00
	0.108	1.39	9.01	6.46
	0.100	2.31	20.7	8.95
0.31	0.104	2.32	19.6	8.46
	0.108	2.21	17.4	7.86

Tabella 5.4: Rapporti tra le costanti elastiche di Frank cromoniche per fissati valori di temperatura  $T^*$  e packing fraction  $\phi$ . Gli errori associati alle misure sono del 30%. Si può notare come la costante di twist  $K_2$  sia molto più piccola dello splay  $K_1$  e del bend  $K_3$ .



Figura 5.23: I grafici in alto riportano i dati di  $W_{13} \in W_{23}$  (a  $T^* = 0.108$  e  $\phi = 0.29$ , vedi fig. 5.21 e fig. 5.22) in funzione di  $k_1^2$  calcolati a  $k_3^2 = 0$ , mentre quelli in basso sono in funzione di  $k_3^2$  calcolati a  $k_1^2 = 0$ . Le linee rosse rappresentano la curva di fit.

Dai risultati delle simulazioni (fig. 5.24) si nota che le costanti elastiche aumentano al crescere della densità e al diminuire della temperatura. Inoltre si può vedere che  $K_2$  è molto più piccola di  $K_1^c$  e  $K_3$  (è un ordine di grandezza inferiore). Inoltre anche i rapporti  $\frac{K_1^c}{K_3}$ ,  $\frac{K_1^c}{K_2}$  e  $\frac{K_3}{K_2}$  mostrano questo tipo di andamento (fig. 5.25). Questo comportamento è lo stesso che si ottiene proprio dalla teoria (fig. 5.24) e da un punto di vista qualitativo è analogo a quanto rilevato sperimentalmente da Lavrentovich et al. per il Sunset Yellow (fig. 5.26).

Nel caso della costante di twist  $K_2$  l'accordo tra simulazioni e teoria è molto buono. Lo è leggermente meno per la costante di bend  $K_3$ , mentre nel caso dello splay  $K_1^c$  la differenza è di circa un fattore due. Questo fatto non sorprende e il motivo è il seguente. La deformazione di twist si sviluppa lungo un asse di torsione che è ortogonale al direttore nematico. Ciò fa sì che la flessibilità delle catene, in questo caso, non giochi un ruolo cruciale, in quanto la geometria che più conta è quella che si ha in direzione dell'asse di torsione: lungo questo asse la deformazione di una signola catena dovuta alla flessibità si manifesta in maniera più contenuta, mentre lungo l'asse  $\mathbf{z}$  (direttore nematico) essa diventa importante. Nel calcolo teorico sono state introdotte opportune approssimazioni per render conto della flessibilità, ma nel caso di  $K_2$  la dipendenza da quest'ultima è debole, pertanto tali approssimazioni non impediscono di ottenere stime teoriche della costante di twist in buon accordo con il risultato delle simulazioni.

I valori di  $K_1^c \in K_3$  stimati mediante la procedura di Allen risultano invece più bassi di quelli teorici, anche se la differenza per  $K_3$  non è drammatica: la discrepanza è nel caso peggiore del 20% circa. Ancora una volta nel caso di  $K_3$  questo non stupisce. Si è appena detto, infatti, che l'effetto della flessibilità delle catene lo si apprezza in modo evidente lungo l'asse  $\mathbf{z}$ , che è proprio la direzione di interesse della distorsione di bend. Il che implica una maggiore sensibilità del valore teorico di  $K_3$  alle approssimazioni introdotte nel calcolo. Per  $K_1^c$  la questione è ancora più complicata dal fatto che essa risente anche dell'accoppiamento tra le fluttuazioni della densità delle catene e quelle del direttore nematico (vedi sezione 3.4.6).

Nel complesso i risultati delle simulazioni sono soddisfacenti e sembrano indicare che la teoria di De Michele sia in grado di descrivere in modo ragionevole le proprietà di un sistema nematico cromonico: gli andamenti monotoni in temperatura e densità delle costanti calcolate per via teorica sono corretti e lo sono anche gli ordini di grandezza relativi, con  $K_2$  che è di un ordine inferiore a  $K_1^c$ e  $K_3$ .

Assumendo dunque la bontà della teoria, in quanto suffragata dalle prove computazionali raccolte, proponiamo una prima interpretazione delle proprietà elastiche dei cromonici.

