

Università di Pisa

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e
Naturali

Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Anno Accademico 2011/2012

Tesi di Laurea Magistrale

Ordine locale e dinamica in fasi
polimeriche

Candidato
Bernini Sebastiano

Relatore
Prof. Leporini Dino

Indice

1	Introduzione	3
2	Fisica della transizione vetrosa	6
2.1	Transizione vetrosa	6
2.2	Dinamica di sistemi sottoraffreddati	9
2.3	Polimeri	12
2.4	Viscoelasticità	14
2.5	Cedevolezza	16
3	Simulazioni numeriche di sistemi polimerici	18
3.1	Modello polimerico	19
3.2	Grandezze fondamentali ed unità ridotte corrispondenti	21
3.3	Codice di simulazione	22
3.4	Algoritmi di integrazione delle equazioni del moto	24
3.4.1	Algoritmo di Verlet e Velocity Verlet	25
3.4.2	Metodo Respa	26
3.4.3	Linked list	26
3.5	Ensamble statistici ed implementazione	27
3.5.1	Ensamble NVT	27
3.5.2	Ensamble NVE	29
3.6	Protocollo di simulazione	29
3.7	Programma di analisi	30
3.8	Nuove funzioni di analisi	31
4	Strutture inerenti in fasi polimeriche	33
4.1	Aspetti generali	33
4.2	Calcolo delle strutture inerenti	37

5	Proprietà statiche di strutture reali ed inerenti	39
5.1	Funzione di distribuzione radiale di coppia	39
5.2	Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia	41
5.3	Parte inter-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia	48
5.4	Funzione di distribuzione radiale di coppia completa	53
5.5	Funzione di distribuzione dei legami	58
5.6	Fattore di struttura statico	66
5.7	Distribuzione radiale delle strutture tetraedriche	69
5.8	Parametri d'ordine orientazionale locale del sistema	71
5.9	Conclusioni	79
6	Proprietà dinamiche di strutture reali ed inerenti	80
6.1	Funzione intermedia di scattering incoerente	81
6.2	Spostamento quadratico medio	88
6.3	Funzione di correlazione dello stress	94
6.4	Funzione di Van Hove	104
6.5	Conclusioni	108
7	Conclusioni	109
A	Calcolo del modulo di shear tramite integrazione della $g(r)$	111
	Bibliografia	114

Capitolo 1

Introduzione

Generalmente se raffreddiamo un liquido è lecito aspettarsi che questo prima o poi solidifichi. Tuttavia se raffreddato opportunamente, esso può superare il limite della temperatura di cristallizzazione senza solidificare. Questo è possibile in quanto il liquido raggiunge un equilibrio metastabile e viene detto “liquido sottoraffredato”. In questi sistemi si possono registrare degli aumenti della viscosità particolarmente elevati abbassando ulteriormente la temperatura (bastano solamente 25-30 K per avere un incremento anche di 10 ordini di grandezza della viscosità). La temperatura alla quale il liquido raggiunge una viscosità di $10^{12} Pa \cdot s$ è detta temperatura di transizione vetrosa e solitamente viene indicata con T_g . La possibilità di formare un vetro si riscontra, seppur in maniera differente, in ogni liquido. Esistono invece dei sistemi, ad esempio i polimeri, i quali non sono in grado di raggiungere la forma cristallina, di conseguenza la fase vetrosa, è l’unica possibile a bassa temperatura. In questa tesi analizzeremo le principali caratteristiche statiche e dinamiche di un liquido polimerico. Per quanto riguarda le caratteristiche statiche, studieremo e caratterizzeremo in maniera dettagliata, il tipo di ordine a corto raggio presente nel sistema. I liquidi infatti, in condizioni di equilibrio, sono caratterizzati dalla mancanza di ordine a lungo raggio.

I sistemi sono stati studiati tramite simulazioni con la tecnica di dinamica molecolare (MD). Il modello considerato è un bulk di liquido polimerico nel quale i monomeri sono soggetti ad un potenziale Lennard-Jones più un opportuno potenziale elastico. Particolare interesse è stato dedicato al confronto tra la statica e la dinamica reale, e la statica e la dinamica considerando i soli stati, detti inerenti, di equilibrio meccanico del sistema. Questi stati sono caratterizzati dal fatto che la forza che agisce su ogni monomero è nulla,

in quanto viene sottratto ogni contributo vibrazionale intorno alla posizione di equilibrio. Questo tipo di analisi, in precedenza utilizzato solamente per liquidi atomici, è stato esteso per la prima volta ai liquidi molecolari ed ha permesso di individuare in modo estremamente chiaro, le tipologie di ordine a corto raggio presenti in essi. Per studiare l'ordine a corto raggio sono state prese in considerazione anche grandezze dinamiche.

Per capire meglio le proprietà dinamiche di un liquido polimerico, introduciamo il concetto di *gabbia*. In prossimità della temperatura di transizione vetrosa le molecole sono intrappolate in gabbie, formate dai loro primi vicini, all'interno delle quali i moti sono di natura prettamente vibrazionale con ampiezza quadratica media $\langle u^2 \rangle$. Questa grandezza è nota anche come “*fattore di Debye-Waller*”. Tale gabbia è comunque di natura transitoria in quanto, a causa dell'agitazione termica, la molecola confinata al suo interno può crearsi un varco e fuoriuscire. Tuttavia questi processi di riorganizzazione strutturale sono molto lenti e possono richiedere tempi, il cui valor medio, detto tempo di rilassamento strutturale τ_α , può raggiungere le centinaia di secondi. Al contrario i moti di vibrazione nella gabbia avvengono su scale temporali dell'ordine del picosecondo. In un liquido sottoraffreddato è quindi possibile distinguere tra una dinamica veloce (moti vibrazionali), e una dinamica lenta (rilassamento). L'idea che in un liquido esista un collegamento tra proprietà dinamiche a tempi lunghi e dinamica vibrazionale risale a meno di trent'anni fa. I primi lavori di analisi teorica di questa interessante possibilità sono stati svolti da Hall e Wolynes nel 1987 [2]. A conclusione di questi lavori venne formulata una legge del tipo:

$$\log \eta \propto \frac{1}{\langle u^2 \rangle} \quad (1.1)$$

Esistono invece altri lavori, come quelli di Grest, Cohen e Turnbull [1, 4], nei quali si espone l'idea che la riorganizzazione molecolare in uno stato disordinato dipende solamante dallo spazio che ogni molecola possiede per compiere i propri movimenti (teoria del volume libero). Infatti, raffreddando un sistema lo spazio a disposizione per muoversi diminuisce, di conseguenza si raggiunge uno stato in cui le particelle rimangono bloccate in una configurazione di non equilibrio, raggiungendo così il cosiddetto “arresto strutturale”, ovvero un aumento di numerosi ordini di grandezza della viscosità in prossimità di T_g . Un altro gruppo di studiosi invece considera la vetrificazione di un liquido come effetto precursore di una transizione di fase localizzata a temperature inferiori a T_g . Di questo approccio fanno parte ad esempio la teoria

ad entropia configurazionale sviluppata da Adam, Gibbs e DiMarzio[11, 12]. Nei loro articoli si introduce l'idea secondo cui l'arresto della dinamica lenta, pertinente alla modificazione strutturale dell'intero liquido, sia ostacolata dal rilevante costo entropico dovuto alla riorganizzazione molecolare. In questa visione l'arresto strutturale è conseguenza della diminuzione del numero di configurazioni accessibili al sistema al diminuire della temperatura. È quindi evidente che l'esistenza di una correlazione tra dinamica veloce e rilassamento strutturale rappresenta un tema di ricerca lungamente dibattuto in ambito scientifico. Abbiamo inoltre visto come siano stati sviluppati diversi modelli negli ultimi venti anni per legare moti vibrazionali e rilassamento strutturale. Parziali conferme a tale legame sono giunte da dati sperimentali e simulativi [3]. Recentemente è stata mostrata dal gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il presente lavoro di Tesi, l'esistenza di una legge di scaling universale tra dinamica lenta e veloce[5].

La tesi descrive gli aspetti introduttivi e non originali nei Capitoli **1,2,3** (limitatamente ai paragrafi **3.1-3.7**). I risultati originali sono contenuti nel Paragrafo **3.8** e nei Capitoli **5,6,7,Appendice A, Appendice B**.

Capitolo 2

Fisica della transizione vetrosa

In questo capitolo verranno introdotti i concetti fondamentali della fisica della transizione vetrosa, in particolare gli aspetti che caratterizzano la dinamica vibrazionale e di gabbia (tempi brevi) e la dinamica di rilassamento (tempi lunghi), evidenziando i legami che esistono tra queste due differenti scale temporali. Verranno inoltre illustrati gli aspetti fondamentali delle proprietà viscoelastiche dei polimeri.

2.1 Transizione vetrosa

Se un liquido viene raffreddato con le dovute precauzioni è possibile che questo raggiunga una temperatura inferiore alla temperatura di solidificazione senza cristallizzare. Il liquido infatti raggiunge un equilibrio metastabile che prende il nome di liquido sottoraffreddato. Sperimentalmente è stato osservato che se viene abbassata la temperatura di un liquido (in maniera tale da non farlo cristallizzare), la sua viscosità aumenta di diversi ordini di grandezza. Nel grafico di Angell[13], viene riportato l'andamento della viscosità in funzione della temperatura per alcuni sistemi liquidi [Figura 2.1]. Dal grafico è possibile notare come la temperatura di transizione vetrosa T_g sia definita come la temperatura alla quale la viscosità η raggiunge un valore di $10^{13} Poise$.

Adesso che è stata definita la temperatura di transizione vetrosa è bene definire l'altra grandezza fisica di nostro interesse: la viscosità. La viscosità

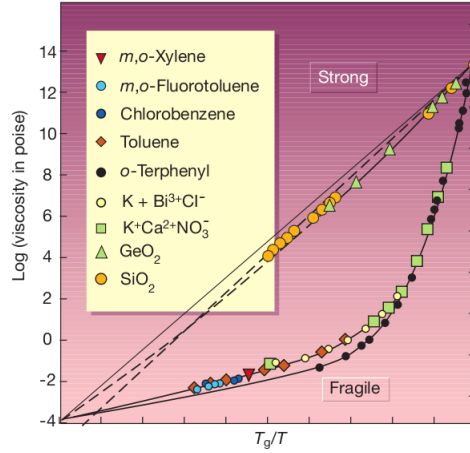


Figura 2.1: Grafico di Angell per una serie di diversi liquidi molecolari. Si noti come la diversa pendenza delle curve in $T = T_g$ possa aiutare a discriminare il comportamento Arrhenius dei liquidi che formano vetri forti come la silice e l'ossido di germanio (seguono la diagonale), dal comportamento non Arrhenius dei liquidi che formano vetri fragili (si incurvano). Angell definisce fragilità tale pendenza in prossimità di T_g . [31]

è una proprietà dei fluidi che indica la resistenza allo scorrimento. In particolare quando un liquido è posto tra due piatti paralleli di superficie A in moto con velocità relativa v l'uno rispetto all'altro, la forza F necessaria per sostenere il moto è data da

$$F = \eta v \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

dove d è la distanza tra i piatti. La viscosità dell'acqua a temperatura ambiente è $10^{-3} Pa \cdot s$, per il miele $10 Pa \cdot s$ mentre per la pece $\eta \sim 10^8 Pa \cdot s$. Un liquido in prossimità della transizione vetrosa registra un aumento della viscosità di diversi ordini di grandezza, assumendo un valore per il quale i metodi convenzionali di misura falliscono. Ad esempio l'o-terfenile (liquido organico) alla temperatura di fusione $T_m = 330 K$ ha una viscosità di $\eta = 10^{-3} Pa \cdot s$, mentre a $T = 240 K$ mostra una viscosità di $\eta = 10^{12} Pa \cdot s$, con una variazione di 14 ordini di grandezza in $90 K$. Per comprendere meglio quanto sia alto il valore della viscosità in prossimità della transizione vetrosa, supponiamo di voler stimare il tempo t necessario per svuotare un bicchiere contenente liquido in prossimità della transizione vetrosa: sostituendo $v \sim l/t$, $F \sim 10 N$ e $A/d \sim l \sim 0.1 m$ nella definizione di viscosità, si trova $t \sim 10^9 s$ (circa 30 anni).

Si giunge quindi ad uno stato che appare solido poichè la struttura globale del liquido rimane bloccata. Microscopicamente però il vetro, a differenza di un solido cristallino, conserva la struttura amorfa e non regolare dei liquidi. Per definire invece come si possa raggiungere lo stato vetroso è necessario introdurre un nuovo parametro che è la velocità di raffreddamento o *cooling rate*. Per una sostanza si definisce la velocità critica di raffreddamento $dT/dt|_c$ la velocità minima che permette di evitare la nucleazione, ossia la formazione di nuclei cristallini, in modo così da raggiungere lo stato sottoraffreddato. Le modalità con cui eseguire il raffreddamento possono essere comunque molto varie in natura. In alcuni casi, come per i composti metallici, si è costretti a effettuare un raffreddamento ai limiti delle possibilità tecniche, circa 10^{14} K/s. In altri composti invece, come nel caso dell'acqua, si può facilmente realizzare un vetro con una velocità di circa 10^7 K/s. Esistono infine altri composti, come i liquidi organici, per i quali lo stato sottoraffreddato si può raggiungere abbastanza agilmente, e sono detti *glass formers*. Tuttavia ci sono dei sistemi per i quali, a basse temperature, lo stato vetroso è l'unico possibile a causa dell'impossibilità effettiva di raggiungere uno stato cristallino perfetto. È il caso dei polimeri, che come vedremo più avanti, rivestiranno il ruolo di protagonisti nel presente lavoro di tesi. A conclusione di questo paragrafo verrà presentato il concetto di fragilità. Dal grafico di Angell si può apprezzare che ci sono dei liquidi (ad esempio SiO_2) che mostrano un comportamento di tipo Arrhenius, per il quale

$$\eta \propto \exp \left[\frac{\Delta E}{k_B T} \right] \quad (2.2)$$

che equivale ad una retta. Altri liquidi invece (polimeri e liquidi organici) mostrano un andamento maggiormente curvilineo. I composti appartenenti alla prima classe sono detti “*forti*”, mentre gli altri sono detti “*fragili*”. Definiamo quindi la fragilità come

$$m = \left. \frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T_g} \quad (2.3)$$

Ad un comportamento tipo Arrhenius corrisponde $m = 16$. Pochi glass formers hanno fragilità inferiore a 25; liquidi fragili hanno valori di m superiori a 50. In un liquido tipo Arrhenius la dinamica è riconducibile al superamento di barriere energetiche ΔE grazie a fluttuazioni termiche. Tale andamento risulta compatibile con una legge di Arrhenius in cui l'energia di

attivazione risulti dipendente dalla temperatura: al diminuire della temperatura l'energia di attivazione $\Delta E(T)$ cresce dal momento che non si hanno evidenze di comportamenti diversi. Per sistemi fragili invece, si registra un maggiore aumento della viscosità in prossimità della transizione vetrosa. Molto spesso andamenti non-Arrhenius sono fittati con la nota relazione *VFT* (*Vogel-Fulcher-Tamman*):

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{A}{T - T_0} \quad (2.4)$$

In questo modo tuttavia si introduce una divergenza della viscosità a T_0 , predizione non verificabile data l'impossibilità del sistema di raggiungere tale temperatura in condizioni di equilibrio.

2.2 Dinamica di sistemi sottoraffreddati

Se raffreddiamo opportunamente un liquido evitando la cristallizzazione, si giunge ad uno stato che appare solido poichè la struttura globale del liquido rimane bloccata. Microscopicamente ogni particella che compone il liquido sottoraffreddato non è più libera di diffondere liberamente ma risulta intrappolata dai vicini che la circondano. Indicheremo tali raggruppamenti con il termine *gabbia*. La sua natura è comunque di carattere transitorio in quanto, a causa dell'agitazione termica, la particella al suo interno può superare le barriere energetiche, oppure le stesse che la circondano possono creare un varco e spostarsi. Una schematizzazione di questa dinamica è mostrata in Figura [2.2] .

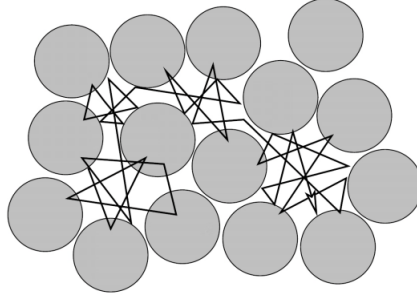


Figura 2.2: Rappresentazione di una possibile traiettoria per una particella all'interno di un liquido sottoraffreddato. Si individuano due tipi di movimento: quello di intrappolamento all'interno di una gabbia e quello successivo di fuga che porta la particella in nuovi siti.

L'aumento della viscosità al diminuire della temperatura, è legato ad una maggiore permanenza delle particelle all'interno della gabbia. Il tempo medio impiegato da una particella per sfuggire all'intorno dei suoi vicini (quindi dalla gabbia) è detto tempo di rilassamento τ_α . Per sistemi prossimi alla transizione vetrosa τ_α è dell'ordine dei picosecondi, diversamente per sistemi oltre la transizione vetrosa, τ_α può assumere anche valori di oltre mille secondi. Una grandezza fisica che ci può aiutare a capire la dinamica del liquido è lo *spostamento quadratico medio (MSD)* definito come:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle \quad (2.5)$$

La dipendenza dal tempo per lo spostamento quadratico medio di un liquido molecolare a differenti temperature si può apprezzare in Figura [2.3].

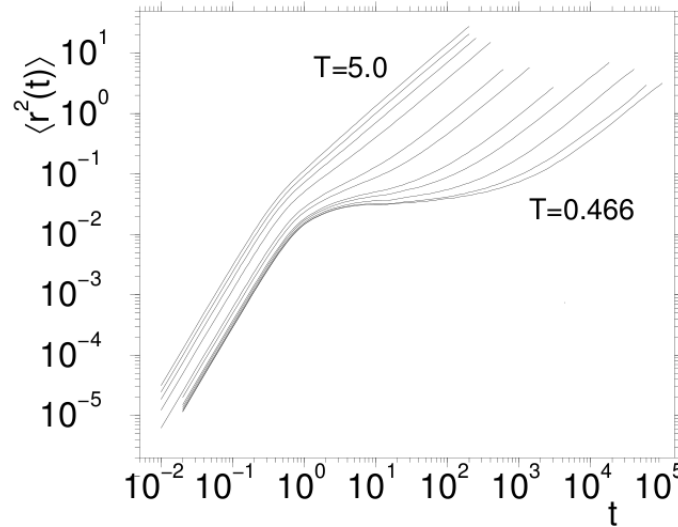


Figura 2.3: Spostamento quadratico medio di un sistema Lennard-Jones per differenti temperature. Le grandezze in ascissa ed ordinata sono espresse in unità ridotte (Par. 3.2). Riprodotto da [6].

Ad alte temperature (curve superiori), si può notare come il MSD a tempi brevi abbia una dipendenza quadratica dal tempo ($\langle r^2(t) \rangle \propto t^2$), è presente quindi un moto di tipo *balistico*. Per tempi più lunghi le particelle iniziano a collidere con i propri vicini ed il moto diventa *diffusivo* dove lo spostamento quadratico medio segue una dipendenza lineare dal tempo ($\langle r^2(t) \rangle \propto t$). A temperature più basse invece la situazione a tempi brevi e tempi lunghi è simile a quella delle alte temperature, dal momento che si osservano sia il regime balistico che il regime diffusivo. Per tempi intermedi tuttavia si osserva una caratteristica non presente ad alte temperature, un plateau in cui il MSD non cambia sensibilmente, il che denota il regime di *gabbia*. Diminuendo ulteriormente la temperatura la durata del confinamento delle particelle all'interno della gabbia diventa più lunga, di conseguenza aumenta la finestra temporale in cui si osserva il plateau. È possibile identificare l'ampiezza quadratica media per il moto di una particella in una gabbia $\langle u^2 \rangle$ con il valore che lo spostamento quadratico medio assume durante il plateau.

2.3 Polimeri

Un polimero è una macromolecola costituita dalla ripetizione di unità strutturali chiamate monomeri, legati tra loro da legami chimici covalenti. Polimeri che contengono un solo tipo di unità strutturale sono detti omopolimeri mentre polimeri costituiti dalla ripetizione di unità differenti sono detti copolimeri. La suddivisione di questi ultimi varia a seconda di come sono disposti i monomeri lungo la catena (copolimeri alternati, random, a blocchi ecc.). Un polimero viene detto reticolato se esistono almeno due cammini diversi che collegano due punti qualsiasi della sua molecola; in caso contrario viene detto lineare o ramificato, a seconda che sulla catena principale siano presenti o meno catene laterali. Il processo attraverso il quale viene fabbricato un polimero è detto polimerizzazione e può essere di varia natura a seconda delle caratteristiche desiderate e del monomero utilizzato (polimerizzazione radicalica, anionica, cationica ecc.). Qualunque sia la tecnica utilizzata, una volta terminata la polimerizzazione, le catene polimeriche ottenute non avranno mai tutte la stessa lunghezza. Nei polimeri infatti si parla infatti di grado di polimerizzazione \bar{N} che indica il numero medio di unità strutturali che compongono la catena polimerica. In Figura [2.4] si può apprezzare il polistirene), ottenuto per polimerizzazione dello stirene.

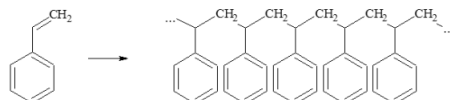


Figura 2.4: Rappresentazione della molecola di stirene (a sinistra) e del polimero da essa derivata, il polistirene (a destra).

La caratteristica principale dei polimeri è la connettività la quale ha importanti conseguenze sull'elasticità di tale classe di materiali. Se consideriamo una catena polimerica completamente distesa, questa configurazione può essere realizzata in un solo modo; diversamente, ad energia fissata, sono possibili moltissime strutture tutte diverse tra loro, dette conformazioni. Il numero di conformazioni accessibili al sistema è strettamente legato all'entropia. Il contributo entropico all'energia libera risulta quindi dominante

rispetto a quello energetico. Quindi, se stiriamo una catena polimerica, si origina una forza elastica, di natura entropica, che si oppone alla deformazione tendendo a riportare la catena in una configurazione più contratta e che può essere espressa come [14, 15]:

$$f = -\frac{3k_B T}{R_{ee}^2} \Delta R \quad (2.6)$$

dove R_{ee}^2 rappresenta la distanza *end-to-end*, ovvero la distanza quadratica media tra le due estremità di una catena polimerica. Conferma sperimentale dell'importanza dell'entropia nell'elasticità dei polimeri è l'effetto *Gough-Joule*: un elastomero sotto tensione tende a contrarsi se scaldato, come previsto dalla 2.6 in cui la costante elastica aumenta con la temperatura. Raffreddando un sistema (per esempio una soluzione od un fuso) polimerico allo stato fuso la probabilità di raggiungere uno stato vetroso amorfo è nettamente più alta rispetto a quella di raggiungere uno stato cristallino, che in alcuni casi risulta addirittura irraggiungibile. Le macromolecole infatti sono costituite da un numero enorme di unità, le quali si dovrebbero disporre in maniera ordinata per formare una struttura regolare come quella dei solidi cristallini. Sorgono però due problemi. Per prima cosa la catena stessa deve possedere una disposizione ordinata delle sue strutture costituenti: se questo non è verificato, come nel caso dei copolimeri statistici dove i monomeri hanno i gruppi funzionali disposti irregolarmente, la catena non è in grado di trovare una propria distribuzione ordinata e quindi la struttura cristallina risulta impossibile. L'altro problema consiste nella presenza di aggrovigliamenti (*entanglement*) tra le varie catene polimeriche, elevata per polimeri allo stato fuso, minore per polimeri in soluzione dove le molecole sono sufficientemente distanti le une dalle altre. A bassa temperatura, tuttavia, i moti molecolari sono talmente lenti da rendere lo scioglimento degli *entanglement* estremamente difficoltoso. Per i polimeri, piuttosto che uno stato cristallino perfetto, è possibile il raggiungimento di uno stato semicristallino, caratterizzato dalla contemporanea presenza di regioni cristalline e regioni amorphe, in cui la frazione cristallina dipende dal sistema e dalle condizioni di raffreddamento.