La caratteristica peculiare di questi sistemi in fase nematica è che  $K_1^c \approx K_3 > K_2$ , cioè la costante di twist è molto più piccola delle altre due, che invece sono simili tra loro. Questo è diverso da quello che succede per particelle dure di forma discoidale che interagiscono esclusivamente mediante un potenziale di tipo hard-core [4, 5], infatti in casi del genere si ha  $K_2 > K_1 > K_3$ . Ed è diverso anche dal caso di particelle dure di forma allungata, per le quali  $K_3$  è circa

dieci volte più grande di  $K_2$ , mentre  $K_1$  ha un valore compreso tra  $K_1$  e  $K_3$ <sup>3</sup>. Alla luce della teoria di De Michele è possibile capire il motivo della diversità del comportamento dei cromonici. Partiamo dal fatto che negli stati nematici esaminati la lunghezza media degli aggregati è dell'ordine di 100 monomeri, ciascuno di spessore L = 0.34nm. Tali aggregati sono quindi degli oggetti molto allungati. In linea di principio allora ci si potrebbe aspettare una situazione in cui  $\frac{K_3}{K_2} \sim 10$  e  $K_3 > K_1 > K_2$ . Dalle simulazioni, così come dalla teoria e dagli esperimenti, il fatto che  $K_3$  sia circa un ordine di grandezza maggiore di  $K_2$  è confermato. Perciò l'elemento di novità che si riscontra nei cromonici è rappresentato dal fatto che la costante di splay sia più grande di quella di bend. Come è stato mostrato in sezione 3.4.6, nel caso di polimeri semiflessibili il valore corretto della costante di splay è  $K_1^c$ , che è dato dalla somma di due contributi: uno indicato con  $K_1$  dovuto al volume escluso e un altro, cioè  $\Delta K_1$ , legato al fatto che le fluttuazioni del direttore nematico sono accoppiate a quelle della densità di catene nel computo dell'energia libera di Helmotz. Il contributo  $\Delta K_1$  è proporzionale alla lunghezza media degli aggregati  $M(\phi, T^*)$ (dove  $\phi$  è la packing fraction e  $T^*$  la temperatura ridotta), la quale aumenta all'aumentare della densità e al diminuire della temperatura. Ciò si riflette nel comportamento di  $K_1^c$ : abbassando  $T^*$  o aumentando  $\phi$  questa costante elastica cresce indefinitamente (fig. 5.27). A causa della presenza della correzione  $\Delta K_1$ , che risulta essere il termine dominante dello splay, si ha che  $K_1^c > K_3$ . In sintesi il comportamento è quello che si avrebbe per oggetti allungati interagenti solo mediante effetti di volume escluso, con l'aggiunta della flessibilità delle catene, la quale determina l'accoppiamento tra fluttuazioni del direttore nematico e della densità e fa sì che la costante di splay sia maggiore di quella di bend (fig. 5.27).

Un altro effetto interessante dovuto alla flessibilità dei polimeri è la saturazione a basse temperature di  $K_2$  e  $K_3$  (e anche di  $K_1$ , che è il contributo allo splay dato dal volume escluso) come si può vedere in figura 5.27. Come è già stato posto in evidenza poco fa, per temperature relativamente alte, cioè non troppo lontane dalla transizione isotropo-nematica, si ha che  $K_1^c$ ,  $K_2$  e  $K_3$ crescono al diminuire di  $T^*$ . Questo comportamento è in linea con lo scaling atteso per oggetti rigidi di forma allungata:

$$K_i \sim M^4 \frac{\rho}{M} \frac{\rho}{M} \sim M^2 \tag{5.3}$$

dove i = 1, 2, 3, il fattore  $M^4$  è lo scaling del volume escluso relativo a una coppia di catene rigide e  $\frac{\rho}{M}$  è la densità di catene per unità di volume. Dalla (5.3) si evincono gli andamenti in temperatura e densità che sono stati rilevati, in quanto la lunghezza media M degli aggregati aumenta con  $\phi$  e abbassando  $T^*$ . Ora, però, qui si stanno considerando delle catene flessibili. Se una catena è più corta della lunghezza  $l_0$  (introdotta precedentemente in sezione 3.4.2) allora può essere considerata come un oggetto rigido e la (5.3) è valida. Al contrario le catene più lunghe di  $l_0$  possono essere considerate completamente

<sup>3</sup>Il fatto che per oggetti di forma allungata sia valida la relazione  $K_3 > K_1 > K_2$  con  $\frac{K_3}{K_2} \sim 10$  è stato fatto presente dalla dott.ssa A. Ferrarini dell'università di Padova tramite comunicazione privata.

flessibili, costituite da  $\frac{l}{l_0}$  elementi rigidi indipendenti e la (5.3) non rappresenta più il corretto andamento delle costanti elastiche, le quali tendono ad un valore costante.

Dalla teoria si nota inoltre che a temperatura molto bassa solo  $K_1^c$  mantiene il suo andamento montono già visto e questo è un effetto dovuto ancora una volta al termine correttivo  $\Delta K_1$  che cresce indefinitamente nel modo già descritto.