2.4 Viscoelasticità

Classificare i vetri (in particolare i polimeri) come materiali solidi o fluidi viscosi è molto difficoltoso in quanto le loro proprietà meccaniche dipendono molto dalle condizioni di test. Un polimero può mostrare tutte le caratteristiche di un solido vetroso o di una gomma elastica o di un fluido viscoso, a seconda della temperatura e della scala temporale della misura. Infatti per brevi deformazioni il sistema si comporta alla stregua di un solido manifestando una risposta elastica di tipo reversibile, diversamente per deformazioni che durano più a lungo la risposta diventa di tipo liquido, caratterizzata da flusso ed irreversibilità. Questo tipo di comportamento prende il nome di viscoelasticità. La prima trattazione di questa classe di materiali risale a Maxwell a cui si deve inoltre la relazione:

$$\tau = \frac{\eta}{G} \quad (2.7)$$

dove τ è il tempo di rilassamento di Maxwell, η la viscosità e G il modulo elastico. I polimeri sono usualmente descritti come materiali viscoelastici, un termine generico che enfatizza la loro posizione intermedia tra solidi elastici e liquidi viscosi. La viscoelasticità dei polimeri è senz'altro una delle proprietà con cui si manifesta palesemente la complessità di tali materiali. A basse temperature, o ad alte frequenze di misura, un polimero può essere vetroso, con modulo di Young di $10^9 - 10^{10} Pa$, e rompersi o fluire per deformazioni maggiori del 5%. Ad elevate temperature o basse frequenze, lo stesso polimero può essere gommoso con modulo elastico di $10^6 - 10^7 Pa$, potendo sopportare grosse estensioni (anche del 100%) senza tuttavia deformarsi in maniera permanente. A temperature ancora più elevate, si presentano deformazioni permanenti sotto carico, ed il polimero si comporta come un liquido molto viscoso. In un intervallo di frequenza o di temperature intermedi, il polimero non si comporta nè come gomma nè come vetro. Mostra un modulo intermedio, è viscoelastico e può dissipare un considerevole ammontare di energia alla deformazione. In genere vengono discussi due tipi particolari di materiali ideali: il solido elastico ed il liquido viscoso. Il solido elastico ha una forma ben definita ed è deformato dalle forze esterne ad una nuova forma di equilibrio. Alla rimozione della forza, esso ritorna esattamente alla forma originaria. Il solido immagazzina tutta l'energia che ottiene dal lavoro fatto dalle forze esterne durante la deformazione. Tale energia è poi disponibile per riportare il solido alla forma originaria una volta rimosse le forze

esterne. Un fluido viscoso, d'altra parte, non ha una forma definita e fluisce irreversibilmente sotto l'azione di forze esterne. È convenzione nelle analisi meccaniche usare, piuttosto che forza e deformazione, la pressione esercitata sul materiale (denominata *stress* e misurata in Pascal) e la deformazione percentuale (denominata *strain* ed adimensionale). Solitamente tali grandezze sono indicate con le lettere σ e ε rispettivamente. I solidi sono caratterizzati da una proporzionalità diretta tra stress e strain del tipo:

$$\sigma = G \cdot \varepsilon \quad (2.8)$$

La costante di proporzionalità G è detta modulo elastico (*shear modulus*). Nei liquidi invece, abbiamo che:

$$\sigma = \eta \frac{dV}{dy} \quad (2.9)$$

dove V è la velocità di deformazione, e y la direzione del gradiente di velocità. Per un gradiente di velocità nel piano xy si ha:

$$\sigma_{xy} = \eta \left(\frac{dV_x}{dy} + \frac{dV_y}{dx} \right) \quad (2.10)$$

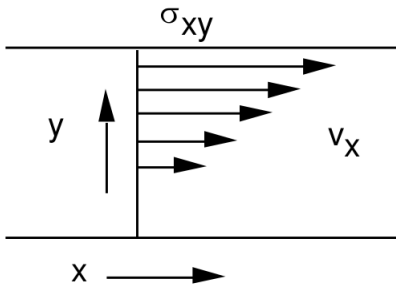


Figura 2.5: Il gradiente di velocità

Se indichiamo con u e v gli spostamenti nella direzione x e y rispettivamente,

$$\sigma_{xy} = \eta \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx} \right) \right] = \eta \frac{d}{dt} \varepsilon_{xy} = \eta \dot{\varepsilon} \quad (2.11)$$

Quindi la pressione di taglio è direttamente proporzionale alla velocità di variazione della deformazione nel tempo. Questa formulazione chiarisce

l'analogia tra la legge di Hooke per il solido elastico e la legge di Newton per il liquido viscoso. Nella prima, lo stress è collegato linearmente allo strain, nella seconda lo stress è linearmente collegato alla velocità di variazione dello strain (*strain rate*). Poichè i polimeri hanno un comportamento viscoelastico, il loro shear stress sarà descritto da una legge del tipo:

$$\sigma_{xy} = (\sigma_{xy})_E + (\sigma_{xy})_V = G\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (2.12)$$

I polimeri inoltre possono avere carattere amorfo o semi-cristallino. Nel primo caso abbiamo dei materiali fragili al di sotto della temperatura di transizione vetrosa e la loro struttura assomiglia ad una serie di filamenti tutti intrecciati tra loro. Nel secondo caso invece, avremo dei materiali plastici rigidi dove le catene riescono a disporsi in maniera regolare per tratti più o meno lunghi, dando così origine a delle regioni cristalline. Dalla Figura [2.6] si può notare il diverso comportamento di un materiale polimerico a seconda che questo sia fragile, gommoso, o cristallino.

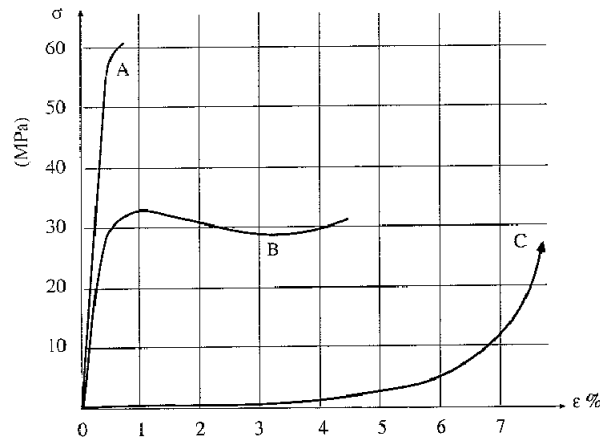


Figura 2.6: Variazione dello sforzo in funzione della deformazione per un materiale fragile (A), plastico (B) e gommoso (C).

2.5 Cedevolezza

Una grandezza di grande interesse negli esperimenti di viscoelasticità è la cedevolezza (*compliance*) indicata generalmente con la lettera J . Questa grandezza è solo funzione del tempo ed è definita come

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad (2.13)$$

La dipendenza dalla scala temporale di un esperimento di cedevolezza per un polimero amorfo idealizzato è visibile in Figura [2.7].

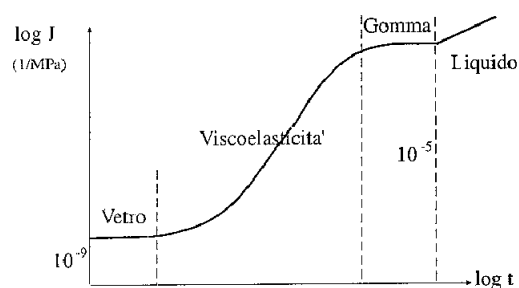


Figura 2.7: Andamento della cedevolezza in funzione del tempo.

Si può subito notare che a tempi brevi la compliance è quella di un solido vetroso, a tempi più lunghi è quella di un solido gommoso, mentre a tempi ancora più lunghi si comporta esattamente come un liquido viscoso. A tempi intermedi invece, la compliance assume valori intermedi ed è indipendente dal tempo.

Capitolo 3

Simulazioni numeriche di sistemi polimerici

Il lavoro di condotto nella presente tesi, si basa sulla tecnica della simulazione numerica con approccio Molecular Dynamics “MD”. Un sistema di N particelle, racchiuso in una cella di simulazione, è fatto evolvere integrando numericamente le equazioni del moto classiche tramite calcolatore (l'approssimazione classica risulta pienamente soddisfacente per sistemi allo stato liquido o solido). Le varie configurazioni (posizioni e velocità delle particelle) visitate vengono registrate, andando a costituire un “filmato” dell'evoluzione temporale del sistema. Le simulazioni MD riescono spesso a fornire un'ottima approssimazione del comportamento reale di un sistema. Quando si esegue un esperimento si procede innanzitutto preparando un campione del sistema da studiare. Questo viene poi osservato con uno strumento tramite il quale è misurata la proprietà di interesse per un certo intervallo temporale. In una simulazione MD si segue esattamente lo stesso approccio. Prima si prepara un campione: si sceglie un sistema modello e lo si lascia evolvere fino a quando le proprietà del sistema non variano più nel tempo, assicurando il raggiungimento dell'equilibrio. Terminata l'equilibratura si genera, tramite simulazione, un'evoluzione del sistema, sul quale vengono poi calcolate le proprietà di interesse. Nel presente capitolo sono quindi descritti il modello considerato e gli strumenti di calcolo utilizzati, introducendo, dove necessario, elementi generali sulla teoria delle simulazioni numeriche. Per una trattazione più completa rimandiamo a [7, 8].

3.1 Modello polimerico

Il sistema analizzato nel presente lavoro di Tesi consiste in un bulk di liquido polimerico. Le catene polimeriche sono rappresentate come “sfere” legate da “molle”. L’interazione tra particelle non legate, cioè di catene differenti o della stessa catena ma non consecutive, è di tipo Lennard-Jones (LJ) parametrico, esprimibile come:

$$U_{LJ}(r, p, q) = \frac{\varepsilon^*}{q - p} \left[p \left(\frac{\sigma^*}{r} \right)^q - q \left(\frac{\sigma^*}{r} \right)^p \right] \quad (3.1)$$

dove ε^* è la misura della profondità del minimo e σ^* è tale che la posizione di questo sia $\sigma^* \sqrt[6]{2}$. I parametri p e q , variabili all’interno del codice di simulazione, regolano rispettivamente la parte attrattiva e la parte repulsiva. La caratteristica di un potenziale del tipo LJ è quella di mantenere fissa sia la profondità che la posizione del minimo [Figura 3.1].

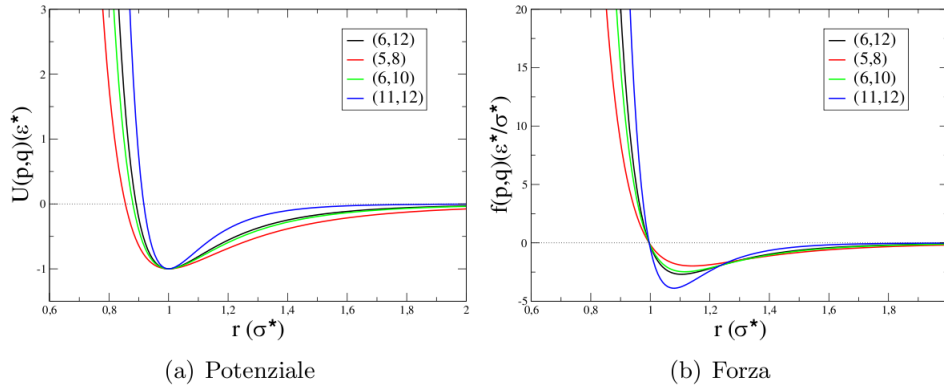


Figura 3.1: Grafico dell’andamento in funzione della distanza, in unità di σ^* , del potenziale (pannello *a*), in unità di ε^* , e della forza corrispondente (pannello *b*), in unità di $\frac{\varepsilon^*}{\sigma^*}$, per l’interazione Lennard-Jones parametrica per differenti valori della coppia (p, q) . La coppia $(6, 12)$ corrisponde al potenziale proposto originariamente da Lennard-Jones e da cui prende il nome. Si noti come la posizione e la profondità del minimo del potenziale rimanga invariata per i vari casi, esattamente come la posizione dello zero della forza.

La variazione dei parametri p e q non modifica la struttura del liquido ma influenza, tramite la variazione della forza di interazione tra particelle, la dinamica microscopica del sistema. Il legame chimico tra due elementi consecutivi in una catena polimerica invece, è simulato utilizzando, oltre ad un Lennard-Jones classico $(p, q) = (6, 12)$, da un potenziale puramente attrattivo *FENE* (*Finite Extensivity Non Elastic*), della forma:

$$U_{FENE} = -\frac{1}{2}kR^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

dove k rappresenta la costante elastica della molla, che il FENE descrive al primo ordine, ed R ne rappresenta la massima elongazione; i valori utilizzati nel codice di simulazione corrispondono a $R = 1.5\sigma^*$ e $k = 30\frac{\varepsilon^*}{\sigma^{*2}}$. L'unione del potenziale FENE e del Lennard-Jones classico produce una buca asimmetrica molto pronunciata [Fig 3.2].

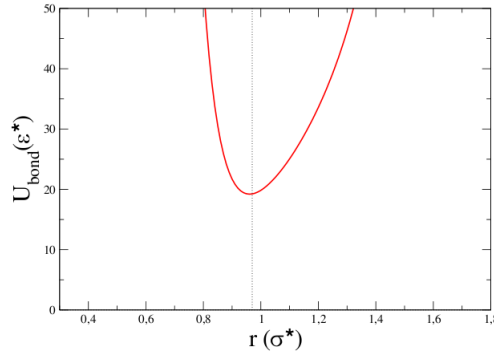


Figura 3.2: Plot dell'andamento in funzione della distanza, in unità di σ^* , del potenziale di legame, in unità di ε^* ottenuto dalla somma di un potenziale Lennard-Jones 6-12 e di un potenziale FENE. Il minimo del potenziale, corrispondente alla lunghezza media di legame, si registra per $r_{\text{bond}} = 0.97\sigma^*$.

Nel presente lavoro di tesi, sono stati analizzati anche stati con “*bond rigido*” ovvero stati in cui i monomeri sono soggetti solamente ad un potenziale U_{LJ} , vincolati a rimanere a distanza fissata dai monomeri più vicini della stessa catena. In pratica è come se nel bond rigido, il legame chimico venisse schematizzato da un’asta invece che da una molla.

Per tale modello, un particolare stato fisico del sistema risulta completamente definito indicando peso molecolare, densità, temperatura ed i parametri p e q del potenziale di interazione.

3.2 Grandezze fondamentali ed unità ridotte corrispondenti

Nelle simulazioni è spesso utile indicare esplicitamente i fattori di conversione tra unità ridotte, ossia in termini di opportune grandezze legate al sistema in esame, ed unità reali. Il motivo principale di questa consuetudine è, oltre alla praticità di calcolo, la possibilità di convertire i risultati di una singola simulazione su differenti sistemi reali dopo un'opportuna conversione. L'utilizzo di un potenziale U_{LJ} suggerisce di utilizzare come unità di lunghezza σ , come unità di energia ε e come unità di massa, la massa delle particelle. In Tabella [3.1] sono riportate le unità ridotte utilizzate per le fisiche fondamentali.

Grandezza	Unità Ridotta
Massa	m_p
Lunghezza	σ^*
Energia	ε^*
Temperatura	$T^* = \frac{\varepsilon^*}{k_B}$
Densità	$\rho^* = \frac{1}{\sigma^{*3}}$
Forza	$f^* = \frac{\varepsilon^*}{\sigma^*}$
Pressione	$P^* = \frac{\varepsilon^*}{\sigma^{*3}}$
Tempo	$t^* = \sqrt{\frac{m\sigma^{*2}}{\varepsilon}}$

Tabella 3.1: Unità ridotte delle grandezze fisiche fondamentali.

In Tabella [3.2] vengono mostrati i fattori di conversione in unità SI per il caso dell'Argon.

Unità Ridotte	Unità SI
$m^* = 1$	$m = 6.64 \cdot 10^{-25} Kg$
$r^* = 1$	$r = 3.87 \cdot 10^{-10} m$
$E^* = 1$	$E = 1.5 \cdot 10^{-21} J$
$T^* = 1$	$T = 1.09 \cdot 10^2 K$
$\rho^* = 1$	$\rho = 1.7 \cdot 10^{-32} m^{-3}$
$P^* = 1$	$P = 2.60 \cdot 10^{-53} Pa$
$t^* = 1$	$t = 8.14 \cdot 10^{-12} s$

Tabella 3.2: Conversione tra unità ridotte e unità SI per l'Argon.

Tutte le grandezze riportate in questa tesi sono da intendersi come espresse in unità ridotte.

3.3 Codice di simulazione

Il programma utilizzato per le simulazioni di dinamica molecolare, chiamato *nmpoly.c*, è stato scritto in linguaggio di programmazione C, dal Dott. Cristiano De Michele. Il programma riceve in ingresso un file di parametri ed un file di configurazione, binario o ASCII, in cui sono presenti tutte le informazioni (posizioni e velocità di tutte le molecole) relative allo stato di partenza del sistema che si vuole simulare. In assenza di un file di configurazione il programma permette di generare una configurazione iniziale in cui il centro di massa di ogni catena, costruita tramite un random-walk, viene posto in una struttura $\alpha - fcc$. L'output del programma è costituito dall'ultima configurazione raggiunta, utilizzabile successivamente come file di inizio per una nuova simulazione, e da un file di *log* che fornisce un rapporto sull'andamento della simulazioni, quali durata ed eventuali riavvii. Durante l'esecuzione del programma è possibile salvare su file distinti, ad una frequenza regolata dal file dei parametri, i valori della grandezze termodinamiche macroscopiche come energia, temperatura, pressione o volume, permettendo di monitorare il sistema durante l'evoluzione. Dal file di parametri è inoltre possibile modificare la frequenza di salvataggio delle configurazioni attraversate dal sistema. I salvataggi devono essere opportunamente calibrate in maniera da trovare il giusto equilibrio tra una descrizione sufficientemente precisa della dinamica del sistema ed un contenuto numero di accessi alla memoria del disco

fisso, operazione che rallenta enormemente l'esecuzione del programma. Le simulazioni di dinamica molecolare vengono generalmente eseguite su sistemi costituiti da un modesto numero di molecole ($10 \leq N \leq 10000$), non confrontabile con il numero di Avogadro. Questo è dovuto al fatto che salvare posizione e velocità di 10^{23} molecole richiederebbe uno spazio di memoria troppo elevato, oltre ad un'eccessiva durata di esecuzione del programma. Infatti il tempo impiegato per un doppio ciclo per il calcolo delle forze è, nel peggiore dei casi, proporzionale a N^2 (se si utilizza un cutoff per l'interazione, il tempo di calcolo scala come $N \cdot N_{cut}$ dove N_{cut} è il numero di atomi entro il raggio di cutoff). I sistemi vengono generalmente racchiusi all'interno di una "scatola di simulazione", riprodotta da un potenziale fortemente repulsivo. Un numero di particelle così ridotto non risulta soddisfacente per simulazioni di bulk a causa dell'elevata frazione di molecole che giacciono sulla superficie. Questo problema può essere superato con l'implementazione di condizioni periodiche al bordo. La cella di simulazione è replicata nello spazio a formare un reticolo infinito senza alcun bordo; se una molecola si muove nella scatola originale, allo stesso modo si muovono le immagini periodiche nelle celle vicine (Figura [3.3]).

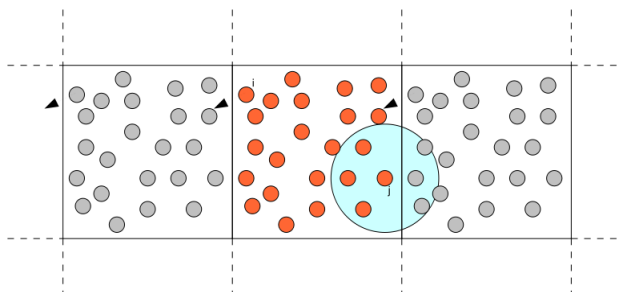


Figura 3.3: Rappresentazione schematica della tecnica delle condizioni periodiche al contorno per le simulazioni MD. La particella esce dalla scatola centrale ma in corrispondenza una sua immagine vi rientra garantendo la conservazione della densità. Si osservi inoltre che nel raggio di interazione della particella j rientrano, oltre a particelle reali, anche particelle immagine.

Quindi se una molecola abbandona la scatola centrale, una delle sue immagini vi entra dalla faccia opposta, garantendo la conservazione del numero di particelle nella scatola centrale ed in tutte le altre. L'utilizzo delle condizioni periodiche impone tuttavia una condizione su N , che non può assumere

valori troppo piccoli per i quali si avrebbero infatti interazioni tra una particella e le sue immagini, imponendo una simmetria non reale al sistema. L'utilizzo delle condizioni periodiche implica che nel calcolo delle interazioni di una data particella debbano essere considerate le immagini periodiche di distanza minima delle altre particelle (*minimum image convention*). Le componenti della distanza tra due particelle sono date da:

$$\tilde{r}_{ij}^{(k)} = r_{ij}^{(k)} - L \cdot \text{rint} \left[\frac{r_{ij}^{(k)}}{L} \right] \quad (3.3)$$

dove $r_{ij}^{(k)}$ è la distanza tra le due particelle reali, L è la lunghezza della scatola, e la funzione *rint* approssima un reale all'intero più vicino.

3.4 Algoritmi di integrazione delle equazioni del moto

Un generico algoritmo MD consiste nell'integrazione numerica dell'equazione differenziale del moto di Newton $\mathbf{f} = m\mathbf{a}$ per ogni singola particella del sistema. Essendo finita la precisione del calcolatore, siamo costretti ad accontentarci di una risoluzione finita. La traiettoria ottenuta numericamente risulta una approssimazione della traiettoria reale, la quale è destinata a divergere a tempi più o meno lunghi a causa dell'accumulo continuo di errori di calcolo. L'accuratezza dell'approssimazione è regolata dal passo di integrazione Δt : minore è il valore di Δt , maggiore sarà il tratto in cui la traiettoria approssimata si mantiene vicina alla traiettoria reale. È tuttavia necessario chiarire che, nell'ambito delle simulazioni MD, una conoscenza minuziosa della traiettoria non interessa. Piuttosto si è interessati ad un buon campionamento dello spazio delle fasi da cui poter trarre informazioni statistiche. Nel caso ad esempio, di una simulazione nell'ensemble microcanonico si richiede che le configurazioni visitate dal sistema possiedano tutte lo stesso volume e la stessa energia entro un errore percentuale universalmente accettato [7] di circa 10^{-4} . Nel nostro caso un valore di $\Delta t \sim 10^{-3}t^*$ assicura che tali condizioni siano rispettate sulla scala temporale di interesse, il tempo di rilassamento strutturale τ_α . Esistono numerosi metodi numerici che permettono l'integrazione delle equazioni del moto delle particelle al fine di ottenere l'evoluzione temporale del sistema; il programma `nmpoly.c` utilizza il metodo

Velocity Verlet (VVM). Inoltre, il codice di simulazione sfrutta alcune tecniche, come il metodo *RESPA* e la tecnica delle *linked lists*, per velocizzare il calcolo.