In conclusione si può dire che nel complesso le simulazioni sembrano indicare che la teoria di De Michele sia ragionevole negli intervalli di temperatura e densità considerati. La teoria permette quindi di comprendere il ruolo chiave giocato dalla flessibilità nella determinazione delle costanti elastiche. Anche il modello coarse-grained di cromonico riesce a cogliere le caratteristiche fondamentali della controparte reale (il Sunset Yellow), in quanto gli andamenti delle costanti elastiche in densità e temperatura che si evincono dalle simulazioni sono qualitativamente gli stessi di quelli sperimentali determinati da Lavrentovich et al. [6]. Ovviamente il lavoro qui svolto può essere ampiamente sviluppato. Innanzitutto si potrebbe provare a misurare le costanti del modello scelto attraverso altre tecniche possibilmente più precise, come ad esempio quella utilizzata da De Pablo et al. in [25] in cui tramite simulazioni di dinamica molecolare si determina l'energia libera di Helmotz di un sistema opportunamente distorto, quindi da tale energia libera, conoscendo l'entità della distorsione, si ricavano i valori delle costanti. Una simile tecnica potrebbe essere adattata al caso di simulazioni Monte Carlo. Se i risultati fossero concordi con le misure delle costanti ricavate dalle fluttuazioni del tensore nematico si avrebbe un'ulteriore prova a favore della teoria di De Michele. Un altro tipo di indagine potrebbe infine riguardare il regime di basse temperature, per vedere se anche nelle simulazioni si riesce ad osservare la saturazione delle costanti.



Figura 5.24: Costanti elastiche di Frank del sistema cromonico studiato in funzione della temperatura ridotta  $T^*$  per tre valori fissati della packing fraction  $\phi$ : 0.29 (verde), 0.30 (rosso) e 0.31 (nero). I punti sono i valori stimati dalle simulazioni, mentre le linee continue rappresentano la teoria di De Michele (vedi sezione 3.4).



Figura 5.25: Rapporti tra le costanti elastiche del sistema cromonico studiato in funzione della temperatura ridotta  $T^*$  per tre valori fissati della packing fraction  $\phi$ : 0.29 (verde), 0.30 (rosso) e 0.31 (nero). I valori riportati sono quelli ottenuti dalle simulazioni.



Figura 5.26: Valori delle costanti elastiche e loro rapporti misurati sperimentalmente da Lavrentovich et al. per il composto cromonico Sunset Yellow [6]. Le costanti  $K_1 \, e \, K_3$  mostrano un andamento monotono crescente all'aumentare della concentrazione e al diminuire della temperatura, ma  $K_3$  varia in modo più contenuto rispetto a  $K_1$ .  $K_2$  invece è quasi costante. Tutti i rapporti hanno il medesimo andamento monotono di  $K_1 \, e \, K_3$ . Si noti come la variazione di  $\frac{K_3}{K_2}$ sia più ridotta rispetto a quella di  $\frac{K_1}{K_2}$ .



Figura 5.27: Costanti elastiche del modello cromonico coarse-grained alle packing fraction 0.29 (a) e 0.31 (b) ottenute dalla teoria di De Michele. I grafici mostrano l'andamento di  $K_1^c$  (blu),  $K_1$  (nero),  $K_2$  (rosso) e  $K_3$  (verde) in funzione della temperatura ridotta.

### 5.5 Conclusioni

I cromonici sono una categoria particolare di cristalli liquidi liotropici nei quali la formazione della fase nematica è strettamente legata al fenomeno del selfassembly: questo tipo di molecole sono infatti in grado formare aggregati reversibili dotati di un certo grado di flessibilità. Sebbene si tratti di composti conosciuti fin dagli anni '70 e impiegati a livello industriale nella produzione di farmaci e coloranti, alcuni aspetti della fenomenologia di questi sistemi risultano non del tutto compresi: se da un lato si hanno informazioni sulla struttura delle mesofasi e sui diagrammi di fase [1], dall'altro manca una cornice teorica opportunamente messa alla prova che descriva in modo efficacie le proprietà elastiche di una fase nematica cromonica.

Lo studio riportato in questa tesi è un tentativo di colmare questa lacuna. Una teoria che permette di calcolare le costanti elastiche di Frank per catene polimeriche semiflessibili e polidisperse è quella del professor De Michele (descritta in sezione 3.4), la quale consente di ottenere il risultato avendo fissato la geometria di un singolo monomero. Applicare questa teoria ad un sistema reale non è affatto una cosa immediata, quindi per verificarne la bontà si è scelto di definire un modello coarse-grained di cromonico (vedi sezione 4.1.6.1): la molecola del colorante alimentare Sunset Yellow, usata come riferimento, è stata quindi modellizzata come un disco cilindrico duro (per simulare l'interazione di volume escluso) bifunzionale, cioè dotato di due patch attrattive, una su ogni faccia (per riprodurre il self-assembly).