3.4.1 Algoritmo di Verlet e Velocity Verlet

Uno dei metodi più semplici e più utilizzati per integrare le equazioni del moto è il metodo di Verlet che richiede la conoscenza delle posizioni $\mathbf{r}(t)$ e delle forze $\mathbf{f}(t)$ al passo corrente e delle posizioni al passo precedente $\mathbf{r}(t-\Delta t)$. Il punto di partenza è uno sviluppo in serie delle coordinate:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t^2 + \dots \quad (3.4)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t^2 + \dots \quad (3.5)$$

se sommiamo le 2 equazioni otteniamo:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \simeq 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \Delta t^2 \quad (3.6)$$

La stima delle nuove posizioni contiene un errore dell'ordine Δt^4 . Si noti che l'algoritmo di Verlet non utilizza le velocità per il calcolo delle posizioni. Tuttavia la velocità può essere derivata dalla conoscenza della traiettoria:

$$\mathbf{v}(t) \simeq \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.7)$$

È possibile modificare l'algoritmo di Verlet in una forma che utilizza posizioni e velocità a tempi uguali. Questo metodo è chiamato *Velocity Verlet*, è utilizzato dal programma `nmpoly.c` e la sua forma è la seguente:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t \quad (3.8)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (3.9)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{f}(t + \Delta t)}{2m} \Delta t \quad (3.10)$$

Inizialmente viene calcolata la velocità $\mathbf{v}(t + \Delta t)$, che è utilizzata poi per determinare la posizione $\mathbf{r}(t + \Delta t)$. Infine dopo aver calcolato le forze per le nuove posizioni si completa l'avanzamento della velocità.

3.4.2 Metodo Respa

Il metodo RESPA, dovuto a Tuckerman [9, 10], consente un notevole risparmio in termini di tempo di calcolo. Si procede decomponendo il potenziale in una parte a corto range ed in una parte a lungo range: $\varphi(r) = \varphi_s(r) + \varphi_l(r)$. La parte a lungo range, $\varphi_l(r)$ è solitamente “morbida” e quindi la forza che produce, influenza la dinamica atomica in maniera lenta. Per questo motivo non sono richiesti passi di integrazione eccessivamente piccoli. Diversamente la parte a corto range $\varphi_s(r)$ che governa l'interazione a piccole distanze ha un elevato gradiente e produce quindi forze intense. In questo caso un passo di integrazione piccolo risulta necessario. Nel metodo *RESPA* si definisce una costante n_R intera, che fraziona il passo di integrazione: le forze dovute alla parte a lungo range vengono valutate con il consueto passo Δt mentre le forze della parte a corto range vengono valutate con cadenza $\Delta t/n_R$. Per gli istanti “interi” viene valutata la forza:

$$\mathbf{f}(t) = -\frac{\partial \varphi_l}{\partial \mathbf{r}}(t) - \frac{1}{n_R} \frac{\partial \varphi_s}{\partial \mathbf{r}}(t) \quad (3.11)$$

mentre per gli istanti “frazionari” si ha:

$$\mathbf{f}\left(t + k \frac{\Delta t}{n_R}\right) = -\frac{1}{n_R} \frac{\partial \varphi_s}{\partial \mathbf{r}}\left(t + k \frac{\Delta t}{n_R}\right) \quad k = 1, \dots, n_R - 1 \quad (3.12)$$

Questo metodo permette di velocizzare il calcolo, continuando tuttavia a trattare con la dovuta accuratezza la dinamica veloce del sistema.

3.4.3 Linked list

L'utilizzo delle linked list si basa sull'ipotesi che l'interazione con l'insieme di atomi lontani, vista dal singolo come un'interazione isotropa, sia sufficientemente debole da non contribuire in maniera sensibile alla forza; risulta quindi ragionevole calcolare l'interazione solo per gli atomi entro una certa distanza r_{cut} . La cella di simulazione di volume L^3 è quindi suddivisa in M^3 celle ognuna di volume $(L/M)^3$. Per ogni cella viene costruita una lista in cui sono raccolti tutti gli elementi della cella. L'interazione viene calcolata

considerando solamente gli atomi appartenenti alla medesima cella ed alle celle immediatamente vicine. Dal momento che la collocazione delle particelle nelle liste scala con N e che il numero di celle che deve essere considerato risulta indipendente dalle dimensioni del sistema, la complessità in tempo per il calcolo dell'interazione è ridotta da N^2 a N . Affinchè la procedura risulti realmente efficace le liste devono essere periodicamente aggiornate. Una stima della frequenza di aggiornamento può essere ricavata dalle velocità delle particelle, ovvero le liste vengono aggiornate quando la somma degli spostamenti massimi (ad ogni passo temporale viene selezionato lo spostamento massimo fra tutte le particelle) eccede di metà della dimensione della sottocella.

3.5 Ensemble statistici ed implementazione

Il programma di simulazione permette di seguire l'evoluzione del sistema in differenti ensemble statistici, tra i quali il canonico (NVT) ed il microcanonico (NVE). L'utilizzo di tali ensemble corrisponde a differenti fasi della simulazione: l'ensemble NVT viene solitamente impiegato per la fase di equilibratura mentre l'ensemble NVE è utilizzato per la fase di generazione vera e propria di dati. Per rendere possibile l'implementazione di questi ensemble statistici, il programma sfrutta tecniche che permettono di mantenere costanti il valore di grandezze quali la pressione, il volume e la temperatura. Di seguito verranno brevemente descritti alcuni tecnicismi del programma. Per una trattazione più completa di tali argomenti rimandiamo a [7].

3.5.1 Ensemble NVT

Per poter simulare l'ensemble NVT è necessario utilizzare una tecnica che permetta di mantenere costante, a meno di fluttuazioni, il valore della temperatura. A questo scopo, il programma di simulazione *nmpoly* sfrutta il metodo di Nosè, uno tra i più diffusi metodi in MD per il controllo della temperatura. Tale metodo si basa sull'aggiunta di un nuovo grado di libertà al nostro sistema, che rappresenta l'effetto di un bagno termico. Di conseguenza l'Hamiltoniana estesa assumerà la forma:

$$H_{NVT} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + U(\{Q_i\}) + \frac{\pi_s^2}{2Q_s} + gk_B T \ln s \quad (3.13)$$

dove P_i e Q_i sono i momenti coniugati delle N particelle che compongono il sistema, s rappresenta il nuovo grado di libertà con π_s il relativo momento coniugato, g il numero totale di gradi di libertà del sistema e Q l'inerzia termica del "pistone". Le equazioni del moto risultano:

$$\dot{Q}_i = \frac{P_i}{m_i} \quad (3.14)$$

$$\dot{P}_i = -\frac{1}{s} \left[\nabla_{Q_i} U(\{Q_i\}) + P_i \cdot \frac{\pi_s}{Q_s} \right] \quad (3.15)$$

$$\dot{s} = \frac{\pi_s}{Q_s} \quad (3.16)$$

$$\dot{\pi}_s = \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} - gk_B T \right) \quad (3.17)$$

dove $\xi = \pi_s/Q$ e $\eta = \ln s$. Si noti che la derivata dell'impulso non dipende unicamente dal gradiente del potenziale ma anche da un termine di frizione, il quale determina il controllo della temperatura. Infatti è possibile distinguere 2 casi:

- $\sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{m_i} > gk_B T$ (temperatura istantanea maggiore di T)
 ξ aumenta (derivata positiva) e tende a diventare positivo, di conseguenza il termine di frizione risulta dissipativo e i corpi vengono frenati.
- $\sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{m_i} < gk_B T$ (Temperatura istantanea minore di T)
 ξ diminuisce (derivata negativa) e tende a diventare negativo, di conseguenza il termine di frizione risulta inversamente dissipativo ed i corpi vengono frenati.

Il parametro che regola l'azione del termostato di Nosè è l'inerzia termica Q , assimilabile alla massa del pistone termico: questo parametro regola infatti il flusso di energia tra il sistema ed il bagno termico. Un piccolo valore di Q equivale a porre un pistone troppo leggero che a livello pratico non sortisce alcun effetto; viceversa valori troppo elevati di Q rendono difficile lo scambio di energia, rendendo necessario un lungo tempo di attesa prima del completo raggiungimento dell'equilibrio. Un valore ottimale risulta $Q \approx 103$ in unità ridotte.

3.5.2 Ensemble NVE

In questo ensemble statistico il sistema evolve sotto l'azione delle sue forze interne, senza alcuna interazione con l'ambiente esterno. Pertanto l'Hamiltoniana del sistema sarà:

$$H_{NVE} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + U(\{Q_i\}) \quad (3.18)$$

dove P_i e Q_i sono i momenti coniugati delle N particelle che compongono il sistema. Dall'Hamiltoniana è possibile ricavare le equazioni del moto:

$$\dot{Q}_i = \frac{\dot{P}_i}{m_i} \quad (3.19)$$

$$\dot{P}_i = -\nabla_{Q_i} U(\{Q_i\}) \quad (3.20)$$

Come possiamo vedere anche dalle formule, nell'ensemble NVE vengono interrotti tutti gli scambi energetici con il termostato, risultando così, il sistema più adatto per la fase di acquisizione dati.

3.6 Protocollo di simulazione

La generazione di configurazioni utili per l'analisi è fatta facendo evolvere il sistema nell'insieme microcanonico (NVE), in maniera da eliminare dipendenze della dinamica del sistema da gradi di libertà come quelli dei vari pistoncini. Poiché risulta impossibile una simulazione ex-novo di un ensemble NVE, la fase di produzione deve essere preceduta da altre fasi preliminari (basta pensare solamente al fatto che l'energia totale non è nota a priori). Inizialmente viene generata una configurazione iniziale, posizionando le catene su un reticolo *fcc* (face centered cubic) facendo attenzione ad evitare effetti di sovrapposizione delle catene. Successivamente il sistema viene fatto evolvere nell'ensemble NVT per raggiungere la densità desiderata entro un errore percentuale inferiore a 10^{-4} . A questo punto viene effettuata l'equilibratura in NVT la cui durata deve necessariamente eccedere il più lungo tempo di correlazione del sistema, nel nostro caso il tempo di correlazione end-to-end. Per ultima cosa viene fatta una breve evoluzione in NVT per dissipare effetti dovuti al passaggio tra ensemble statistici differenti. Infatti nel passaggio da NVT a NVE il sistema interrompe di colpo lo scambio di

energia con il termostato. Poichè la temperatura fluttua intorno al valore medio è possibile, ed è altamente probabile, che al momento del passaggio questa non sia esattamente quella di equilibrio. Tale differenza viene avvertita nel passaggio all'ensemble NVE come uno sbalzo di temperatura, creando problemi. Tramite questa breve simulazione viene selezionata una configurazione in cui la temperatura assume il valore desiderato, entro un errore percentuale inferiore a 10^{-4} , ed in cui le fluttuazioni della stessa sono le più piccole possibili. Tale configurazione costituisce il punto di partenza per la fase di simulazione vera e propria. Terminata la fase preliminare di generazione ed equilibratura, si dispone di un sistema in un determinato stato fisico, definito dal multipletto {Peso molecolare; Densità; Temperatura; parametri p,q del potenziale}, in equilibrio termodinamico e per il quale è possibile iniziare la fase di produzione dati tramite simulazione nell'ensemble NVE.

3.7 Programma di analisi

Il programma di analisi è stato scritto in linguaggio C dal Dott. Luca Larini. Il programma riceve in ingresso la cartella contenente i file di configurazione della simulazione ed un file di parametri; in uscita si hanno uno o più file di testo a seconda della grandezza di interesse. Per la lettura dei file di configurazione il programma richiama l'opportuna funzione (*reader*); il programma risulta compatibile con i file di configurazione provenienti da *nmpoly.c* e da altri programmi di simulazione. Il calcolo della grandezza di interesse è quindi ottenuto richiamando la relativa funzione. Per poter effettuare medie di ensemble di una quantità dinamica, il programma richiede la definizione di un opportuno tempo di correlazione t_{corr} , trascorso il quale si suppone che il sistema abbia perso completamente la memoria del proprio stato iniziale. Per questo tempo sono possibili alcune scelte legate a differenti grandezze fisiche. Definendo come \tilde{t} il tempo in cui la funzione di correlazione del vettore che unisce le due estremità di una catena polimerica assume il valore 0.1 ($C_{ec}(\tilde{t}) = 0.1$), si è scelto di definire il tempo di correlazione come $t_{corr} = 2.5\tilde{t}$. Non essendo noto a priori tale valore deve essere ricavato da un'analisi preliminare del sistema in oggetto. All'interno del programma di analisi erano già presenti alcune funzioni come la funzione di distribuzione radiale di coppia, la funzione di correlazione end-to-end, la funzione intermedia di scattering incoerente e lo spostamento quadratico medio.

3.8 Nuove funzioni di analisi

Il programma di analisi è organizzato in maniera modulare: il calcolo di una particolare grandezza avviene richiamando un'opportuna funzione, il cui codice risulta ben individuabile all'interno del corpo del programma principale. Questa organizzazione del programma permette un continuo sviluppo del codice in quanto è possibile l'aggiunta sia di funzioni di calcolo che di funzioni di lettura. Nel presente lavoro di tesi infatti, non sono state eseguite solamente analisi di grandezze già presenti all'interno del programma, ma sono state anche scritte nuove routine. La parte originale della tesi comprende (dove non è esplicitamente espresso, le analisi sono state effettuate su stati a bond rigido):

- Scrittura del codice della parte *intra-catena* della funzione di distribuzione radiale di coppia (Appendice).
- Analisi della parte *intra-catena* della funzione di distribuzione radiale di coppia di stati reali ed inerenti (Paragrafo 5.2).
- Scrittura del codice della parte *inter-catena* della funzione di distribuzione radiale di coppia (Appendice).
- Analisi della parte *inter-catena* della funzione di distribuzione radiale di coppia di stati reali ed inerenti (Paragrafo 5.3).
- Analisi della funzione di distribuzione radiale di coppia su stati reali ed inerenti (Paragrafo 5.4).
- Scrittura del codice della funzione di distribuzione dei legami (Appendice).
- Analisi della funzione di distribuzione dei legami di stati reali ed inerenti (Paragrafo 5.5).
- Analisi del fattore di struttura statico di stati reali ed inerenti (Paragrafo 5.6).
- Scrittura del codice della distribuzione radiale delle strutture tetraedriche (Appendice).
- Analisi della distribuzione radiale delle strutture tetraedriche di stati inerenti (Paragrafo 5.7).

- Scrittura del codice per il calcolo dei parametri d'ordine orientazionale del sistema (Appendice).
- Analisi dei parametri d'ordine orientazionale di stati inerenti (Paragrafo 5.8).
- Analisi della funzione intermedia di scattering incoerente su stati reali ed inerenti, sia con bond rigido che con bond Fene (Paragrafo 6.1).
- Analisi dello spostamento quadratico medio su stati reali ed inerenti con bond rigido (Paragrafo 6.2).
- Analisi della funzione di correlazione dello stress su stati reali ed inerenti, sia con bond rigido che con bond Fene (Paragrafo 6.3).
- Analisi della funzione di Van Hove su stati reali ed inerenti.

Capitolo 4

Strutture inerenti in fasi polimeriche

4.1 Aspetti generali

In un reticolo cristallino, gli atomi oscillano attorno alla loro posizione di equilibrio, e l'ampiezza di tali oscillazioni cresce con l'aumento della temperatura. Se togliamo il moto vibrazionale, il sistema assume una struttura ben ordinata, detta inerente, con tutti gli atomi fermi nelle loro posizioni di equilibrio. (Figura [4.1]). Fisicamente è come considerare un cristallo a temperatura 0.

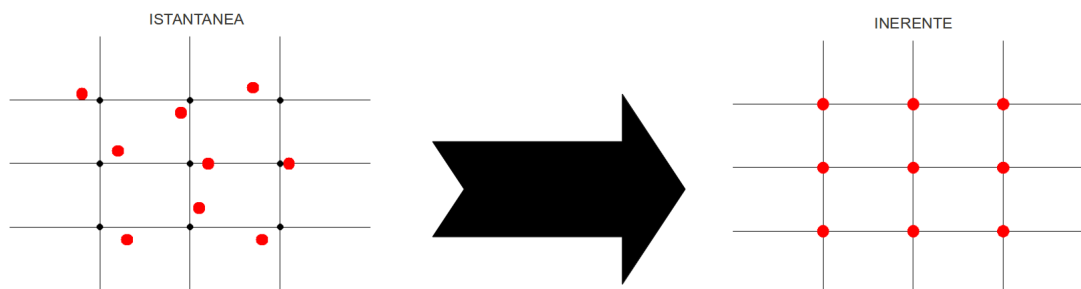


Figura 4.1: Confronto tra configurazione istantanea e configurazione inerente nel caso di un cristallo. I punti neri sono situati sulle posizioni di minimo, mentre i punti rossi rappresentano gli atomi del cristallo.

In una configurazione inerente, tutti gli atomi del cristallo si trovano nel punto di minimo del potenziale, cioè sono in una situazione di equilibrio meccanico, rendendo possibile una migliore caratterizzazione statica del sistema.

Consideriamo adesso un cristallo con passo reticolare a ed un sistema disordinato entrambi unidimensionali. L'energia potenziale $U_C(x)$ del cristallo è caratterizzata da un unico minimo in $x = a$, mentre nel caso del sistema disordinato, l'energia potenziale $U_D(x)$ ha un andamento più complesso e presenta vari punti di minimo (Figura [4.2])

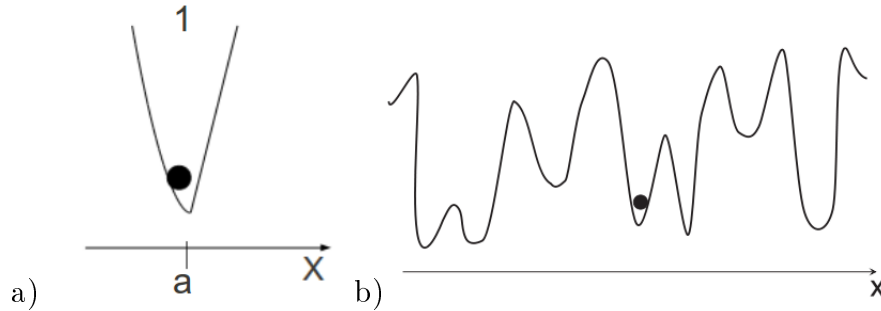


Figura 4.2: Confronta tra l'energia potenziale unidimensionale per un cristallo (pannello a) e per un sistema disordinato (pannello b).

Nel caso bi-dimensionale $U_D(x, y)$ (Figura[4.3]) e tri-dimensionale $U_D(x, y, z)$ l'energia potenziale di un sistema disordinato ha un andamento ancora più complesso, caratterizzato da regioni dello spazio equipotenziali, numerosi punti di minimo relativo e punti sella.

Il potenziale $U(\mathbf{r}_{ij})$ da noi utilizzato è un potenziale che dipende dal vettore \mathbf{r}_{ij} che unisce due particelle i e j . Se il sistema in esame è composto da N particelle, la cui posizione è individuata da 3 coordinate spaziali, allora il potenziale complessivo sarà una funzione in $3N$ variabili. Nel 1969 Goldstein affermò che era possibile spiegare alcune proprietà di un liquido sottoraffreddato attraverso il suo paesaggio di energia potenziale, chiamato anche PEL (*potential energy landscape*) [23]. Formalmente quindi, il PEL di un sistema di N particelle è dato dalla rappresentazione spaziale della funzione di energia potenziale $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ e, una volta fissato il volume, questa rappresentazione è indipendente dalla temperatura. Se il sistema si trova a temperature molto basse, allora le sue componenti (nel nostro caso i monomeri) si trovano nei pressi di un minimo locale; l'insieme di tutti

questi minimi di potenziale costituisce le strutture inerenti “IS” del PEL. Le posizioni di minimo relativo, sono separate da barriere proporzionali a $k_B T$ e si trovano all’interno di regioni spaziali chiamate bacini i quali, a loro volta, sono separati da barriere rappresentate dai punti sella del PEL.

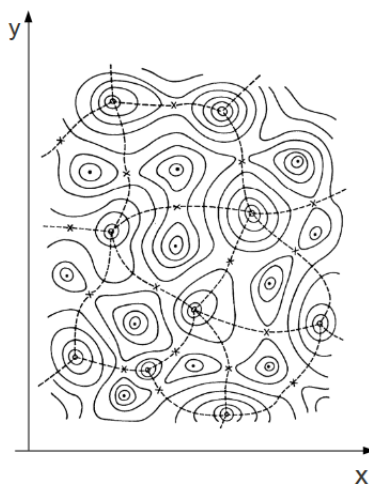


Figura 4.3: Energia potenziale bidimensionale per un sistema disordinato. Da notare le curve di livello (curve continue), i punti sella (curve tratteggiate) che definiscono le regioni spaziali dei bacini all’interno dei quali troviamo i punti di minimo relativo (punti neri).

L’energia potenziale di un sistema quindi, può essere vista come una sovrapposizione tra le relative IS e qualche vibrazione supplementare di energia. Negli anni '80 Stillinger e Weber utilizzarono questa idea per determinare le proprietà dei sistemi sottoraffreddati tramite simulazioni di dinamica molecolare [24]. La mappatura del PEL venne fatta tramite calcolatore (Figura [4.4]).

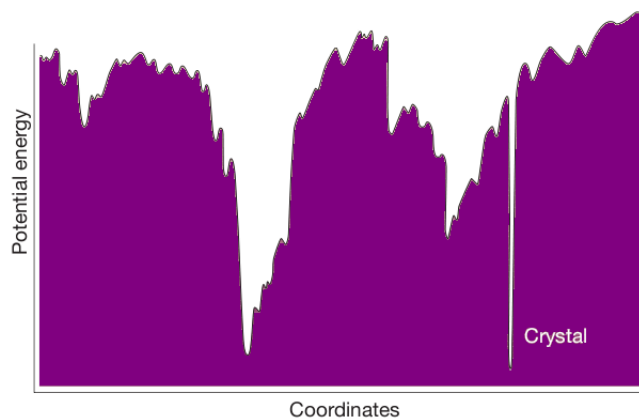


Figura 4.4: Profilo del PEL di un sistema disordinato lungo una coordinata generalizzata. Possiamo notare come la struttura cristallina si trovi nel minimo assoluto del potenziale [31].

L'utilizzo delle strutture inerenti ha permesso anche una caratterizzazione della dinamica del sistema. La dinamica inerente è caratterizzata da una serie di salti nei minimi relativi del potenziale (Figura [4.5]), mentre la traiettoria reale è caratterizzata da un processo continuo.

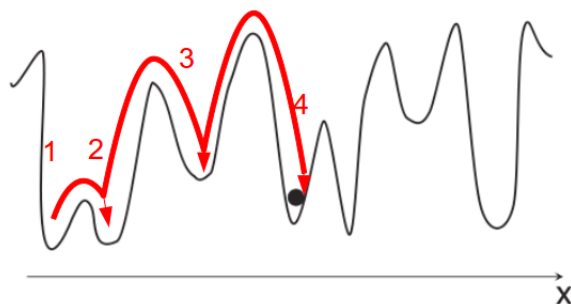


Figura 4.5: Schematizzazione della dinamica inerente. I numeri indicano il numero di salti, e quindi il numero di minimi del potenziale esplorati dalla particella.

In Figura [4.6] viene mostrata la differenza tra la traiettoria reale e quella inerente per una particella. Si può notare come su scale temporali relativamente lunghe, le due dinamiche siano indistinguibili tra loro, infatti vedremo che nella funzione intermedia di scattering incoerente, il decadimento caratteristico del rilassamento non dipende dal tipo di dinamica presa in considerazione. Nel resto della tesi, le funzioni calcolate sulle strutture inerenti saranno caratterizzate da un “IS” come apice della funzione:

$$f(x) \implies \text{reali} \quad (4.1)$$

$$f^{IS}(x) \implies \text{inerenti} \quad (4.2)$$

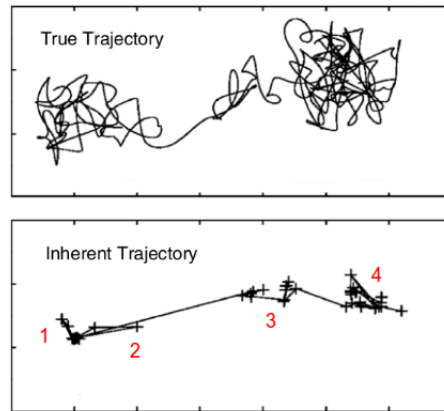


Figura 4.6: Confronto tra la traiettoria reale e quella inerente di una particella [25]. I numeri in rosso si riferiscono ai minimi esplorati dalla particella in Figura [4.5]

4.2 Calcolo delle strutture inerenti

Per ricavare le posizioni dei minimi del potenziale, è stata utilizzata una routine scritta da terzi [44]. Il codice, chiamato *ISconverter.c*, utilizza il metodo del gradiente coniugato (Figura [4.7]) per la ricerca dei minimi di funzione a più variabili. In questo paragrafo daremo solamente una spiegazione superficiale, per una migliore trattazione rimandiamo a [44].

Supponiamo di sviluppare una funzione $f(\mathbf{x})$ al secondo ordine e sia \mathbf{P} un generico punto scelto come origine di un sistema di coordinate. Avremo che

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{P}) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j \quad (4.3)$$

Adesso la scriviamo nella forma:

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{b} + c \quad (4.4)$$

dove A , b , c ed x sono definiti come:

$$c \equiv f(\mathbf{P}) \quad (\mathbf{b} \equiv -\nabla f_P) \quad [\mathbf{A}]_{ij} \equiv \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{P}} \quad (4.5)$$

La routine calcola la posizione del minimo derivando la funzione $f(\mathbf{x})$, allo step i -esimo lungo una direzione \mathbf{h}_i tale che

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{g}_i + \gamma_{i-1} \mathbf{h}_{i-1} \quad (4.6)$$

dove

$$\mathbf{g}_i = \mathbf{g}_{i-1} - \lambda_{i-1} \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_{i-1} \quad (4.7)$$

$$\lambda_i = \frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}{\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i} \quad (4.8)$$

$$\gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i} \quad (4.9)$$

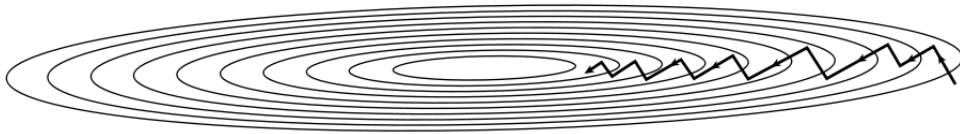


Figura 4.7: Schematizzazione della ricerca del minimo con il metodo del gradiente coniugato. Le frecce nere indicano le direzioni \mathbf{h}_i lungo le quali viene minimizzata la funzione.

Capitolo 5

Proprietà statiche di strutture reali ed inerenti

5.1 Funzione di distribuzione radiale di coppia

La funzione di distribuzione radiale di coppia riveste un ruolo centrale nello studio dei liquidi sottoraffreddati. La funzione di distribuzione radiale di coppia, solitamente indicata *con* $g(r)$, è definita come:

$$g(r) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_i \sum_{i \neq j} \langle \delta(|\mathbf{r}_{ij}| - r) \rangle \quad (5.1)$$

Da un punto di vista fisico, la quantità $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ indica il numero medio di particelle che si trovano ad una distanza compresa tra r ed $r + dr$ da un atomo centrale di riferimento. In Figura [5.1] possiamo notare il collegamento tra la disposizione delle particelle (colorate in rosso) attorno ad una centrale (colorata in nero), e la funzione di distribuzione radiale di coppia. Le linee tratteggiate verdi indicano i gusci (o shell) dei primi e dei secondi vicini, posti a distanza r dalla particella centrale, corrispondenti al primo ed al secondo picco della $g(r)$.

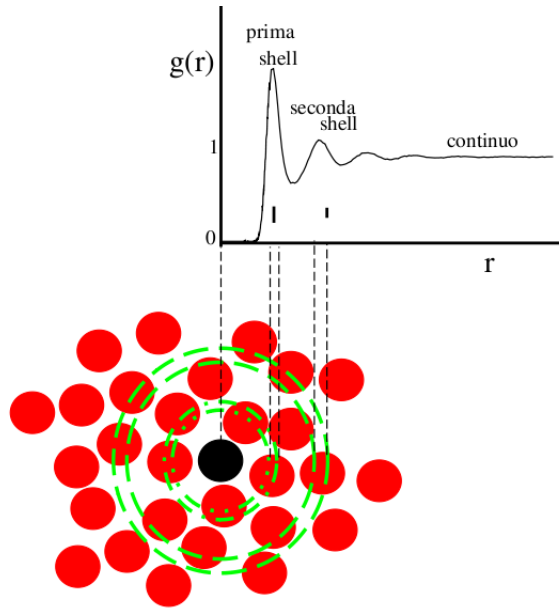


Figura 5.1: Collegamento tra i picchi della $g(r)$ e la disposizione delle particelle attorno ad una centrale. I picchi si trovano ad un r pari alla distanza tra una particella centrale (nera) ed i suoi primi e secondi vicini (particelle rosse interne alle circonferenze verdi).

La funzione di distribuzione radiale di coppia è misurabile sperimentalmente tramite scattering di neutroni [16] e, per grandi valori di r , $g(r) \rightarrow 1$ in quanto a grandi distanze si perde l'ordine locale ed il sistema appare continuo.

La $g(r)$ di un liquido polimerico è la somma di 2 contributi: i monomeri appartenenti alla stessa catena ($g_B(r)$), ed i monomeri appartenenti a catene diverse ($g_N(r)$). La somma delle due funzioni dà la $g(r)$ complessiva.

$$g(r) = g_B(r) + g_N(r) \quad (5.2)$$

5.2 Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

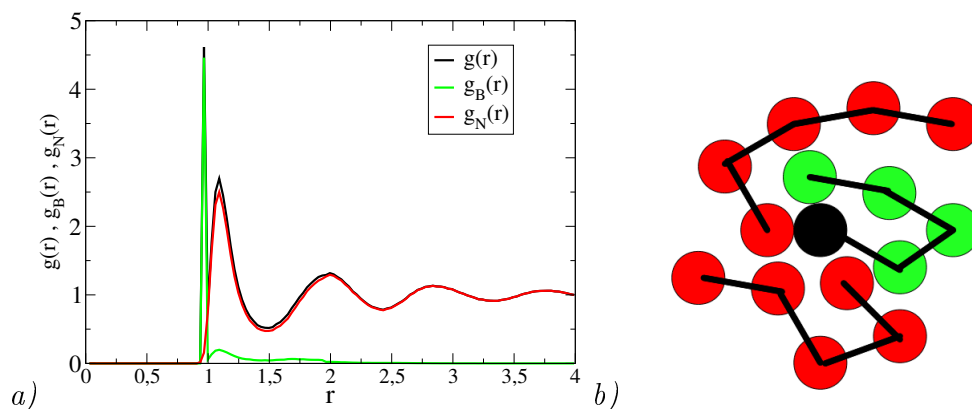


Figura 5.2: Pannello *a*: Contributo della $g_B(r)$ (verde) e della $g_N(r)$ (rossa) nella $g(r)$ complessiva (nera). Pannello *b*: collegamento tra le disposizioni spaziali dei monomeri della stessa catena (verdi) e di catene diverse (rossi) e le relative funzioni di distribuzione radiale di coppia.

5.2 Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

Il calcolo della parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia $g_B(r)$, è stato eseguito con un codice scritto in linguaggio c, chiamato *FactStrut.h* inserito all'interno del programma di analisi. Il calcolo può essere riassunto in 4 step:

- Viene scelto un monomero di una catena
- Vengono calcolate le distanze tra esso ed i monomeri della stessa catena
- Il calcolo viene ripetuto per tutti i monomeri di tutte le catene
- I risultati vengono mediati

Questa funzione è stata studiata su 7 stati di trimeri aventi densità $\rho = 0.984$ alle temperature di: $T=0.32$, $T=0.33$, $T=0.34$, $T=0.35$, $T=0.36$, $T=0.4$, $T=0.5$. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura [5.3].

5.2 Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

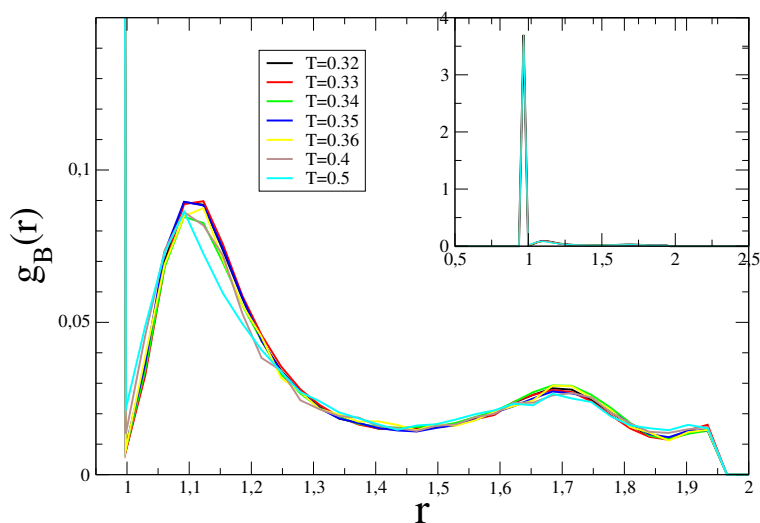


Figura 5.3: $g_B(r)$ per 7 stati di trimeri a densità $\rho = 0.984$. Nell'inserto in alto è mostrata l'intera funzione.

Nell'inserto in alto a destra, notiamo il picco a $r \approx 0.97$ della $g_B(r)$, il quale corrisponde alla distanza di legame tra due monomeri. Per $1 < r < 2$ osserviamo 3 picchi per $r \approx 1.12$, $r \approx 1.69$, ed $r \approx 1.93$. Se analizziamo la parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia delle strutture inerenti degli stessi stati di Figura [5.3], notiamo che i picchi risultano più stretti, e quindi i loro massimi più alti (Figura [5.4]): togliendo il contributo vibrazionale infatti, la struttura appare più ordinata. Le differenze si possono apprezzare in Figura [5.5] in cui sono riportati solamente gli stati a $T=0.32$ e $T=0.5$.

5.2 Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

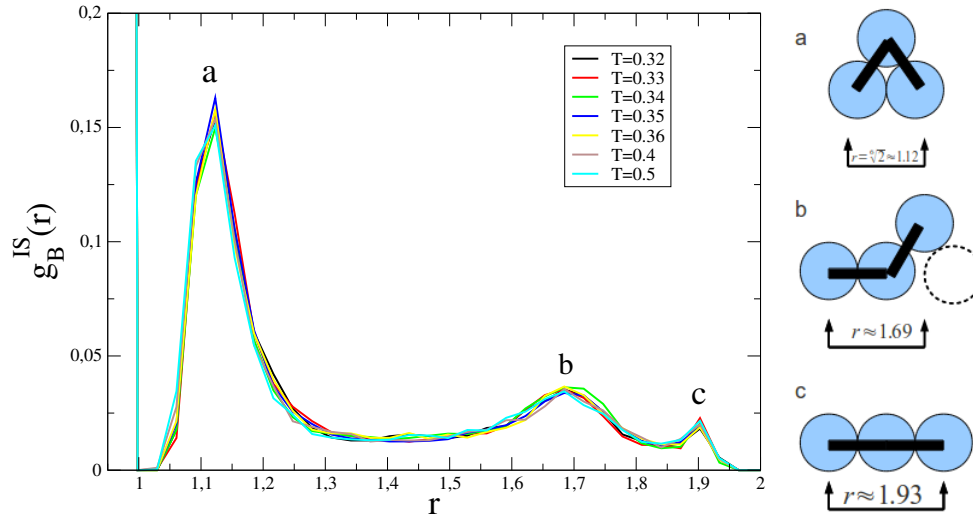


Figura 5.4: Collegamento tra i 3 picchi a,b e c della $g_B(r)$ calcolata sulle strutture inerenti degli stati di Figura [5.3] e le disposizioni corrispondenti dei monomeri.

Il picco a della Figura [5.4] si trova ad $r = \sqrt[6]{2} \approx 1.12$, ovvero ad una distanza di minimo potenziale (il potenziale LJ da noi utilizzato ha un minimo proprio in $r = \sqrt[6]{2}$). Questo picco corrisponde ad una disposizione in cui i monomeri terminali vengono a contatto tra loro formando una figura ripiegata su se stessa.

Il picco ad $r \approx 1.69$ (picco b della Figura [5.4]), è relativo alla distanza tra i monomeri terminali quando uno dei due si trova “sopra” ad un monomero di un'altra catena. Questa configurazione spaziale sarà discussa meglio nel Paragrafo 5.5.

Il picco c della Figura [5.4] lo troviamo ad $r \approx 1.93$, e corrisponde alla struttura lineare del trimero.

Vale la pena notare come il picco intorno ad $r \approx 1.12$ sia più alto rispetto agli altri picchi, di conseguenza possiamo affermare che in un liquido polimerico, le catene tendono principalmente a ripiegarsi su loro stesse invece di assumere una forma lineare.

5.2 Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

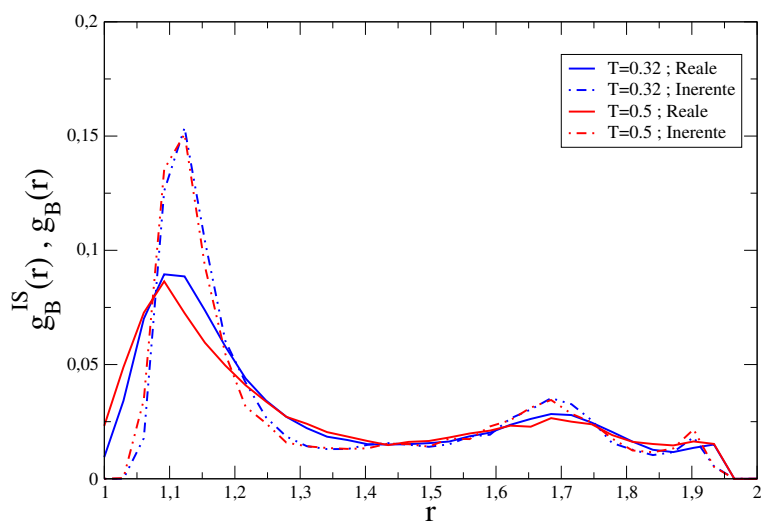


Figura 5.5: Confronto tra la $g_B(r)$ reale di 2 stati a densità $\rho = 0.984$ e la $g_B^{IS}(r)$ calcolata sulle strutture inerenti degli stessi stati.

Dopo un'analisi di questo tipo, viene spontaneo chiedersi se tutte le caratteristiche sopra citate, siano una proprietà intrinseca dei trimeri, oppure se il concetto di “ordine locale” può essere esteso anche a catene polimeriche con peso molecolare più alto. Infatti sono stati analizzati altri stati con tetrameri ($M=4$), pentameri ($M=5$), esameri ($M=6$), ottameri ($M=8$) e decameri ($M=10$) tendendo costante la densità. I risultati sono riportati in Figura [5.6]

5.2 Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

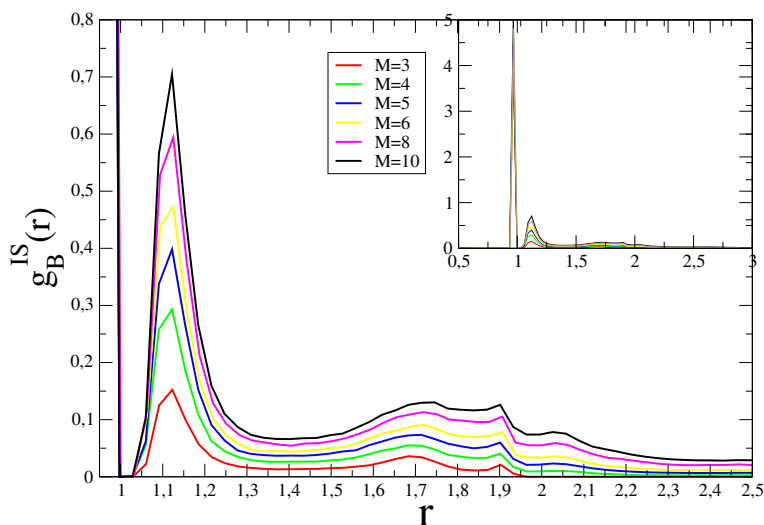


Figura 5.6: $g_B^{IS}(r)$ delle strutture inerenti degli stati a densità $\rho = 0.984$ per vari pesi molecolari. Nell'inserto in alto è riportata l'intera funzione.

Risulta evidente come i 3 picchi mostrati in precedenza nel caso dei trimeri si ripresentino nuovamente anche per pesi molecolari (M) più alti. Questo risultato è un'evidenza del fatto che la frazione di monomeri appartenenti alla stessa catena polimerica, nella prima e seconda sfera di coordinazione aumenta con M , causando così un aumento in intensità dei picchi della parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia. Analizzando stati di notiamo che si presenta un'altro picco ad $r \approx 2.05$ che corrisponde alla distanza tra due monomeri non consecutivi, intervallati da un'altro monomero legato ad uno dei due (distanza tra il monomero 1 ed il monomero 7 nella Figura [5.7]). Una possibile conformazione di decamero è mostrato in Figura [5.7].

5.2 Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di copp46

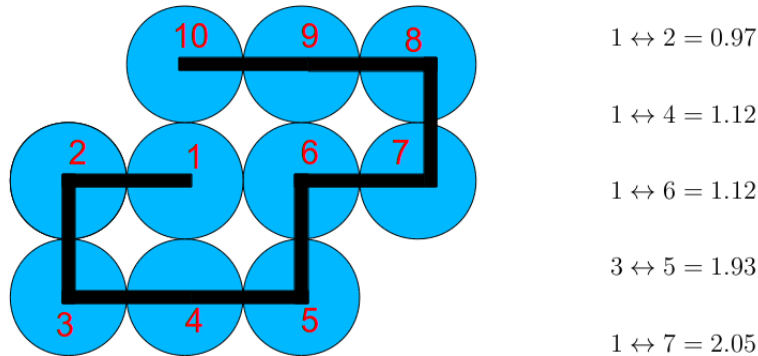


Figura 5.7: Schematizzazione di una possibile conformazione di un decamero. I monomeri sono etichettati con un numero in rosso, mentre le aste nere uniscono 2 monomeri bond. A destra sono indicate le distanze, in unità ridotte, tra alcuni monomeri del decamero. Da notare come in un decamero ci siano molti monomeri che contribuiscono al picco di $r \approx 1.12$

Tuttavia non è detto che due monomeri vicini non consecutivi, si trovino per forza a distanza $r = \sqrt[6]{2}$. Infatti è possibile che a suddetta distanza non ci sia lo spazio necessario per permettere al monomero di posizionarsi a distanza di equilibrio. Per capire meglio sono state analizzate le strutture inerenti di altri stati ($M=3,4,5,6,8,10$) a densità $\rho = 1.086$. Stavolta, la densità è più alta, quindi i monomeri si trovano maggiormente schiacciati tra loro; è lecito aspettarsi che i picchi della $g_B^{IS}(r)$ cadano ad r leggermente più bassi rispetto a quelli degli stati a densità più bassa. I risultati si possono apprezzare in Figura [5.8].

5.2 Parte intra-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

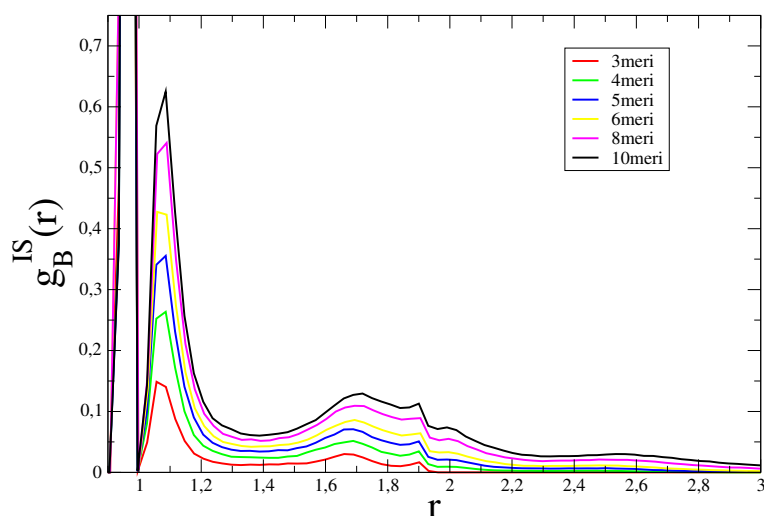


Figura 5.8: $g_B^{IS}(r)$ calcolata su strutture inerenti di stati a densità $\rho = 1.086$ per diversi pesi molecolari.

Per una densità pari a 1.086 troviamo il primo picco della $g_B^{IS}(r)$ ad $r \approx 1.07$, da confrontare con $r \approx 1.12$ nel caso degli stati densità 0.984; i monomeri infatti, non hanno lo spazio necessario per posizionarsi a distanza di equilibrio Lennard-Jones pertanto i punti di minimo locale delle strutture inerenti si troveranno ad r inferiori. In Figura [5.9] sono mostrate le diverse $g_B^{IS}(r)$ per stati di trimeri e decameri alle due diverse densità; da apprezzare come il primo picco stavolta si trovi spostato ad r inferiori.

5.3 Parte inter-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

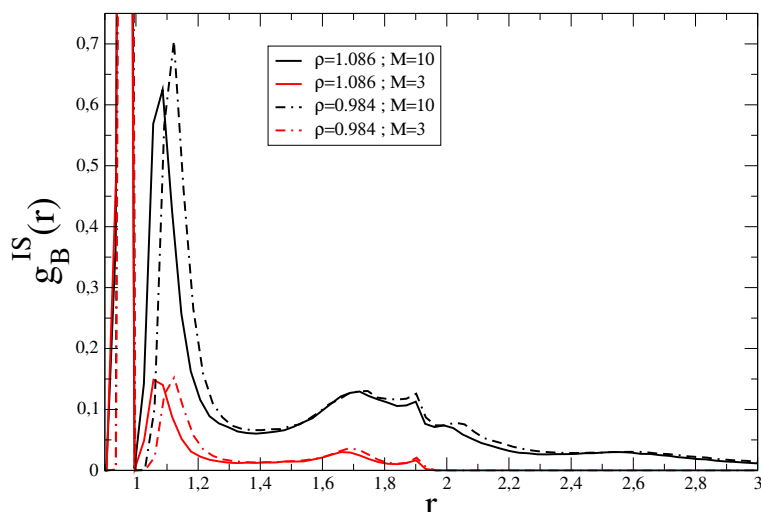


Figura 5.9: Confronto tra $g_B(r)$ di trimeri e decameri a densità $\rho = 1.086$ (linee continue), e $\rho = 0.984$ (linee tratteggiate).