Tale modello è semplice a sufficienza da permettere i calcoli teorici e le simulazioni al computer. Come già detto, alla messa a punto della teoria si è dedicato il professor De Michele, mentre il lavoro qui riportato è stato rivolto alle simulazioni (capitoli 4 e 5). Per misurare le costanti elastiche del modello coarse-grained è stato necessario innanzitutto implementare un codice per eseguire dei run Monte Carlo con algoritmo di Metropolis [3], sia nell'ensemble canonico (NVT) che in quello isobarico (NPT) [16]. Ciò è stato utile per determinare i phase boundaries della transizione di fase isotropo-nematica (mediante NPT Monte Carlo) e per produrre configurazioni all'equilibrio nematico a diverse temperature e densità (mediante NVT Monte Carlo). Le costanti elastiche sono state quindi estratte seguendo la procedura suggerita da Allen [4, 5], per cui è stata necessaria l'implementazione di un codice per il calcolo delle fluttuazioni del tensore nematico e una successiva operazione di fit. Inoltre sono stati implementati altri codici accessori (vedi capitolo 4).

I valori delle costanti così ottenuti sono stati confrontati in primo luogo con la teoria di De Michele, poi anche con le misure sperimentali fornite da Lavrentovich (vedi sezione 5.4). Teoria e simulazioni sono ragionevolmente accordo, specialmente nel caso della costante di twist  $K_2$ . Le costanti di splay  $K_1$  e di bend  $K_3$  da un punto di vista quantitativo risultano differenti. Questo non sorprende, poiché la deformazione di twist è quella che risente meno della flessibilità dei polimeri, in quanto si sviluppa in direzione perpendicolare rispetto all'asse nematico. Di conseguenza le approssimazioni introdotte nella teoria per tenere conto della flessibilità non hanno avuto risvolti rilevanti nella determinazione di  $K_2$ . Lo stesso non si può dire per la distorsione di bend: i valori di  $K_3$ della teoria si discostano dalle simulazioni con una discrepanza di circa il 30%. La costante di splay  $K_1^c$  necessita di un trattamento particolare, in quanto nel caso di polimeri flessibili contiene un contributo legato all'accoppiamento tra le fluttuazioni della densità delle catene e la deformazione di splay del campo nematico [21].

Nel complesso gli andamenti in temperatura e densità sono concordi: sia nelle simulazioni che dalla teoria risulta che le costanti elastiche aumentano al crescere della densità e al diminuire della temperatura. Anche i rapporti  $\frac{K_1}{K_3}$ ,  $\frac{K_1}{K_2}$  e  $\frac{K_3}{K_2}$  presentano tale comportamento. Si nota in particolare che, mentre  $K_1$  e  $K_3$  sono dello stesso ordine di grandezza,  $K_2$  è un ordine di grandezza inferiore ad entrambe e questo accade nella teoria come nelle simuazioni. In genere per oggetti rigidi di forma allungata quello che ci aspetta è che  $K_3 > K_1 > K_2$ , ma è chiaro che qui non si ha questa situazione. Il motivo è da ricercare nel fatto già accennato che lo splay, nel caso di polimeri semiflessibili, contiene un termine correttivo proporzionale alla lunghezza media degli aggregati M, che cresce all'aumentare della densità e al diminuire della temperatura.

Infine facciamo notare che, benché solo da un punto di vista qualitativo, il comportamento delle costanti in temperatura e densità che si evince da teoria e simulazioni è proprio lo stesso delineato da Lavrentovich per via sperimentale (vedi le figure 5.24, 5.25 e 5.26).

Le indicazioni fin qui ottenute sembrano suggerire che il modello di cromonico scelto e la teoria di De Michele riescono a cogliere gli aspetti essenziali di un sistema cromonico reale. Un ulteriore sviluppo potrebbe riguardare la misura delle costanti sempre per via computazionale, ma attraverso tecniche differenti e possibilmente anche più precise, ad esempio adattando il metodo di De Pablo et al. [25] alle simulazioni Monte Carlo. In tal modo si potrebbero ottenere ulteriori prove a favore della solidità della teoria. Inoltre sarebbe anche utile investigare il comportamento delle costanti anche a temperature basse per verificare l'effettiva saturazione di  $K_2 e K_3$ .

## Appendice A

# Teoria di Onsager: ulteriori dettagli

Questa sezione è dedicata a quei passaggi della teoria di Onsager che sono stati omessi nella discussione principale. In particolare si vogliono approfondire le seguenti questioni [10]:

- come si ricava l'espressione (3.1) dell'energia libera;
- come si calcola la normalizzazione della funzione di Onsager  $f_{\alpha}(\theta)$  nell'approssimazione gaussiana;
- come si calcolano  $\sigma_n e B_n$ , cioè entropia orientazionale e secondo coefficiente del viriale (adimensionale) nella fase nematica.

# A.1 Energia libera di Helmotz per particelle a simmetria cilindrica

In generale l'energia libera di Helmot<br/>zF è legata alla funzione di partizione <br/> Qnell'ensemble canonico dalla relazione:

$$F = -k_B T \ln Q.$$

Supponendo di avere N particelle i cui gradi di libertà sono soltanto traslazionali, la funzione di partizione è definita come segue:

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta H(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{p}\})} d^N \mathbf{r} d^N \mathbf{p}$$
(A.1)

dove *h* è la costante di Planck,  $\mathbf{r}_i \in \mathbf{p}_i$  sono rispettivamente la posizione e l'impulso della particella *i*-esima, *H* è l'Hamiltoniana del sistema. Se quest'ultima può essere scritta come somma dell'energia cinetica *K* e di quella potenziale *U*, cioè se  $H({\mathbf{r}}, {\mathbf{p}}) = K({\mathbf{p}}) + U({\mathbf{r}})$ , allora la (A.1) si semplifica:

$$Q = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} d^N \mathbf{r}$$
(A.2)

in cui  $\lambda = \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$  è la lunghezza d'onda di De Broglie. Si assuma quindi che l'energia potenziale sia data dalla somma di interazioni

Si assuma quindi che l'energia potenziale sia data dalla somma di interazioni di coppia:

$$U\left(\{\mathbf{r}\}\right) = \sum_{i < j} u_{ij} = \sum_{i < j} u\left(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j\right).$$

Allora l'integrando della funzione di partizione in (A.2) può essere riespresso in termini della funzione di Mayer  $\Phi_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1$ :

$$e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} = \prod_{i < j} e^{-\beta u_{ij}} = \prod_{i < j} (1 + \Phi_{ij})$$

e approssimando al primo ordine in  $\Phi_{ij}$  si ha:

$$e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} \simeq 1 + \sum_{i < j} \Phi_{ij}.$$

Una simile approssimazione è ragionevole se la densità è bassa. In tal caso, infatti, le particelle sono mediamente molto distanziate tra loro e risentono poco del potenziale di interazione, che di conseguenza sarà piccolo in valore assoluto per tutte le coppie. Ma se  $u_{ij} \ll 1$  allora  $\Phi_{ij} \ll 1$ .

Sostituendo nella (A.2) si ottiene:

$$\begin{aligned} Q &\simeq \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \left( 1 + \sum_{i < j} \Phi_{ij} \right) d^{N} \mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int d^{N} \mathbf{r} + \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \sum_{i \neq j} \int \Phi_{ij} d^{N} \mathbf{r} = \\ &= \frac{V^{N}}{N!\lambda^{3N}} \left( 1 + \frac{N(N-1)}{2V^{2}} \int \Phi_{12} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2} \right) \simeq \\ &\simeq \frac{V^{N}}{N!\lambda^{3N}} \left( 1 + \frac{\rho^{2}}{2} \int \Phi_{12} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2} \right) \end{aligned}$$

dove nell'ultimo passaggio si è usata l'approssimazione  $N\left(N-1\right)\simeq N^2,$ valida se $N\gg 1.$ 

Per quanto appena visto, l'energia libera diventa:

$$\frac{F}{k_B T} = -\ln\left[\frac{V^N}{N!\lambda^{3N}}\left(1 + \frac{\rho^2}{2}\int\Phi_{12}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2\right)\right] = \\ = -\left[\ln\left(\frac{V^N}{N!\lambda^{3N}}\right) + \ln\left(1 + \frac{\rho^2}{2}\int\Phi_{12}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2\right)\right] \simeq \\ \simeq -\left[\ln\left(\frac{V^N}{N!\lambda^{3N}}\right) + \frac{\rho^2}{2}\int\Phi_{12}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2\right]$$

e facendo uso dell'approssimazione di Stirling per il fattoriale  $N!\simeq N\ln N-N$  (con $N\gg 1):$ 

$$\frac{F}{k_B T N} = \ln\left(\rho\lambda^3\right) - 1 - \frac{\rho}{2V} \int \Phi_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \ln\left(\rho\lambda^3\right) - 1 + \rho\beta_2$$

 $\ln(\rho\lambda^3) - 1$  rappresenta il termine di gas ideale, mentre  $\beta_2$  è il coefficiente del primo termine nello sviluppo del viriale.