5.3 Parte inter-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

Il calcolo della parte inter-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia $g_N(r)$, è stato eseguito con un codice scritto in linguaggio c, chiamato *FactStrut.h* inserito all'interno del programma di analisi. Il calcolo della parte inter-catena della $g(r)$ può essere riassunto in 4 step:

- Viene scelto un monomero di una catena
- Vengono calcolate le distanze tra esso e tutti gli altri monomeri appartenenti a catene diverse
- Il calcolo viene ripetuto per tutti i monomeri di tutte le catene
- I risultati vengono mediati

Anche questa funzione, come la precedente, è stata studiata su 7 stati di trimeri aventi densità $\rho = 0.984$ alle temperature di: $T=0.32$, $T=0.33$, $T=0.34$, $T=0.35$, $T=0.36$, $T=0.4$, $T=0.5$. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura [5.10].

5.3 Parte inter-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

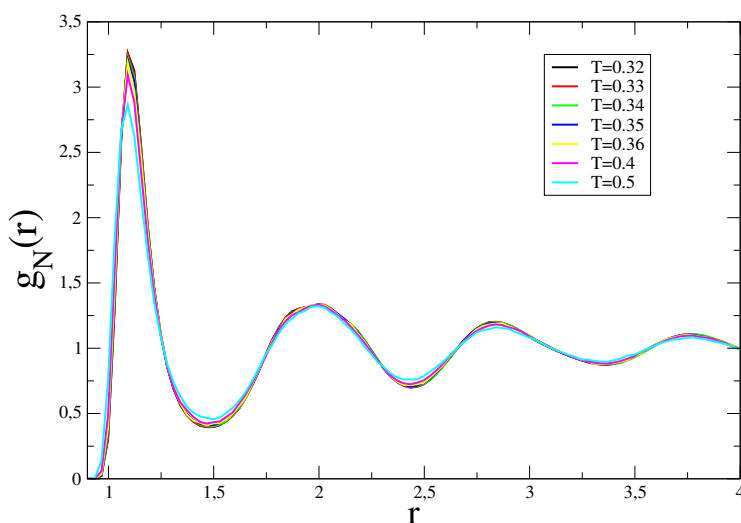


Figura 5.10: $g_N(r)$ reali di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature.

Notiamo che il picco a $r \approx 0.97$, corrispondente alla distanza di legame, non è più presente (infatti non consideriamo più i monomeri legati tra loro). Stavolta il primo picco cade direttamente a $r \approx \sqrt[6]{2}$, cioè nella buca del minimo del potenziale Lennard-Jones. Dalla Figura [5.10] si vede una leggera dipendenza dalla temperatura: per temperature più alte, abbiamo un maggiore disordine che causa un allargamento dei picchi, e quindi, i loro massimi si abbassano. Da notare anche come i minimi tra un picco ed un altro siano più alti per temperature maggiori. Studiando le strutture inerenti degli stati di Figura [5.10] osserviamo che nella regione della secondo guscio sorgono delle strutture prima assenti: indizio di un ordine locale (Figura [5.11]).

5.3 Parte inter-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

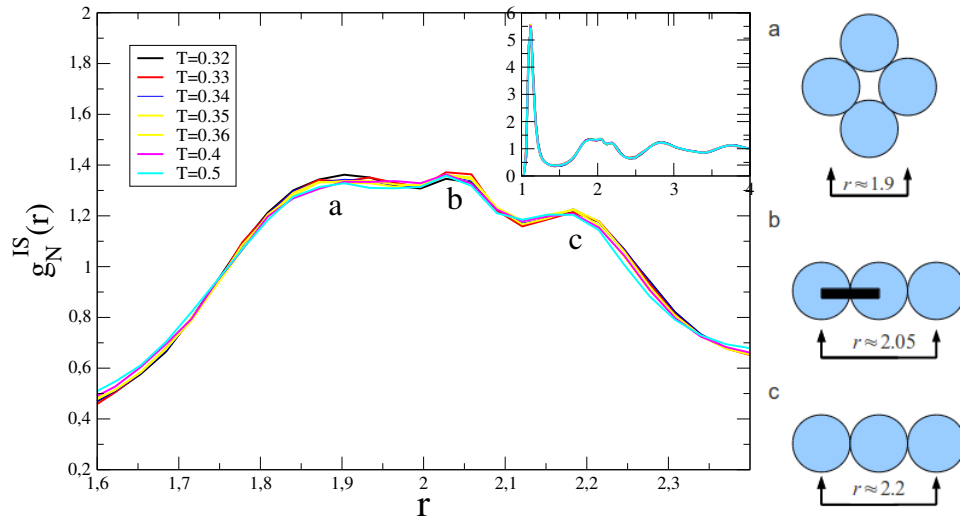


Figura 5.11: Collegamento tra i picchi a,b e c del secondo guscio della $g_N^{IS}(r)$, ottenuta dalle analisi delle strutture inerenti di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per varie temperature, e le relative strutture. Nell'inserto in alto è mostrata l'intera funzione.

Negli ultimi 30 anni sono state effettuate varie misure su stati inerenti, tra cui possiamo citare i lavori di Rahman nel 1975 [17], oppure quelli di Doye e Wales nel 1996 [18]. Nei lavori appena citati, è stata studiata la funzione di distribuzione radiale di coppia su sistemi atomici, notando uno “split” nel secondo picco della $g(r)$, dovuto a 2 diversi posizionamenti degli atomi nel secondo guscio. Dalla Figura [5.11] notiamo invece che nella regione del secondo guscio, abbiamo 3 picchi il che è una caratteristica dei liquidi polimerici. I valori dei picchi a e c della Figura [5.11], trovati rispettivamente ad $r \approx 1.9$ ed $r \approx 2.2$, sono gli stessi trovati sperimentalmente negli studi di liquidi atomici, i quali corrispondono rispettivamente a 2 monomeri separati da altri monomeri sovrapposti (picco a), e a 2 monomeri divisi da un altro monomero di un'altra catena (picco c). In un liquido polimerico invece, abbiamo anche il picco centrale (picco b), il quale è dovuto a 2 monomeri legati, più un monomero di un'altra catena polimerica. Il contributo del picco b della Figura [5.11] è caratteristico dei polimeri.

Successivamente è stata eseguita l'analisi anche su pesi molecolari più alti, come nel caso della $g_B(r)$. In particolare sono stati analizzati, oltre ad i trimeri, anche i tetrameri, pentameri, esameri, ottameri e decameri a densità $\rho = 0.984$. L'andamento della $g_N^{IS}(r)$ al variare del peso molecolare è

5.3 Parte inter-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

mostrato in Figura [5.12]. Notiamo che tutti i pesi molecolari hanno il picco centrale nella regione del secondo guscio ben definito. I picchi estremi invece, mostrano un calo di intensità all'aumentare del peso molecolare. Questo risultato mostra come i trimeri si dispongono in strutture maggiormente ordinate rispetto agli altri polimeri. Aumentare il peso molecolare equivale ad aumentare il numero di monomeri legati tra loro: in un decamero infatti l'80% dei monomeri hanno 2 legami, mentre nei trimeri sono il 33%. Questo comporta una maggiore difficoltà nell'ordinarsi in strutture ordinate, con conseguente abbassamento dei picchi del secondo guscio della $g_N^{IS}(r)$.

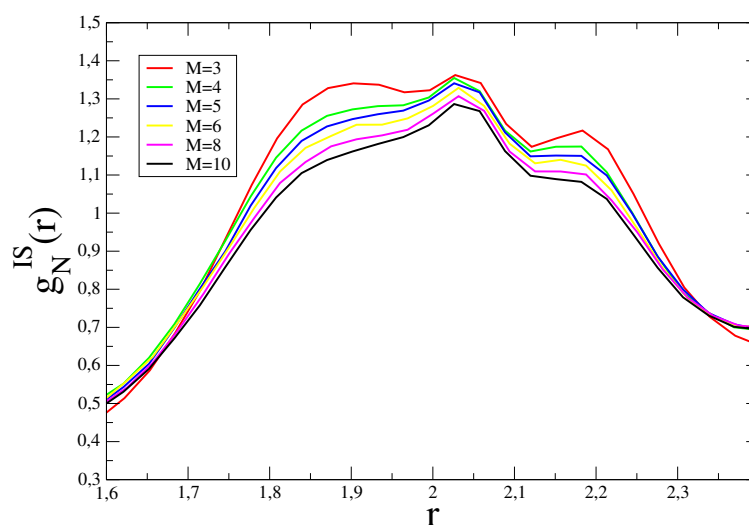


Figura 5.12: $g_N^{IS}(r)$ calcolata per vari pesi molecolari su strutture inerenti di stati a densità $\rho = 0.984$.

Per completezza è stata studiata la $g_N^{IS}(r)$ su vari pesi molecolari ($M=3,4,5,6,8,10$) a densità $\rho = 1.086$ (Figura [5.13]).

5.3 Parte inter-catena della funzione di distribuzione radiale di coppia

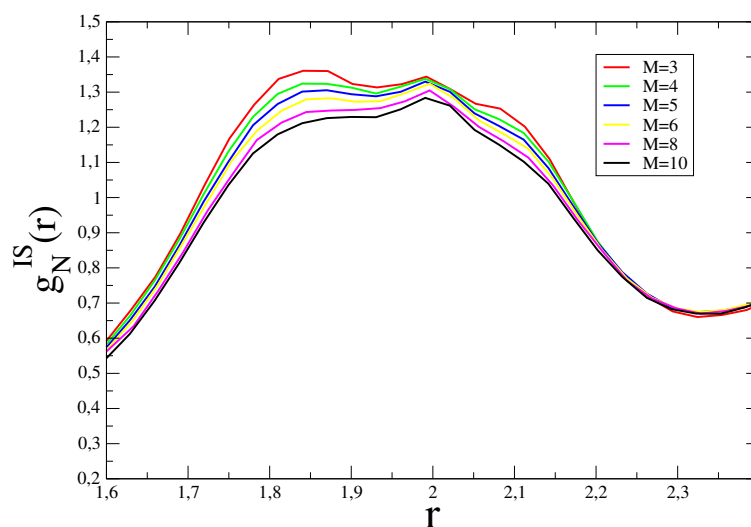


Figura 5.13: $g_N^{IS}(r)$ calcolata per vari pesi molecolari su strutture inerenti di stati a densità $\rho = 1.086$.

Per confronto in Figura [5.14] è mostrata la $g_N^{IS}(r)$ per trimeri e decameri a densità $\rho = 0.984$ e $\rho = 1.086$. Di nuovo è possibile apprezzare come, a densità più alta, i picchi siano presenti ad r minori: le catene polimeriche infatti sono maggiormente pressate tra loro e di conseguenza, si riduce lo spazio disponibile per la posizione di equilibrio e la situazione è meno risolta.

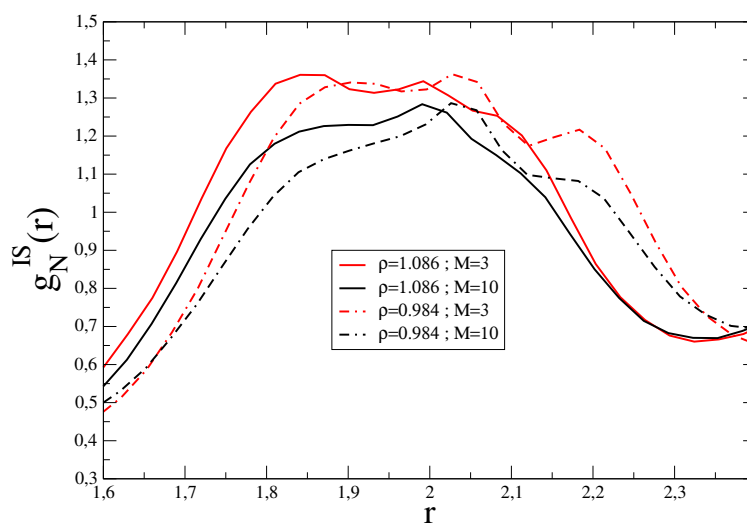


Figura 5.14: Confronto tra $g_N^{IS}(r)$ di trimeri e decameri a densità $\rho = 1.086$ (linee continue), e $\rho = 0.984$ (linee tratteggiate).

5.4 Funzione di distribuzione radiale di coppia completa

Se eseguiamo la somma tra la $g_B(r)$ e la $g_N(r)$ otteniamo la funzione di distribuzione radiale completa $g(r)$ (vedi equazione 5.2), mostrata in Figura [5.15]. In Figura [5.16] è mostrata la $g(r)$ per le strutture inerenti degli stessi stati.

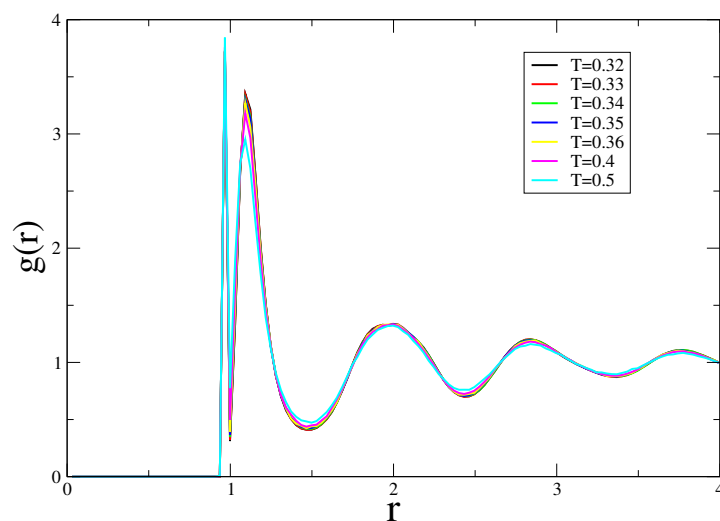


Figura 5.15: $g(r)$ di stati di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per varie temperature.

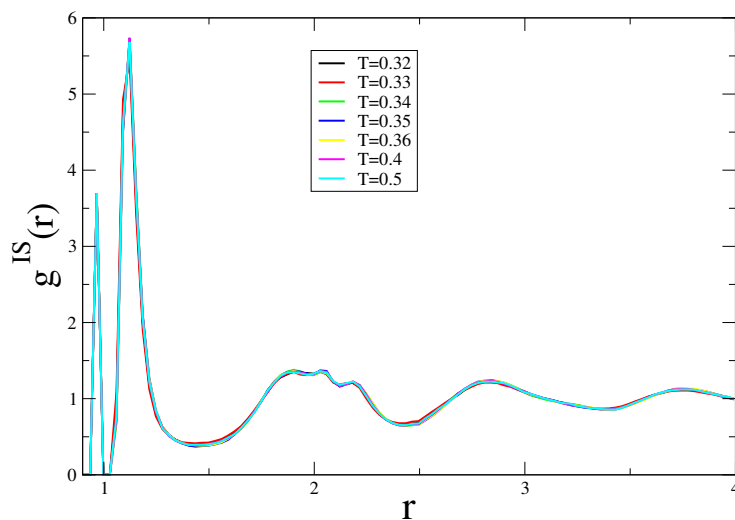


Figura 5.16: $g^{IS}(r)$ ottenute dalle analisi delle strutture inerenti degli stati di Figura 5.15

Dalle Figure [5.15] e [5.16] si possono notare sia il picco di legame ad $r \approx 0.97$ al quale contribuiscono i monomeri della stessa catena (parte intra-catena della $g(r)$), sia il triplo picco nella regione del secondo guscio il cui contributo è dato dai monomeri di catene diverse (parte inter-catena della

$g(r)$). Lo studio della $g(r)$ è la prima evidenza del fatto che in un liquido sottoraffreddato (che ricordiamo essere un sistema disordinato), esiste un ordine locale a corto raggio e che tale ordine può essere caratterizzato con l'utilizzo delle strutture inerenti. L'analisi è stata ripetuta anche sui pesi molecolari di: $M=4,5,6,8,10$ sia sugli stati reali, che su quelli inerenti. Le rispettive funzioni di distribuzione radiale di coppia sono riportate in Figura [5.17] e Figura [5.18].

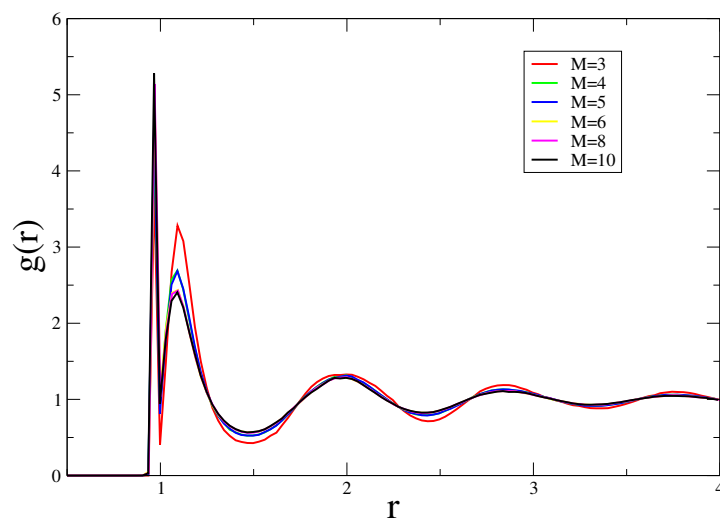


Figura 5.17: $g(r)$ calcolata per vari pesi molecolari a densità $\rho = 0.984$.

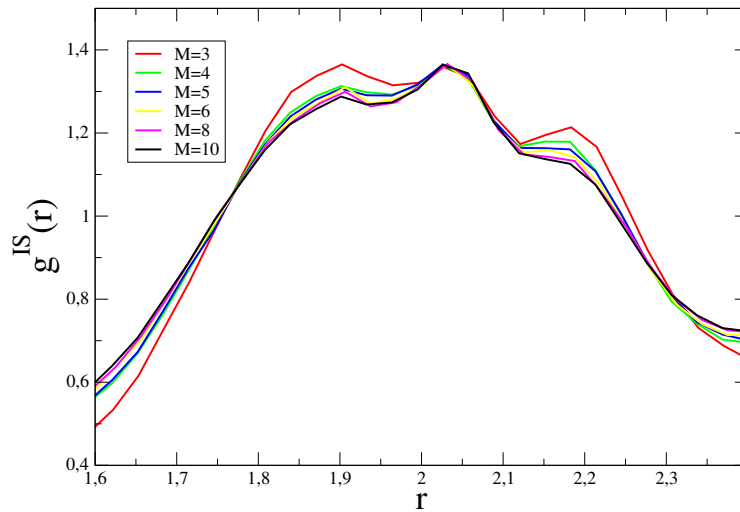


Figura 5.18: $g^{IS}(r)$ calcolata sulle strutture inerenti degli stati di Figura [5.17].

Dall'analisi delle strutture inerenti, si possono notare nuovamente i 3 picchi nella regione del secondo guscio a $r \approx 1.9$, $r \approx 2.05$, ed $r \approx 2.2$. Questi picchi li ritroviamo spostati rispettivamente ad $r \approx 1.84$, $r \approx 1.98$, $r \approx 2.08$ se analizziamo gli stati a densità più alta ($\rho = 1.086$), come si può vedere dalla Figura [5.19] (strutture reali) e dalla Figura [5.20] (strutture inerenti).

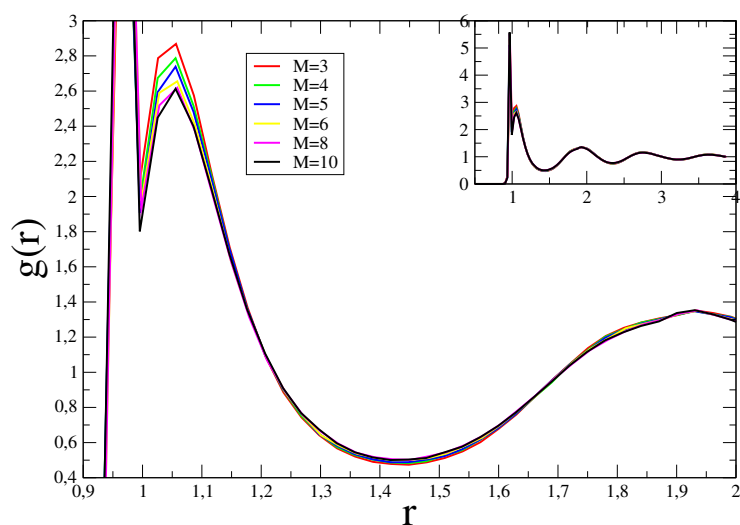


Figura 5.19: $g(r)$ calcolata per vari pesi molecolari a densità $\rho = 1.086$. Nell'inserto in alto è riportata l'intera funzione.

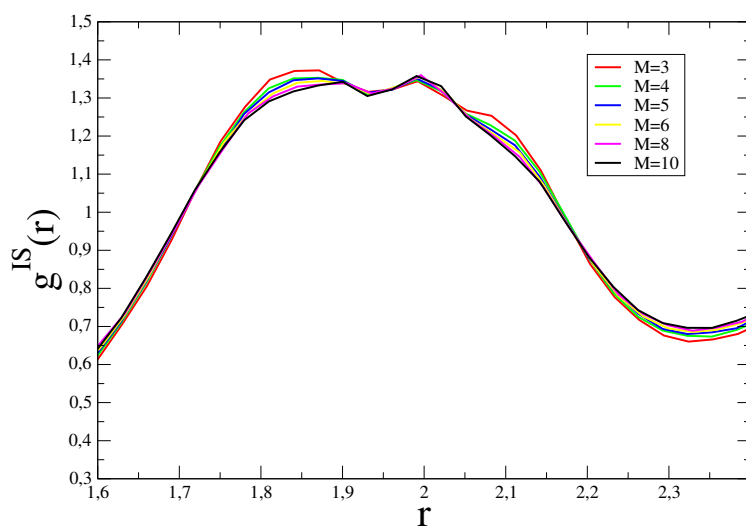


Figura 5.20: $g^{IS}(r)$ calcolata su strutture inerenti degli stati di Figura [5.19]

A conclusione di questa parte riportiamo in Figura [] le funzioni di distribuzione radiale di coppia di stati reali ed inerenti di trimeri e decameri a densità $\rho = 0.984$ e $\rho = 1.086$.