Se l'interazione è di corpo rigido,  $\beta_2$  non è altro che la metà del volume escluso calcolato per una coppia di particelle:

$$v_{exc} = -\frac{1}{V} \int \Phi_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Adesso il risultato ottenuto può essere generalizzato al caso di particelle a simmetria cilindrica. Si devono aggiungere tre gradi di libertà per particella, che identificano l'orientazione:  $\hat{\mathbf{u}}_i = (u_{ix}, u_{iy}, u_{iz})$  con  $|\hat{\mathbf{u}}_i| = 1$ . L'intrduzione di questi gradi di libertà cambia sia la parte cinetica della funzione di partizione, sia quella relativa al potenziale di interazione. Poiché la parte interessante è quest'ultima, riscriviamo la densità di energia libera nel caso puramente traslazionale tralasciando la dipendenza da  $\lambda$ :

$$\frac{F}{k_B T N} = \ln \rho - 1 + \rho \beta_2 \quad . \tag{A.3}$$

Si definisca la quantità  $\Delta N_i$  come segue:

$$\Delta N_i = N f\left(\hat{\mathbf{u}}_i\right) \Delta \Omega_i$$
$$\sum_i \Delta N_i = N.$$

 $\Delta N_i$  è il numero di particelle la cui orientazione si trova in un intorno  $\Delta \Omega_i$  centrato nella direzione  $\hat{\mathbf{u}}_i$ . Particelle con diversa orientazione possono essere considerate come se appartenessero a specie chimiche differenti, quindi la (A.3) può essere riscritta:

$$\frac{F}{k_B T} = \sum_{i} \Delta N_i \left( 1 + \ln \left( \frac{V \Delta \Omega_i}{4\pi \Delta N_i} \right) \right) + \sum_{i,j} \beta_2 \left( \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j \right) \Delta N_i \Delta N_j$$

e passando agli integrali:

$$\frac{F}{k_B T N} = \ln \rho - 1 - \int f(\hat{\mathbf{u}}) \ln \left(4\pi f(\hat{\mathbf{u}})\right) d\Omega + \rho \int \beta_2 \left(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j\right) d\Omega_1 d\Omega_2$$

## A.2 Approssimazione gaussiana della distribuzione di Onsager: normalizzazione

Nel limite in cui il grado di ordine orientazionale è molto elevato, cioè se  $\alpha \to \infty$ , la distribuzione di Onsager può essere approssimata da un andamento gaussiano:

$$f_{\alpha}\left(\theta\right) = \begin{cases} \frac{\alpha}{4\pi} e^{-\alpha \frac{\theta^{2}}{2}} & 0 \le \theta \le \frac{\pi}{2} \\ \frac{\alpha}{4\pi} e^{-\alpha \frac{(\pi-\theta)^{2}}{2}} & \frac{\pi}{2} \le \theta \le \pi \end{cases}$$
(A.4)

dove $\theta$  è l'angolo formato dal versore di una particella con l'asse nematico.

Si vuole quindi verificare che nel limite considerato la normalizzazione sia corretta (pari a 1).

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} f(\theta) \sin \theta d\theta d\phi = 2\pi \int_{0}^{\pi} f(\theta) \sin \theta d\theta =$$
$$= 4\pi \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) \sin \theta d\theta = \alpha \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} e^{-\alpha \frac{\theta^{2}}{2}} \sin \theta d\theta \simeq$$
$$\simeq \alpha \int_{0}^{\infty} e^{-\alpha \frac{\theta^{2}}{2}} \sin \theta d\theta \simeq$$
$$\simeq \alpha \int_{0}^{\infty} e^{-\alpha \frac{\theta^{2}}{2}} \left(\theta - \frac{\theta^{3}}{6}\right) d\theta =$$
$$= 1 - \frac{3}{\alpha}$$

Alla terza riga il dominio è stato esteso ad infinito poiché l'integrando è un decadimento esponenziale, per il quale tale approssimazione è valida. Alla quarta riga si è usata un'espansione di Taylor di sin $\theta$ . Questo passaggio è giustificato dal fatto che, a causa della presenza dell'esponenziale, i valori di  $\theta$ per i quali si ha un contributo significativo alla somma sono quelli prossimi allo zero.

La funzione per grandi  $\alpha$  è ben normalizzata.

## A.3 Entropia di orientazione e secondo coefficiente del viriale in fase neamtica

Nell'espressione dell'energia libera di Helmotz suggerita da Onsager compaiono due parametri che dipendono dalla fase considerata:  $\sigma \in B$ . Essi rappresentano rispettivamente l'entropia associata alla distribuzione delle orientazioni e il secondo coefficiente del viriale riscalato rispetto al caso isotropo, che è quello più semplice.

Assumendo che per  $\alpha \to \infty$  la distribuzione di Onsager abbia la forma gaussiana (A.4) si vuole calcolare i parametri  $\sigma_n \in B_n$  dello stato nematico in funzione di  $\alpha$ .

Entropia orientazionale:

$$\sigma_n = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta) \ln(4\pi f(\theta)) \sin\theta d\theta d\phi = 2\pi \int_0^{\pi} f(\theta) \ln\left(\alpha e^{-\alpha \frac{\theta^2}{2}}\right) \sin\theta d\theta =$$
$$= \ln\alpha \left(2\pi \int_0^{\pi} f(\theta) \sin\theta d\theta\right) - \alpha\pi \int_0^{\pi} f(\theta) \theta^2 \sin\theta d\theta =$$

$$= \ln \alpha - \frac{1}{2}\alpha^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\alpha \frac{\theta^2}{2}} \theta^2 \sin \theta d\theta \simeq$$
$$\simeq \ln \alpha - \frac{1}{2}\alpha^2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha \frac{\theta^2}{2}} \theta^2 \sin \theta d\theta \simeq$$
$$\simeq \ln \alpha - \frac{1}{2}\alpha^2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha \frac{\theta^2}{2}} \theta^2 \left(\theta - \frac{\theta^3}{6}\right) d\theta =$$
$$= \ln \alpha - 1 + \frac{2}{3\alpha}$$

quindi per  $\alpha \gg 1$  si ha  $\sigma_n(\alpha) \simeq \ln \alpha - 1$ . Le approssimazioni utilizzate sono le stesse viste per la normalizzazione della distribuzione di Onsager nel caso gaussiano.

#### Coefficiente del viriale:

l'espressione del secondo coefficiente del viriale in fase nematica normalizzato rispetto al caso isotropo è la seguente:

$$B_n = \frac{4}{\pi} \int \left| \sin \gamma \left( \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2 \right) \right| f\left( \hat{\mathbf{u}}_1 \right) f\left( \hat{\mathbf{u}}_2 \right) d\Omega_1 d\Omega_2$$

dove f è la distribuzione di Onsager in approssimazione gaussiana e  $\gamma$  è l'angolo compreso tra i due versori  $\hat{\mathbf{u}}_1$  e  $\hat{\mathbf{u}}_2$ . Esplicitando le variabili di integrazione si ha:

$$B_n = \frac{4}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |\sin\gamma(\theta_1, \theta_2)| f(\theta_1) f(\theta_2) \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$
(A.5)

e il legame tra  $\gamma$ ,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  è dato dalla relazione:

$$\cos\gamma = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi_1. \tag{A.6}$$

Dato che le funzioni di Onsager sono dei decadimenti esponenziali, i valori del dominio di  $\theta_1 \in \theta_2$  che danno un contributo importante all'integrale sono anche qui quelli prossimi allo zero. Si può dunque focalizzare l'attenzione sui valori  $\theta_1, \theta_2 \ll 1$ . Da tale approssimazione ci si convince facilmente che il dominio di interesse di  $\gamma \in \gamma \ll 1$ . La (A.5) e la (A.6) diventano rispettivamente:

$$B_n \simeq \frac{4}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |\gamma(\theta_1, \theta_2)| f(\theta_1) f(\theta_2) \theta_1 \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$
$$\gamma^2 \simeq \theta_1^2 + \theta_2^2 - 2\theta_1 \theta_2 \cos \phi_1$$

che messe insieme danno:

$$B_n \simeq \frac{4}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 - 2\theta_1 \theta_2 \cos \phi_1} f(\theta_1) f(\theta_2) \theta_1 \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 = \\ = 8 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 - 2\theta_1 \theta_2 \cos \phi_1} f(\theta_1) f(\theta_2) \theta_1 \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1.$$

Per comodità si ponga  $g(\theta_1, \theta_2, \phi_1) \equiv \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 - 2\theta_1\theta_2 \cos \phi_1}$ . Si estenda quindi per le consuete ragioni il dominio di integrazione di  $\theta_1 \in \theta_2$  ad infinito. Esplicitando poi le funzioni di Onsager si arriva alla seguente espressione:

$$B_n \simeq \frac{\alpha^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty g\left(\theta_1, \theta_2, \phi_1\right) e^{-\alpha \frac{\theta_1^2 + \theta_2^2}{2}} \theta_1 \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1. \tag{A.7}$$

Ciò che serve della (A.7) è soltanto la dipendenza da  $\alpha$ . Oltre che nel fattore quadratico inziale, tale parametro compare anche nell'argomento dell'esponenziale che è sotto integrale. Il problema è proprio questo esponenziale. Per isolare  $\alpha$  si può eseguire un opportuno cambio di variabili. La forma delle nuove coordinate è suggerita dall'espressione  $\theta_1^2 + \theta_2^2$ . Il cambio di variabili è dunque dato da:

$$\begin{cases} \theta_1 = \xi \cos \beta \\ \theta_2 = \xi \sin \beta \end{cases}$$

dove  $\xi \in [0, \infty[$  e  $\beta \in [0, 2\pi[$ . In tal modo si ha:

$$B_n = \frac{\alpha^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \sqrt{\xi^2 - 2\xi^2 \cos\beta \sin\beta \cos\phi_1} e^{-\alpha \frac{\xi^2}{2}} \xi^3 \cos\beta \sin^2\beta d\beta d\xi d\phi_1 = \frac{\alpha^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2$$

$$= \frac{\alpha^2}{2\pi} \left( \int_0^\infty e^{-\alpha \frac{\xi^2}{2}} \xi^4 d\xi \right) \left( \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sqrt{1 - 2\cos\beta\sin\beta\cos\phi_1}\cos\beta\sin^2\beta d\beta d\phi_1 \right).$$

Il primo integrale è facilmente calcolabile:

$$\int_0^\infty e^{-\alpha\frac{\xi^2}{2}}\xi^4 d\xi = a\alpha^{-\frac{5}{2}}$$

dove a è una costante. In conclusione si ha:

$$B_n = A\alpha^{-\frac{1}{2}}$$

e con A si sono indicati tutti gli altri fattori numerici.