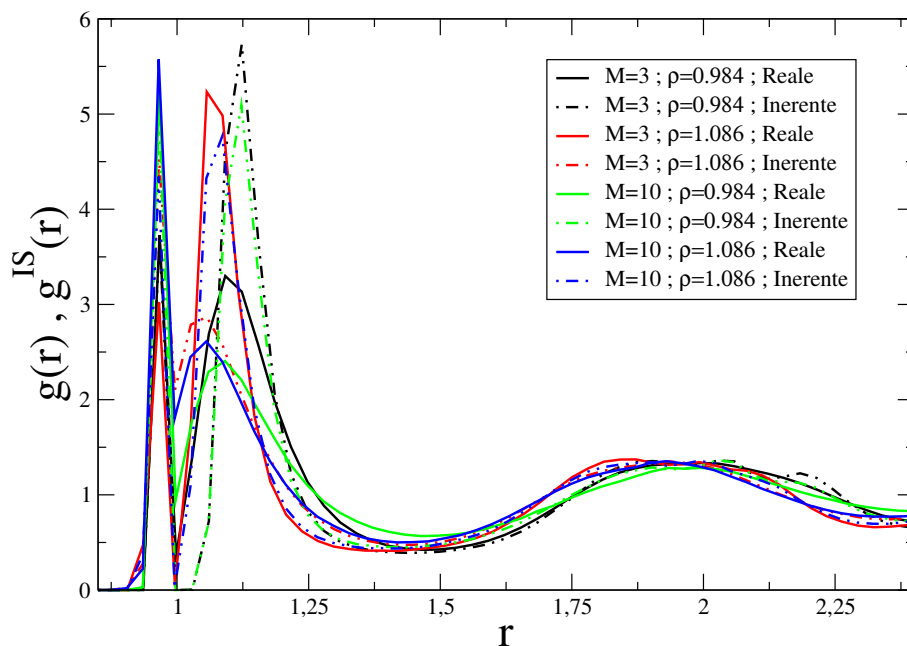


Figura 5.21: Funzione di distribuzione radiale di coppia per stati di $M=3$ (colori nero e rosso) ed $M=10$ (colori verde e blu) alle densità di $\rho = 0.984$ e $\rho = 1.086$. Le linee continue si riferiscono alle strutture reali, mentre le linee tratteggiate si riferiscono alle strutture inerenti.

5.5 Funzione di distribuzione dei legami

Nei capitoli precedenti abbiamo illustrato la diversa disposizione spaziale dei monomeri delle catene polimeriche tramite l'utilizzo della $g(r)$. Per avere una descrizione ancora più dettagliata delle geometrie all'interno di un liquido polimerico, abbiamo analizzato la distribuzione degli angoli di legame tra monomeri (ovviamente della stessa catena). La funzione $P(\cos \theta)$ rappresenta la densità di probabilità di trovare un determinato angolo di legame all'interno della catena polimerica; la funzione è normalizzata in maniera tale che

$$\int_{-1}^1 P(\cos \theta) d \cos \theta = 1 \quad (5.3)$$

Per effettuare questa analisi è stato fatto un codice in linguaggio di programmazione *c* chiamato *CornerBond.c*, inserito all'interno del programma di analisi, il cui funzionamento lo riassumiamo come segue:

- Si sceglie il primo monomero di una catena
- Si costruisce il vettore che lo unisce al secondo monomero della stessa catena
- Si costruisce il vettore che unisce il secondo ed il terzo monomero della catena
- Si esegue il prodotto scalare e si divide per il prodotto dei moduli
- Si ripete l'operazione per tutti i legami della catena
- Viene effettuata una media su tutte le catene

La funzione di distribuzione degli angoli di legame è espressa in funzione di $\cos \theta$: infatti siano v_1 e v_2 i vettori che rappresentano due legami consecutivi e sia θ l'angolo tra loro formato, allora possiamo affermare che

$$\cos \theta = \frac{v_1 \cdot v_2}{|v_1| |v_2|} \quad (5.4)$$

Sono stati analizzati stati a densità $\rho = 0.984$ e $\rho = 1.086$ per varie temperature e per vari pesi molecolari. Sono state inoltre analizzate le strutture inerenti di tutti i suddetti stati. I risultati a densità $\rho = 0.984$ sono mostrati in Figura [5.22] (strutture reali) e Figura [5.23] (strutture inerenti).

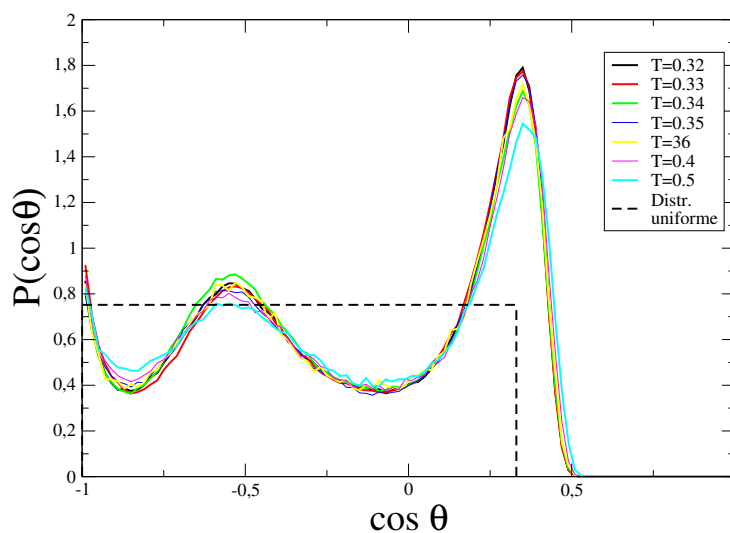


Figura 5.22: Distribuzione degli angoli di legame di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature. La linea tratteggiata rappresenta una distribuzione uniforme degli angoli di legame nel caso di sfere rigide.

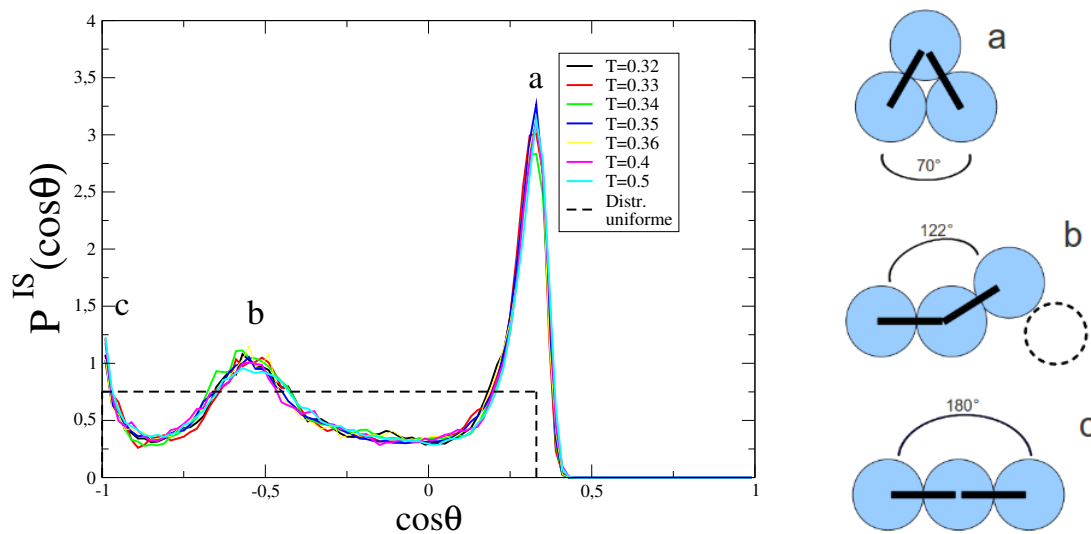


Figura 5.23: Collegamento tra la distribuzione degli angoli di legame per le strutture inerenti degli stati di Figura [5.22] e le 3 diverse disposizioni corrispondenti ai picchi a,b e c. La linea tratteggiata rappresenta una distribuzione uniforme degli angoli di legame nel caso di sfere rigide.

Come possiamo vedere, la distribuzione degli angoli di legame non è uniforme (linea tratteggiata di Figura [5.23]), ma ci sono degli angoli nei quali i monomeri si trovano in posizione di equilibrio. Per valori di $\cos \theta > 0.5$ non troviamo nessun legame e questo è dovuto al fatto che nel nostro modello i monomeri sono simulati da sfere soffici e non compenetrabili; pertanto l'angolo tra due legami non sarà mai inferiore a 58° . Si registrano picchi per angoli di $\theta \approx 70^\circ$, $\theta \approx 122^\circ$ e $\theta \approx 180^\circ$.

Il picco a, situato a $\theta \approx 70^\circ$, corrisponde alla conformazione in cui il trimero è ripiegato su se stesso, ovvero l'unica in cui i moneri terminali riescono a venire a contatto. Questo risultato è in accordo nel Paragrafo 5.2. Infatti nella Figura [5.22] si può osservare come il picco corrispondente a tale disposizione sia più alto degli altri, evidenza del fatto che nel nostro liquido polimerico i monomeri terminali che si toccano sono presenti in maggiore quantità. Allo stesso modo è possibile affermare che la densità di probabilità di trovare un angolo di legame di $\theta \approx 70^\circ$ all'interno di una catena polimerica è maggiore rispetto a quella di trovare qualsiasi altro angolo di legame.

Il picco b, situato a $\theta \approx 122^\circ$ corrisponde alla conformazione in cui un monomero terminale poggia su un'altro appartenente ad una catena diversa. Nello studio della $g_B(r)$ avevamo associato questa disposizione al picco b della Figura [5.23]. Adesso che conosciamo l'angolo compreso tra i 2 legami, possiamo utilizzare il teorema di Carnot per verificare che i 2 risultati siano consistenti: se consideriamo 2 lati a , b , di un triangolo qualsiasi, e sia θ l'angolo tra loro compreso, allora il terzo lato c è dato da

$$c = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \theta} \quad (5.5)$$

Nel nostro caso i monomeri legati sono posti a distanza $r = 0.97$, se applichiamo il teorema di Carnot troviamo che la distanza tra i 2 monomeri terminali risulta $c = \sqrt{0.97^2 + 0.97^2 - 2 \cdot 0.97^2 \cdot \cos 122^\circ} = 1.697$.

Il picco c, posto a $\theta \approx 180^\circ$, corrisponde alla disposizione lineare del trimero e dimostra ancora una volta che vi sono poche possibilità di trovare il trimero disteso.

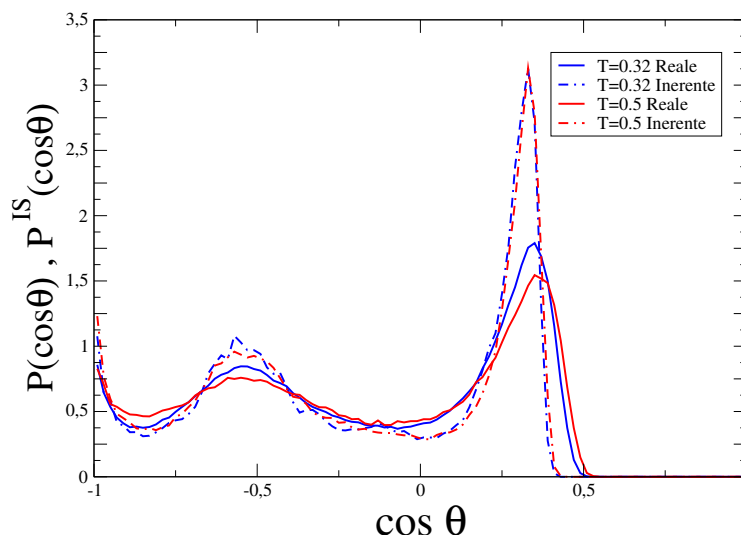


Figura 5.24: Distribuzione degli angoli di legame per stati a densità $\rho = 0.984$ e temperature $T=0.32$ e $T=0.5$. Le linee continue si riferiscono alle strutture reali, mentre le linee tratteggiate si riferiscono alle strutture inerenti.

In Figura [5.24] vengono messe a confronto le 2 due temperature limite ($T=0.32$, $T=0.5$) degli stati reali ed inerenti in modo da esaltarne maggiormente le differenze. Si può notare come nelle strutture inerenti siano presenti delle configurazioni più ordinate; infatti la densità di probabilità di trovare un angolo di legame di $\theta = 180^\circ$ è circa di 0.85, da confrontare con 1.2 nelle caso delle strutture inerenti. Allo stesso modo si può notare come ci sia una densità di probabilità di 3.2 di trovare un angolo di $\theta = 70^\circ$ nelle configurazioni inerenti: valore poco probabile nel caso di stati reali. L'analisi della $P(\cos\theta)$ è stata eseguita anche su pesi molecolari più alti ($M=4,5,6,8,10$) in modo da capire se le configurazioni di Figura [5.23], fossero una caratteristica dei soli trimeri, oppure è possibile estendere questa proprietà ad altri pesi molecolari. Per velocizzare il lavoro di analisi, sono state utilizzate delle temperature relativamente alte ($T=0.6$ nel caso di tetrameri e pentameri, e $T=0.7$ per tutti gli altri pesi molecolari) senza tuttavia falsare le misure. Ovviamente ciò è stato possibile in quanto le strutture inerenti eliminano i moti vibrazionali, in modo da rendere le analisi indipendente dalla temperatura. In Figura [5.25] si può apprezzare come varia la $P(\cos\theta)$ nel caso di strutture reali, mentre in Figura [5.26] si può apprezzare come varia la $P(\cos\theta)$ nel caso di strutture inerenti.

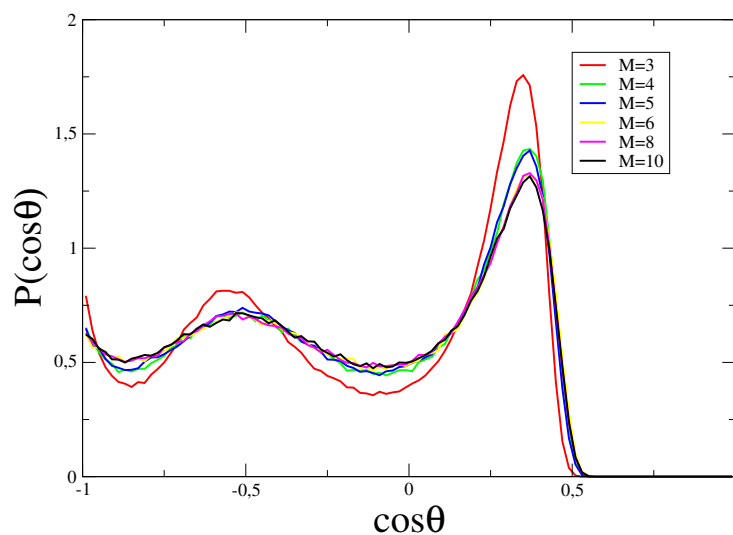


Figura 5.25: Distribuzione degli angoli di legame per vari pesi molecolari a densità $\rho = 0.984$.

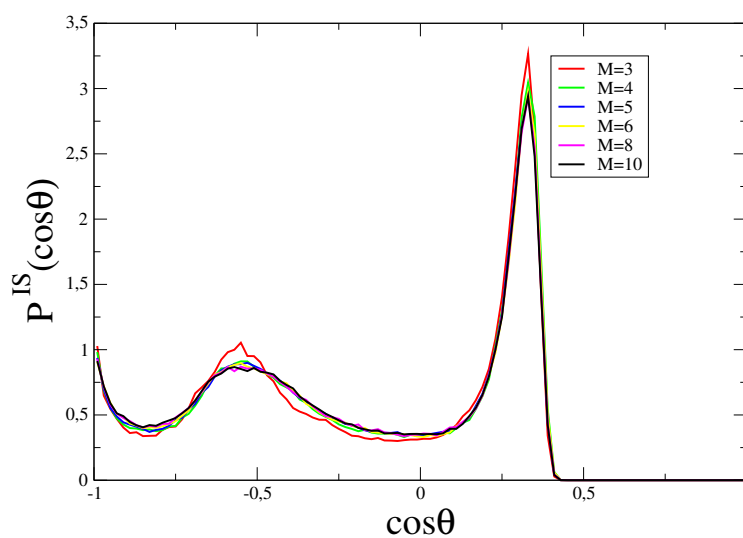


Figura 5.26: Distribuzione degli angoli di legame per le strutture inerenti degli stati di Figura [5.25]

Possiamo subito notare come i trimeri siano caratterizzati da una struttura maggiormente ordinata rispetto agli altri pesi molecolari, mostrando

picchi più stretti. Ciò è dovuto ad una maggiore libertà di movimento dovuta alle piccole dimensioni della catena. Infatti la densità di probabilità di trovare un decamero con un angolo di legame di $\theta = 70^\circ$ è di 1.3, mentre in un trimero abbiamo una $P(\cos\theta)$ di 1.7. I risultati appena discussi sono stati estrapolati dalle analisi di diversi stati a densità $\rho = 0.984$; il passo successivo consiste nel capire se le distribuzioni angolari appena mostrate, si presentano anche a densità più alte. Per questo motivo sono stati analizzati altri stati a densità $\rho = 1.086$ e temperatura $T=1$. Gli andamenti della $P(\cos\theta)$ riferiti alle strutture reali ed inerenti sono riportati rispettivamente in Figura [5.27] e Figura [5.28].

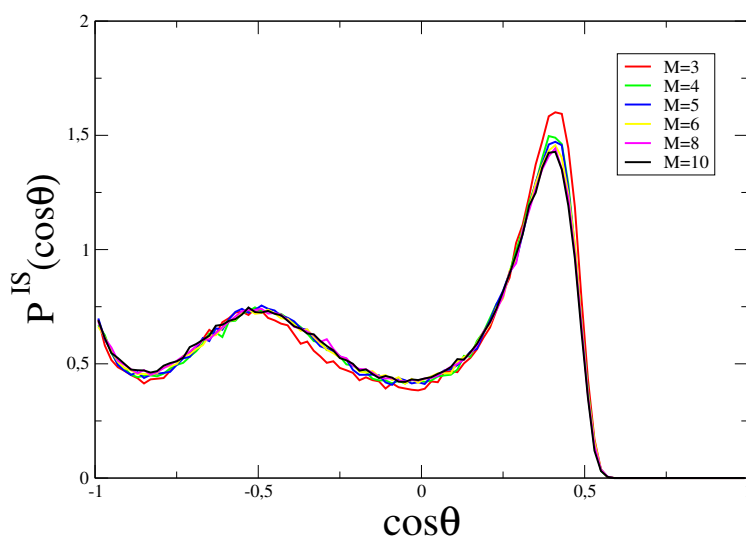


Figura 5.27: Distribuzione degli angoli di legame per diversi pesi molecolari a densità $\rho = 1.086$.

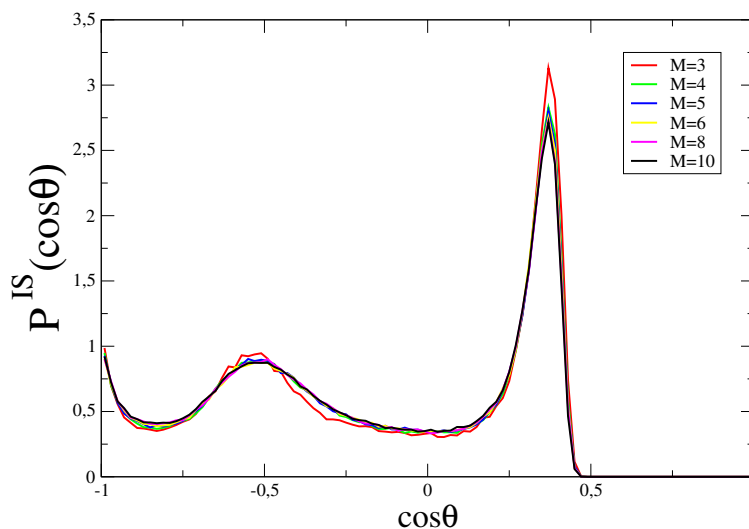


Figura 5.28: Distribuzione degli angoli di legame per le strutture inerenti degli stati di Figura [5.27].

Questa volta la densità è superiore, di conseguenza ci aspettiamo di trovare i vari monomeri leggermente più schiacciati tra loro e quindi degli angoli di legame leggermente inferiori. Infatti si può vedere che i picchi della funzione di distribuzione degli angoli di legame si trovano a $\theta = 68^\circ$, $\theta = 119^\circ$ e $\theta = 180^\circ$. Questi risultati sono ragionevoli in quanto i monomeri utilizzati nelle simulazioni sono considerati come sfere soffici e quindi se lavoriamo a densità alta, queste vengono maggiormente a contatto, riducendo così gli angoli di legame di alcuni gradi. Dai risultati ottenuti possiamo notare come la diversa densità non alteri in maniera considerevole il valore della $P(\cos\theta)$. Infatti si registra una densità di probabilità di 0.98 di trovare un'angolo di legame di $\theta = 180^\circ$, 0.94 per $\theta = 119^\circ$ e 3.1 per $\theta = 68^\circ$ nei trimeri. Tutte le differenze tra le varie $P(\cos\theta)$ sono riassunte in Figura [5.29] dove viene mostrata la distribuzione degli angoli di legame per stati di trimeri e decameri alle due diverse densità, sia per le configurazioni reali, che per quelle inerenti. L'asse delle ascisse termina con $\cos 0.65$ in quanto non è possibile trovare angoli di legame per valori superiori. In questo modo vengono maggiormente esaltate le differenze tra le funzioni di distribuzione dei legami per tutti gli stati analizzati nel presente lavoro di tesi.

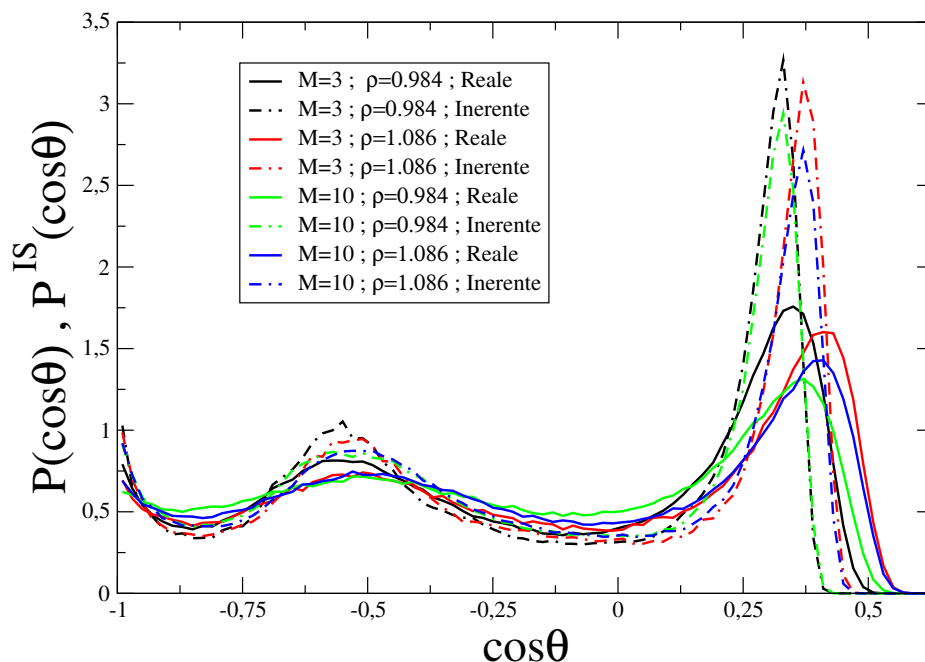


Figura 5.29: Distribuzione degli angoli di legame per stati di $M=3$ (colori nero e rosso) ed $M=10$ (colori verde e blu) alle densità di $\rho = 0.984$ e $\rho = 1.086$. Le linee continue si riferiscono alle strutture reali, mentre le linee tratteggiate si riferiscono alle strutture inerenti.

5.6 Fattore di struttura statico

Il fattore di struttura statico $S(q)$ può essere definito a partire della funzione di distribuzione radiale a coppia $g(r)$ citata nei paragrafi precedenti nel modo seguente:

$$S(q) = 1 + \int_V [g(r) - 1] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (5.6)$$

dove l'integrale si intende su tutto il volume. Ricordiamo che per un sistema completamente disordinato la funzione di distribuzione radiale a coppia ha valore 1, di conseguenza anche il fattore di struttura statico vale 1 in sistemi privi di ordine. In Figura [5.30] è mostrato l'andamento della funzione $S(q)$ per sodio liquido a 100°C .