# Bibliografia

- J. Lydon, Chromonic liquid crystalline phases, Liquid Crystals 8, 1663 (2011).
- [2] T. Kuriabova, M. D. Betterton e M. A. Glaser, Linear aggregation and liquid-crystalline order: comparison of Monte Carlo simulation and analytic theory, J. Mater. Chem. 20, 10366 (2010).
- [3] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).
- [4] P. A. O'Brien, M. P. Allen, D. L. Cheung, M. Dennison e A. Masters, Elastic constants of hard thin platelets by Monte Carlo simulation and virial expansion, Phys. Rev. E 78, 051705 (2008).
- [5] P. A. O'Brien, M. P. Allen, D. L. Cheung, M. Dennison e A. Masters, Elastic constants of hard thick platelets by Monte Carlo simulation and virial expansion, Soft Matter 7, 153 (2011).
- [6] O. D. Lavrentovich et al., Elasticity of lyotropic chromonic liquid crystals probed by director reorientation in a magnetic field, Phys. Rev. Lett. 109, 037801 (2012).
- [7] L. Onsager, The effects of shape on the interaction of colloidal particles, Ann. N.Y. Acad. Sci. 51, 627 (1949).
- [8] W. W. Wood, Early history in computer simulations in statistical mechanics in Molecular dynamics simulation of statistical mechanical systems, Società Italiana di Fisica (eds. G. Ciccotti e W. G. Hoover) (1986)
- [9] T. Odijk, Theory of lyotropic polymer liquid crystals, Macromolecules 19, 2313 (1986).
- [10] M. Proietti, Teoria di Onsager dei cristalli liquidi (2014).
- [11] R. F. Kaiser e H. J. Raveché, Bifurcation in Onsager's model of the isotropic-nematic transition, Phys. Rev. A 17, 2067 (1978).

- [12] H. N. W. Lekkerkerker, P. Coulon, R. van der Haegen e R. Deblieck, On the isotropic liquid crystal phase separation in a solution of rodlike particles of different lengths, J. Chem. Phys. 80, 3427 (1984).
- [13] F. C. Frank, On the theory of liquid crystals, Discuss. Faraday Soc. 25, 19 (1958).
- [14] SUPP. INFO
- [15] T. K. Nguyen, Self-assembly driven formation of nematic liquid crystals: theory and simulation (2014).
- [16] D. Frenkel e B. Smit, Understanding molecular simulation, Academic Press (1996).
- [17] F. Chami e M. R. Wilson, Molecular order in a chromonic liquid crystal: a molecular simulation study of the anionic azo dye Sunset Yellow, J. Am. Chem. Soc. 132, 7794 (2010).
- [18] N. Ibarra-Avalos, A. Gil-Villegas e A. Martinez Richa, Excluded volume of hard cylinders of variable aspect ratio, Molecular Simulation 33, 505 (2007).
- [19] I. R. Mac Donald, J. P. Hansen, *Theory of simple liquids*, Academic Press (1990).
- [20] F. Sciortino, Dispense di fisica dei liquidi.
- [21] P. Gemunden e K. C. Daoulas, Fluctuation spectra in polymer nematics and Frank elastic constants: a coarse-grained modelling study, Soft Matter 11, 532 (2015).
- [22] M. P. Allen e D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Clarendon Press (1990).
- [23] H. S. Park, S. W. Kang, L. Tortora, Y. Nastishin, D. Finotello, S. Kumar e O. D. Lavrentovich, Self-assembly of lyotropic chromonic liquid crystal Sunset Yellow and effects of ionic additives, J. Phys. Chem. B 112, 16307 (2008).
- [24] M. P. Renshaw e I. J. Day, NMR characterization of the aggregation state of the azo dye Sunset Yellow in the isotropic phase, J. Phys. Chem. B 114, 10032 (2010).
- [25] A. A. Joshi, J. K. Whitmer, Orlando Guzman, N. Abbott e J. de Pablo, Measuring liquid crystal elastic constants with free energy perturbations, Soft Matter 10, 882 (2014).
- [26]

#### BIBLIOGRAFIA

[28]

<mark>[29]</mark>

<mark>[30]</mark>

[31]

<mark>[32]</mark>

<mark>[33]</mark>

<mark>[34]</mark>

135