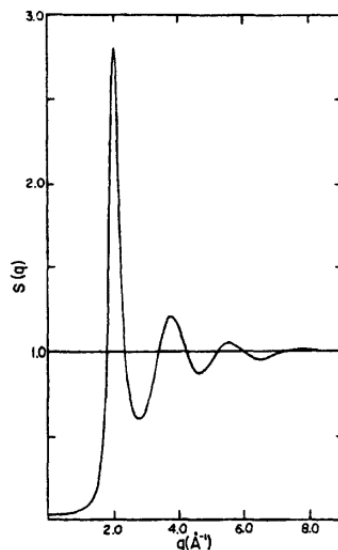


Figura 5.30: Fattore di struttura statico per sodio liquido a 100°C [34]

La caratteristica più importante di questa funzione consiste nel fatto di essere una quantità misurabile con scattering di raggi X o di neutroni [35]. Se infatti calcolassimo la $S(q)$ su un cristallo, troveremmo una serie di picchi distanti tra loro $q = \frac{2\pi}{a}$ dove a è il passo reticolare. In un liquido invece, viene riservato particolare interesse al primo picco in quanto esso si trova alla distanza tra primi vicini nello spazio reciproco e può quindi dare una stima della grandezza della prima shell. Il fattore di struttura statico viene calcolato, tramite il programma di analisi, nella stessa routine utilizzata per la $g(r)$ includendo le opportune librerie per le trasformate di Fourier. L'analisi è stata effettuata sulle configurazioni reali ed inerenti di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per le temperature di $T=0.32$ e $T=0.5$. Gli andamenti sono riportati in Figura [5.31].

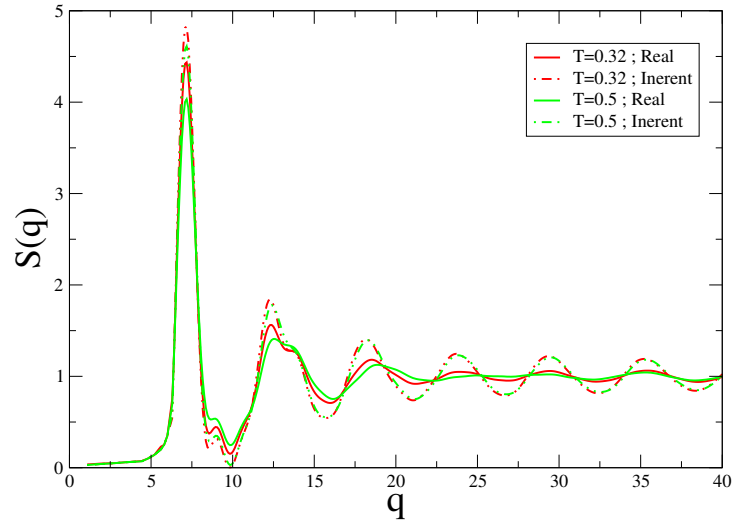


Figura 5.31: Fattore di struttura statico calcolato su stati con bond rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per le temperature di $T=0.32$ e $T=0.5$. Le curve continue indicano la configurazioni ideali, mentre le curve tratteggiate indicano le configurazioni inerenti. Le oscillazioni a $7 < q < 14$ sono dovute al metodo di calcolo della $S(q)$ che si basa sulle trasformate di Fourier.

Come possiamo vedere il primo picco cade attorno a $q \approx 7.12$ che corrisponde ad una lunghezza d'onda $\lambda = \frac{2\pi}{q}$ dell'ordine della grandezza della gabbia dei primi vicini. Proprio per questo motivo la funzione intermedia di scattering incoerente viene calcolata ad un q corrispondente al massimo del fattore di struttura statico; nel paragrafo 6.1 vedremo infatti, come quest'ultima ci permetta di conoscere il tempo di vita medio della gabbia τ_α . Il fattore di struttura statico degli stati inerenti, non presenta grandi divergenze, se non il fatto di avere il primo picco più alto. Nelle configurazioni inerenti infatti, abbiamo un maggior numero di primi vicini a distanza $r = \sqrt[6]{2}$, pertanto è lecito aspettarsi un picco più pronunciato per vettori d'onda dell'ordine di $q = \frac{2\pi}{r}$.

5.7 Distribuzione radiale delle strutture tetraedriche

Per caratterizzare il tipo di ordine locale, si è deciso di indagare sul numero di strutture tetraedriche presenti nel sistema. Il tetraedro è una struttura rigida con 4 vertici equidistanti tra loro. La routine utilizzata, inserita all'interno del programma di analisi del Dottor Larini, si basa sul calcolo della distanza tra monomeri. Il codice *Tetraedro.c* è stato sviluppato in linguaggio di programmazione C, il quale riceve in input il valore della distanza r tra monomeri da associare al lato del tetraedro, ed il valore dell'errore dr da associare a tale distanza. Nelle nostre analisi, è stato scelto come lato del tetraedro $r = \sqrt[6]{2} \approx 1.12$. Questo è dovuto al fatto che la maggior parte dei monomeri primi vicini, si trovano a suddetta distanza. Di seguito riportiamo, in forma schematica il funzionamento del codice:

- Viene fissato un monomero A.
- Si cerca un monomero B a distanza $r \pm dr$ da A.
- Si cerca un monomero C a distanza $r \pm dr$ da A e da B.
- Si cerca un monomero D a distanza $r \pm dr$ da A, da B e da C.

Il codice, come test per garantire l'attendibilità dei risultati, è stato fatto girare su coordinate cartesiane tetraedriche ideali. L'analisi è stata effettuata su stati inerenti a densità $\rho = 0.984$ per pesi molecolari di M=3, M=4, M=5, M=6, M=8, M=10. Il risultato è riportato in Figura [5.32].

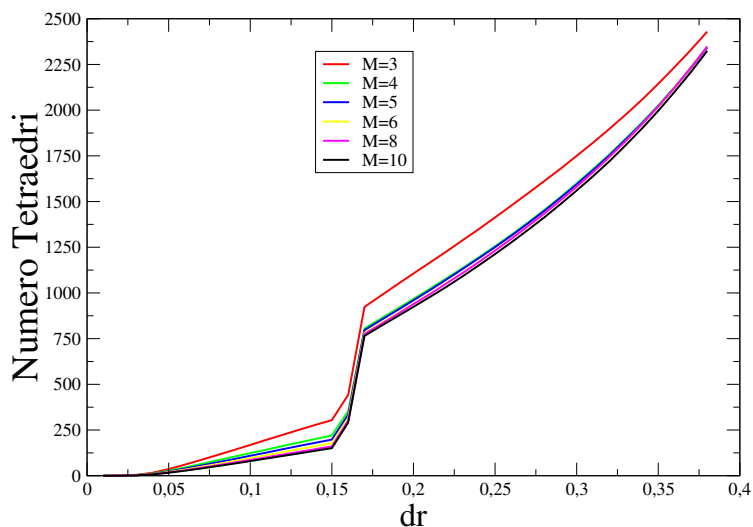


Figura 5.32: Numero di conformazioni tetraedriche, al variare del peso molecolare, formate dai monomeri ad una distanza $r = \sqrt[6]{2} \pm dr$ dove l'errore dr è riportato in ascissa. I valori riportati sono una media su un cluster di 500 monomeri a densità $\rho = 0.984$.

Come era lecito aspettarsi il numero di tetraedri trovati aumenta al crescere dell'errore dr . Tuttavia possiamo affermare che le conformazioni tetraedriche “attendibili” si hanno solamente per $dr \leq 0.15$: per dr superiori infatti abbiamo un forte incremento del numero di tetraedri. Questo è dovuto al fatto che per $dr > 0.15$ vengono considerati anche i monomeri legati a distanza $r = 0.97$, di conseguenza si perde la struttura geometrica con 4 vertici posti tutti alla stessa distanza tra loro. Per esempio ci sarebbero delle strutture aventi 2 lati lunghi $r = 1.12$ e gli altri 2 lati lunghi $r = 0.97$. Ancora una volta possiamo notare come un sistema formato da trimeri sia caratterizzato da un maggior ordine locale, in quanto le catene polimeriche, sufficientemente corte, possono assumere più facilmente una disposizione più ordinata. L'analisi è stata ripetuta su sistemi a densità $\rho = 1.086$ al variare degli stessi pesi molecolari. Le curve sono riportate in Figura [5.33].

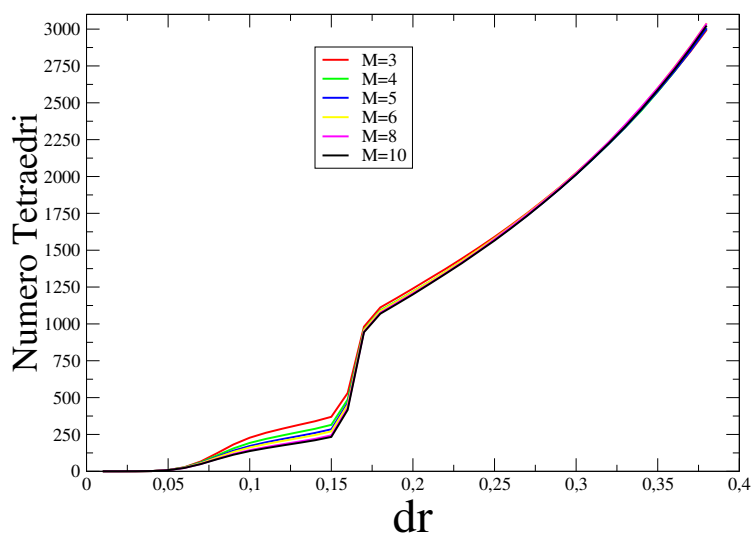


Figura 5.33: Numero di conformazioni tetraedriche, formate dai monomeri ad una distanza $r = \sqrt[6]{2}$ con errore dr riportato in ascissa per diversi pesi molecolari. I valori riportati sono una media su un cluster di 500 monomeri a densità $\rho = 1.086$.

L'andamento delle curve è identico a quello trovato per una densità inferiore, infatti l'aumento di densità non comporta una variazione di lunghezza del bond. Tuttavia notiamo che, a parità di errore dr , negli stati a densità più alta troviamo un maggior numero di tetraedri. Questo risultato è ragionevole in quanto a densità $\rho = 1.086$ la distanza tra monomeri, essendo maggiormente pressati tra loro, è leggermente inferiore rispetto agli stati con $\rho = 0.984$ di conseguenza il numero di tetraedri presenti, a parità di lato, sarà maggiore.

5.8 Parametri d'ordine orientazionale locale del sistema

Nei precedenti paragrafi abbiamo mostrato come in un liquido molecolare sia presente un ordine a corto raggio. Adesso vogliamo quantificare questo tipo di ordine e, se possibile, riuscire a capire il tipo di geometria dominante nel sistema. In letteratura si discute molto su questo problema [38, 39, 40] e su quale sia il metodo migliore per affrontarlo. Nel 1983 Steinhardt et al [36]

proposte di utilizzare degli opportuni parametri d'ordine che caratterizzassero l'ordine orientazionale locale del sistema. Una volta fissato un monomero, si considerano tutti i suoi vicini entro una distanza \mathbf{r} e si costruiscono i parametri Q_{lm} così definiti:

$$Q_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta(\mathbf{r}), \varphi(\mathbf{r})) \quad (5.7)$$

dove $\{Y_{lm}(\theta, \varphi)\}$ sono le armoniche sferiche, mentre θ e φ sono rispettivamente l'angolo polare e l'angolo azimutale in un sistema di coordinate sferiche. In pratica, fissata la posizione x, y, z di un monomero distante $|\mathbf{r}|$ dal monomero centrale, i valori degli angoli sono così ricavati:

$$\theta = \arccos\left(\frac{z}{|\mathbf{r}|}\right) \quad (5.8)$$

$$\varphi = \arcsin\left(\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}\right) \quad (5.9)$$

I valori di l di nostro interesse sono solamente quelli pari, in quanto le armoniche sferiche associate sono degli invarianti rotazionali. Nei nostri studi abbiamo considerato i valori medi definiti come:

$$\bar{Q}_{lm} = \frac{1}{N_{pv}} \sum_{i=1}^{pv} Y_{lm}(\theta, \varphi)_i \quad (5.10)$$

dove N_{pv} è il numero di vicini entro una distanza \mathbf{r} . A questo punto è possibile ricavare il parametro d'ordine orientazionale Q_l nel modo seguente:

$$Q_l = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.11)$$

Il passo successivo del lavoro è stato quello di individuare il tipo di ordine ideale con il quale confrontare i risultati. F.C.Frank, in un lavoro del 1952 [41] afferma che esistono 3 modi in cui è possibile disporre 12 sfere attorno ad una centrale, in simultaneo contatto tra loro. Queste 3 diverse disposizioni equivalgono ai cluster di tipo cristallino (fcc e hcp) ed amorfo (icosaedrico). Le coordinate cartesiane delle geometrie ideali sono riportate in Tabella [5.1], Tabella [5.2], Tabella [5.3].

Punti	$x (a)$	$y (a)$	$z (a)$
A ₀	0	0	0
A ₁	0	1	1
A ₂	0	1	-1
A ₃	0	-1	1
A ₄	0	-1	-1
A ₅	1	0	1
A ₆	1	0	-1
A ₇	-1	0	1
A ₈	-1	0	-1
A ₉	1	1	0
A ₁₀	1	-1	0
A ₁₁	-1	1	0
A ₁₂	-1	-1	0

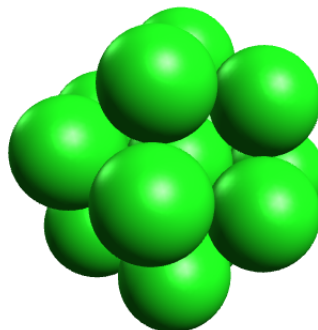


Tabella 5.1: Coordinate cartesiane di un cluster fcc di 13 atomi espresse in unità di diametro sferico (a). A destra è mostrata la disposizione spaziale di un cluster fcc.

Punti	$x (a)$	$y (a)$	$z (a)$
A ₀	0	0	0
A ₁	-1	0	0
A ₂	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
A ₃	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
A ₄	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
A ₅	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
A ₆	1	0	0
A ₇	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{6}$	$\frac{\sqrt{6}}{3}$
A ₈	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{6}$	$\frac{\sqrt{6}}{3}$
A ₉	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{6}}{3}$
A ₁₀	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{6}$	$-\frac{\sqrt{6}}{3}$
A ₁₁	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{6}$	$-\frac{\sqrt{6}}{3}$
A ₁₂	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{6}}{3}$

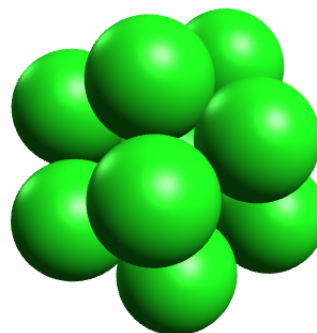


Tabella 5.2: Coordinate cartesiane di un cluster hcp di 13 atomi espresse in unità di diametro sferico (a). A destra è mostrata la disposizione spaziale di un cluster hcp.

Punti	$x (a)$	$y (a)$	$z (a)$
A ₀	0	0	0
A ₁	0	1	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$
A ₂	0	1	$-\frac{1+\sqrt{5}}{2}$
A ₃	0	-1	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$
A ₄	0	-1	$-\frac{1+\sqrt{5}}{2}$
A ₅	1	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0
A ₆	1	$-\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0
A ₇	-1	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0
A ₈	-1	$-\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0
A ₉	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0	1
A ₁₀	$-\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0	1
A ₁₁	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0	-1
A ₁₂	$-\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0	-1

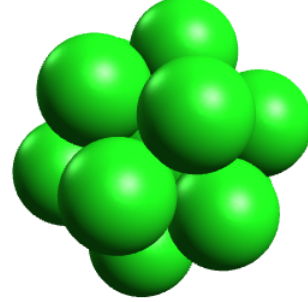


Tabella 5.3: Coordinate cartesiane di un cluster icosaedrico di 13 atomi espresse in unità di diametro sferico (a). A destra è mostrata la disposizione spaziale di un cluster icosaedrico.

Il calcolo dei parametri d'ordine orientazionale è stato effettuato con il codice *pamord.c* scritto in linguaggio di programmazione c ed inserito all'interno del programma di analisi. Come test di funzionamento, la routine è stata applicata ad i 3 tipi di cluster sopra citati. I valori ottenuti sono stati poi confrontati con quelli presenti in letteratura [37]; in Tabella [5.4] riportiamo i valori ottenuti ed i valori tabulati.

	Q_4	\tilde{Q}_4	Q_6	\tilde{Q}_6
<i>fcc</i>	0.1909	0.190941	0.5745	0.574524
<i>hcp</i>	0.0972	0.097222	0.4847	0.484762
<i>icos</i>	0	0	0.6633	0.663325

Tabella 5.4: Confronto tra i valori da noi ottenuti (\tilde{Q}_i) e quelli tabulati (Q_i) per cluster fcc,hcp e icosaedrico ideali.

Poichè i valori ideali si riferiscono a cluster di 13 atomi, è stato necessario uno studio preliminare per capire quale fosse il raggio entro il quale, la maggior parte di monomeri avesse 12 primi vicini. In Figura [5.34] viene graficata la probabilità $\Psi(n, r)$ di trovare n monomeri all'interno di una sfera di raggio r centrata su un dato monomero.

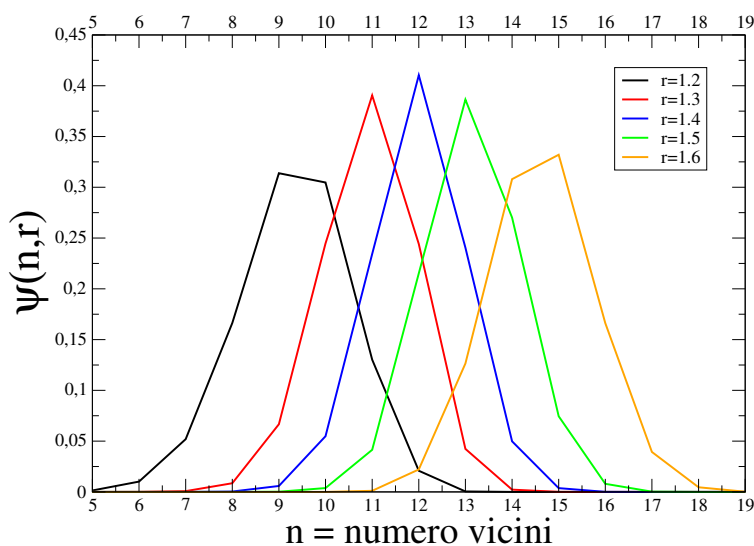


Figura 5.34: Andamento della $\Psi(n, r)$ per $r=1.2$, $r=1.3$, $r=1.4$, $r=1.5$, $r=1.6$). Si può notare come per $r=1.4$ si ha la probabilità massima di trovare un monomero con 12 primi vicini (poco più del 40%).

Dal grafico possiamo notare come all'interno di una sfera di raggio $r=1.4$ si abbia la probabilità massima di avere un cluster di 13 atomi (con il termine

cluster viene compreso anche l'atomo centrale). Dopo questa analisi preliminare è stato possibile indagare sull'esistenza di un ordine locale, calcolando i parametri d'ordine orientazionale mediati su una sfera centrata su un monomero di interesse e di raggio variabile. In Figura [5.35] vengono mostrati i parametri d'ordine Q_l per un liquido atomico e per una disposizione casuale degli atomi nello spazio.

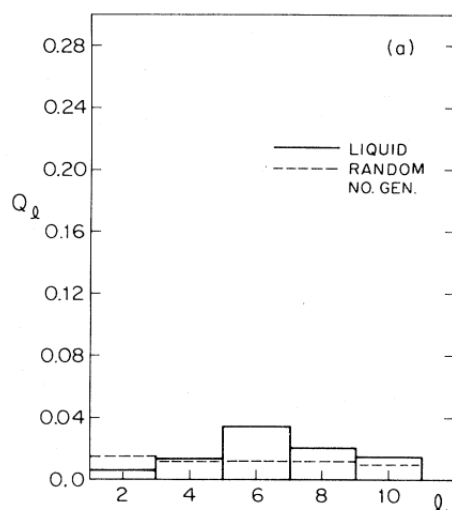


Figura 5.35: Parametri d'ordine Q_l per un liquido atomico. La linea tratteggiata si riferisce ad un sistema nel quale gli atomi sono posizionati in maniera casuale [36].

Come possiamo vedere, una disposizione completamente casuale degli atomi, porta ad un quasi annullamento dei parametri d'ordine Q_l . L'analisi dei parametri d'ordine orientazionale, è stata eseguita sugli stati inerenti di pentameri a densità $\rho = 0.984$. In Figura [5.36], nei pannelli a,b e c, riportiamo gli istogrammi con i valori dei Q_l per i cluster ideali icosaedrico, fcc e hcp; nel pannello d vengono confrontati i parametri d'ordine orientazionale del sistema polimerico in esame, calcolati su cluster formati da un monomero di interesse e tutti i suoi vicini entro un raggio di $r = 1.4$, $r = 2.0$ ed $r = 2.6$.

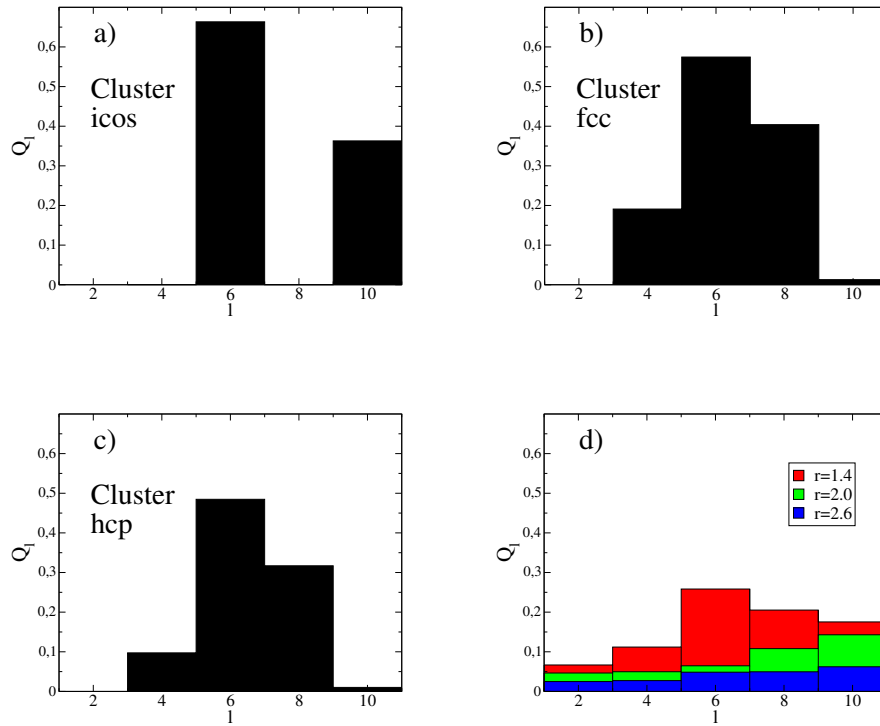


Figura 5.36: Parametri d'ordine orientazionale per cluster ideale icosaedrico (pannello a), fcc (pannello b), hcp (pannello c). Pannello d: confronto tra i parametri d'ordine orientazionale delle strutture inerenti di pentameri a densità $\rho = 0.984$, calcolati su cluster formati da un monomero di interesse e tutti i suoi vicini entro un raggio r .

Per confronto tra la Figura [5.35] (pannello d) e la Figura [5.36] notiamo che è presente un ordine a corto raggio in quanto i parametri d'ordine Q_l non si annullano. Confrontando invece i pannelli della Figura [5.36] vediamo che non è presente un tipo di cluster dominante. Il cluster icosaedrico ha un Q_{10} più alto rispetto agli altri 2 tipi di cluster: nel nostro sistema polimerico riscontriamo un Q_{10} relativamente elevato e questo farebbe supporre l'esistenza di una parziale geometria icosaedrica. Tuttavia il nostro sistema ha un Q_8 non nullo, come nei casi dei cluster fcc e hcp. Attualmente non è ancora possibile capire se ci sia una geometria dominante nel nostro sistema ed, in caso positivo, caratterizzarla. Vale la pena notare come nel nostro sistema sia presente anche un certo disordine: nei casi di cluster ideali si registra un $Q_2 = 0$, da confrontare con un $Q_2 \approx 0.061$ nel caso del sistema polime-

rico con $r = 1.4$. Notiamo infine che l'ordine orientazionale a corto raggio è limitato al guscio dei secondi primi vicini in quanto per cluster formati da un monomero di interesse e tutti i suoi vicini entro un raggio di $r = 2.6$ registriamo dei parametri d'ordine Q_l quasi nulli.

5.9 Conclusioni

A conclusione del lavoro svolto sulla statica delle strutture reali ed inerenti, elenchiamo di seguito i risultati che mostrano come in un liquido polimerico (caratterizzato dalla mancanza di ordine a lungo raggio) sia presente un ordine locale a corto raggio. L'analisi degli stati inerenti è stata determinante per caratterizzare tale ordine in quanto essi, sono caratterizzati da una mancanza completa di moti vibrazionali attorno alle posizioni di equilibrio meccanico del sistema. Questo tipo di analisi, in precedenza utilizzato solamente per liquidi atomici, è stato esteso per la prima volta ai liquidi molecolari ed ha permesso di individuare in modo estremamente chiaro, le tipologie di ordine a corto raggio presenti in essi:

- La frazione di monomeri appartenenti alla stessa catena nella prima e seconda sfera di coordinazione aumenta con il peso molecolare.
- Presenza di un triplo picco, caratteristico solamente di liquidi molecolari, nella regione del secondo guscio della funzione di distribuzione radiale a coppia.
- L'ordine locale nella seconda shell si perde all'aumentare del peso molecolare.
- Gli angoli di legame all'interno di una catena polimerica non hanno una distribuzione random, ma sono definiti da precise configurazioni.
- Maggiore presenza di ordine tetraedrico presente nei sistemi di trimeri rispetto a pesi molecolari più alti.
- Presenza di ordine locale a corto raggio, limitato al guscio dei secondi primi vicini, di tipo cristallino (hcp e fcc) ed amorfo (icosaedrico).

Capitolo 6

Proprietà dinamiche di strutture reali ed inerenti

Per caratterizzare la dinamica a tempi brevi ed il rilassamento strutturale, sono state studiate sia la funzione intermedia di scattering incoerente $F_S(q, t)$ (ISF), che lo spostamento quadratico medio dei monomeri $\langle r^2(t) \rangle$ (MSD). Queste 2 funzioni sono estremamente importanti per comprendere la dinamica del sistema: infatti il tempo di rilassamento strutturale τ_α è definito a partire dalla ISF tramite la relazione:

$$F_S(\mathbf{q}_{max}, \tau_\alpha) = \frac{1}{e} \quad (6.1)$$

dove il vettore \mathbf{q}_{max} corrispondente al vettore d'onda per cui il fattore di struttura statico (Paragrafo 5.6) assume il valore massimo. In letteratura si possono trovare altre definizioni della funzione intermedia di scattering incoerente, le quali differiscono tra loro per un'unica costante a causa della sovrapposibilità di queste a tempi lunghi. Analogamente, dallo studio dello spostamento quadratico medio, è possibile definire il fattore di Debye-Waller $\langle u^2 \rangle$ (DW), il cui valore ci fornisce una stima dell'ampiezza quadratica media delle vibrazioni di un monomero all'interno della gabbia formata dai suoi primi vicini:

$$\langle u^2 \rangle = \langle r^2(t = t^*) \rangle \quad (6.2)$$

Il tempo $t^* = 1$ calcolato in unità ridotte corrisponde al punto di flesso nel plot log-log di $\langle r^2(t) \rangle$. La giustificazione di tale scelta è la seguente. Se consideriamo la funzione

$$\Delta(t) = \frac{\partial \log \langle r^2(t) \rangle}{\partial \log t} \quad (6.3)$$

i valori limite per tempi brevi e tempi lunghi corrispondono al regime balistico $\Delta(0) = 2$ e al regime diffusivo $\Delta(\infty) = 1$. Il fatto che si osservi un minimo per $\Delta(t)$ in corrispondenza di $t = t^*$ è un'evidenza del fatto che quel tempo distingue due regimi: per tempi brevi $t < 0.7 < t^*$ si hanno effetti inerziali, mentre per $t > \tau_\alpha > t^*$ si ha rilassamento. Diversamente per sistemi in cui non è presente il regime di gabbia, $\Delta(t)$ risulta monotona decrescente. Se consideriamo un intorno di t^* , esso corrisponde ad un intervallo temporale in cui non sono presenti nè effetti inerziali nè effetti di rilassamento. Il fattore DW ottenuto dalla misura del MSD per $t = t^*$ risulta un valor medio del moto di vibrazione nella gabbia. Si noti inoltre che t^* , corrispondente a 1-10 ps in unità SI, risulta compatibile con le scale temporali su cui viene misurato sperimentalmente il DW. In questo capitolo vedremo inoltre come queste grandezze siano collegate ad altre funzioni come la funzione di correlazione dello stress e la funzione di Van Hove.

6.1 Funzione intermedia di scattering incoerente

La funzione intermedia di scattering incoerente (ISF) è definita:

$$F_s(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]\} \right\rangle \quad (6.4)$$

Qualitativamente la $F_s(q, t)$ può essere interpretata come la sovrapposizione, misurata su scala di lunghezza d'onda $\frac{1}{q}$, tra la configurazione iniziale e la configurazione al tempo t . Il programma di analisi permette di variare il vettore q . Andamenti tipici della funzione intermedia di scattering incoerente sono mostrati in Figura [6.1].

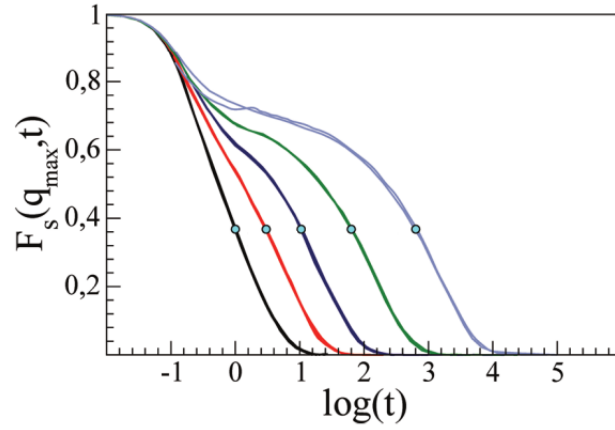


Figura 6.1: Andamenti tipici della funzione intermedia di scattering incoerente calcolata per diversi stati con bond semi-rigido. I cerchi azzurri indicano il tempo di rilassamento strutturale τ_α definito in 6.1 [33].

Nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati 7 stati di trimeri a bond rigido e 3 stati a bond semi-rigido con densità $\rho = 0.984$, alle temperature rispettivamente di $T=0.32$, $T=0.33$, $T=0.34$, $T=0.35$, $T=0.36$, $T=0.4$, $T=0.5$ e $T=0.3$, $T=0.34$, $T=0.4$. La scelta di un range così ampio di temperature è dovuto all'esigenza di dover lavorare con tempi di rilassamento che andassero da 10 (unità ridotte) a 10000 (sempre in unità ridotte). Gli stati utilizzati sono riassunti in Tabella [6.1]

N	M	Bond	p,q	ρ	T	$Log \tau_\alpha$
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.32	3.92 ± 0.63
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.33	3.67 ± 0.43
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.34	3.31 ± 0.40
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.35	3.03 ± 0.20
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.36	2.57 ± 0.12
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.4	1.93 ± 0.11
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.5	1.12 ± 0.10
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.3	4.20 ± 0.31
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.34	2.72 ± 0.27
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.4	1.56 ± 0.22

Tabella 6.1: Stati analizzati nel presente lavoro di tesi. N =numero di monomeri, M =numero di monomeri per catena, p, q = esponenti del potenziale LJ, ρ = densità, T=temperatura, τ_α = tempo di rilassamento. I valori sono espressi tutti in unità ridotte.

Di ogni stato è stato osservato il vettore \mathbf{q}_{max} corrispondente al massimo del fattore di struttura statico, con il quale è stata poi calcolata la $F_s(q_{max}, t)$. In Figura [6.2] e [6.3] sono riportati i risultati delle analisi.

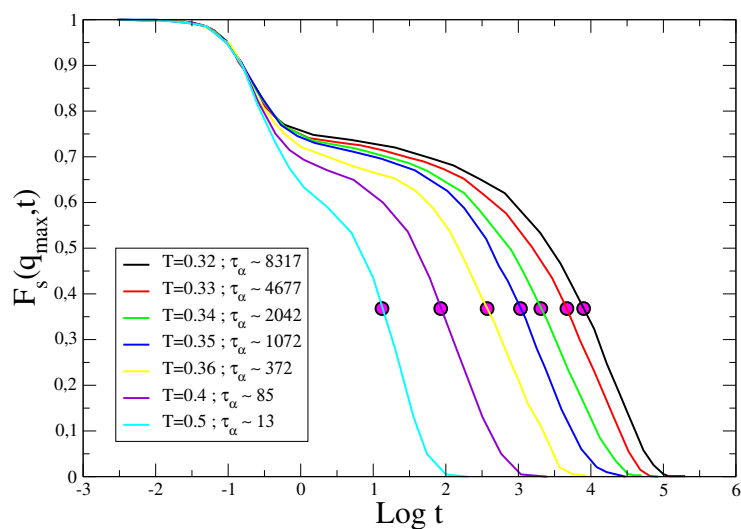


Figura 6.2: Funzione intermedia di scattering incoerente calcolata su stati di trimeri con bond rigido a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature. I cerchi colorati indicano il tempo il tempo di rilassamento strutturale τ_α .

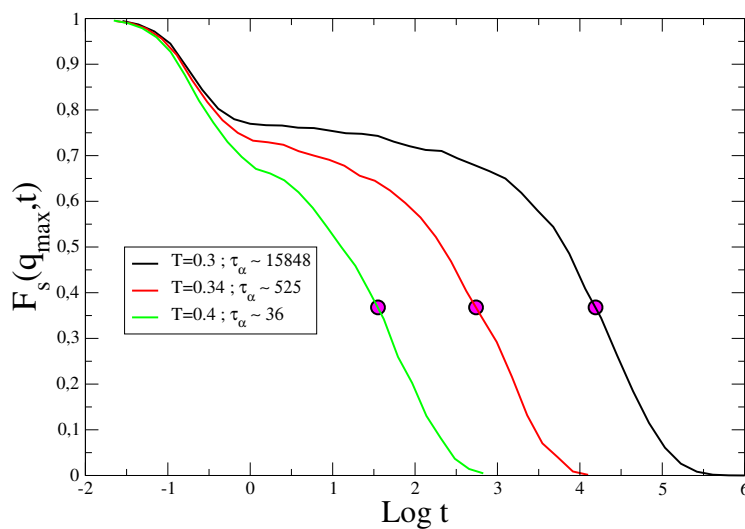


Figura 6.3: Funzione intermedia di scattering incoerente calcolata per 3 stati a bond semi-rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$. I cerchi colorati indicano il tempo il tempo di rilassamento strutturale τ_α .

La prima cosa che vale la pena di notare è il fatto che la $F_s(\mathbf{q}_{max}, t)$ calcolata su stati a bond rigido, ha una forma del tutto analoga a quella calcolata su stati a bond semi-rigido. In entrambi i casi è possibile distinguere tre diversi tipi di regime. Per $\text{Log}t < 0$ i monomeri vibrano all'interno della gabbia formata dai loro primi vicini, di conseguenza ci sarà una decorrelazione della densità del sistema, individuata dal primo decadimento della funzione intermedia di scattering incoerente. Per $\text{Log}t > 0$ è possibile osservare un plateau caratteristico del regime di gabbia: i monomeri persistono all'interno della gabbia dei loro primi vicini per un tempo dipendente dalla temperatura del sistema, non contribuendo così ad una perdita di correlazione della densità. Per tempi maggiori, abbiamo la rottura della gabbia e quindi, la diffusione dei monomeri, che porta una ulteriore decorrelazione individuata dall'ultimo decadimento della $F_s(\mathbf{q}_{max}, t)$.

Se focalizziamo l'attenzione sugli stessi stati, ma prendiamo in esame solamente le strutture inerenti (Figura [6.4] e Figura [6.5]), osserviamo che nella funzione intermedia di scattering incoerente, non sono più presenti né il primo decadimento, né il plateau. Questo comportamento è dovuto al fatto che nelle strutture inerenti, il sistema si trova in punti di equilibrio meccanico ed il moto vibrazionale all'interno della gabbia è assente. Pertanto la decorrelazione della densità sarà dovuta solamente alla diffusione dei monomeri.

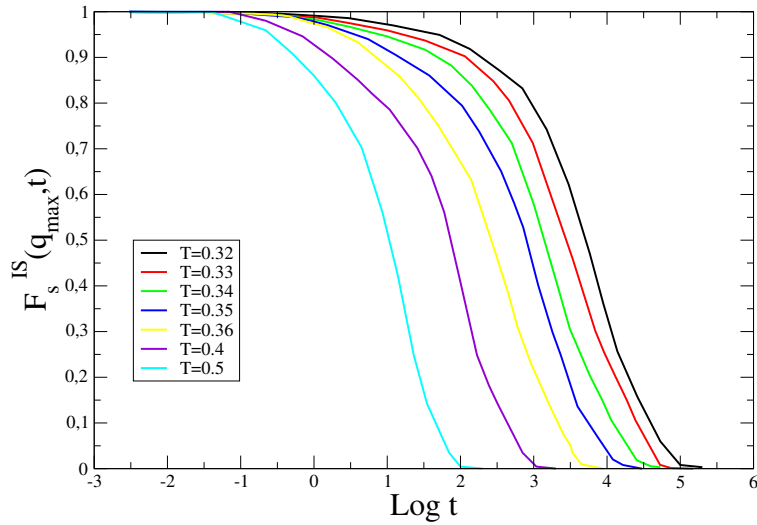


Figura 6.4: Funzione intermedia di scattering incoerente calcolata su strutture inerenti degli stati di Figura [6.2]. Da notare la mancanza del decadimento caratteristico del regime di gabbia.

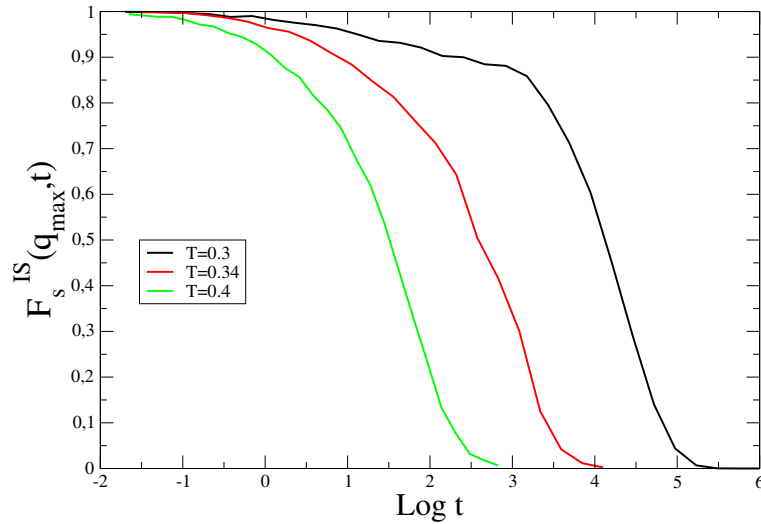


Figura 6.5: Funzione intermedia di scattering incoerente calcolata su strutture inerenti di stati a bond semi-rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature. Da notare la mancanza del decadimento caratteristico del regime di gabbia.

Per tempi più lunghi, ovvero quando ormai la gabbia si è “rotta” e la nostra catena polimerica inizia a diffondere, la dinamica reale e quella inerente iniziano a coincidere. Dai grafici delle $F_S(q_{max}, t)$ si può notare come le due diverse dinamiche iniziano a sovrapporsi dopo il tempo di rilassamento strutturale che ricordiamo, al tempo di vita medio della gabbia. Per esaltare meglio le differenze tra la funzione intermedia di scattering incoerente calcolata su dinamica reale e dinamica inerente, in Figura [6.6] e Figura [6.7], i due grafici sono stati sovrapposti sui 7 stati a bond rigido e sui 3 stati a bond semi-rigido.

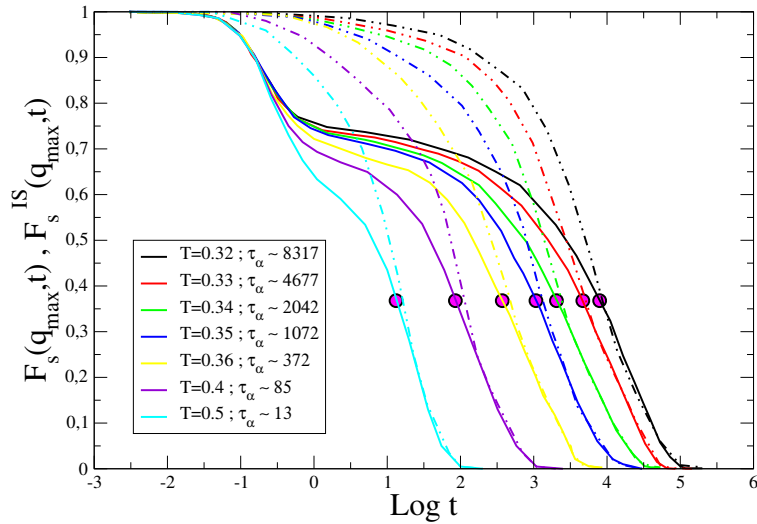


Figura 6.6: Funzione intermedia di scattering incoerente calcolata su stati con bond rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature (curve continue). Le curve tratteggiate si riferiscono alla dinamica inerente.

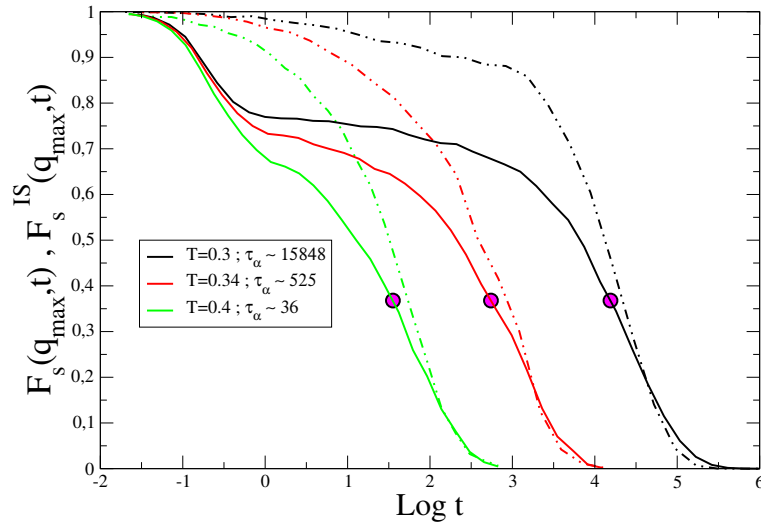


Figura 6.7: Funzione intermedia di scattering incoerente calcolata su stati con bond semi-rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature (curve continue). Le curve tratteggiate si riferiscono alla dinamica inerente.

6.2 Spostamento quadratico medio

Lo spostamento quadratico medio di un monomero “MSD” (*mean square displacement*), è definito come

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{PM} \sum_{p,m=1}^{P,M} \langle \mathbf{r}_{pm}(t) \cdot \mathbf{r}_{pm}(0) \rangle \quad (6.5)$$

dove P è il numero di catene polimeriche, ed M il peso molecolare di ogni catena. Questa funzione riveste un ruolo fondamentale nello studio della dinamica dei liquidi sottoraffreddati in quanto è possibile ricavarne una grandezza di notevole importanza come il fattore di Debye-Waller definito in 6.2. Generalmente lo spostamento quadratico medio viene graficato su scala log-log; un tipico andamento di questa funzione è visibile in Figura [6.8]

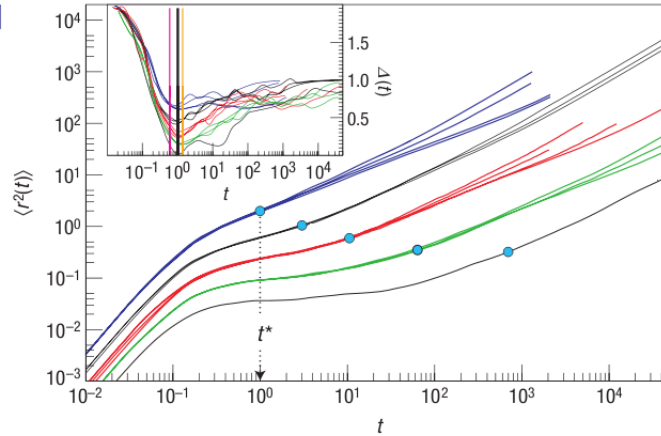


Figura 6.8: Andamenti tipici dello spostamento quadratico medio in funzione del tempo ricavato dall'analisi di simulazioni di stati a bond semi-rigido. Nell'insero superiore è rappresentata la quantità $\Delta(t)$ definita in 6.3. I cerchi azzurri rappresentano il tempo di rilassamento strutturale τ_α definito in 6.1 [5].

Dalla figura notiamo che le curve sono caratterizzate da diverse pendenze le quali corrispondono a diversi regimi. A tempi brevi possiamo notare il regime balistico ($\Delta(t) = 2$) comune a tutti gli stati osservati. Finito il regime diffusivo, si nota una diminuzione della derivata prima della funzione, più o meno accentuata a seconda della dinamica che caratterizza il moto di gabbia. Se consideriamo infatti la curva nera di Figura [6.8], notiamo per tempi intermedi un andamento praticamente orizzontale. Il monomero infatti è all'interno della gabbia alla cui dinamica contribuiscono solamente gli urti con i suoi primi vicini. Il valore dello spostamento quadratico medio rimane quindi costante. Se consideriamo invece degli stati con una dinamica più veloce, ad esempio le curve blu, notiamo subito che il regime di gabbia viene a mancare (in realtà dura pochissimo) ovvero dopo il balistico vediamo subito il regime rouse ($\Delta(t) = 0.7$). Questo regime è caratterizzante dei liquidi polimerici. Il monomero infatti, una volta uscito dalla gabbia dei suoi primi vicini, tenderebbe immediatamente a diffondere, tuttavia il moto diffusivo non può iniziare in quanto il monomero è unito al resto della sua catena polimerica. Ovviamente questo regime avrà una durata molto più lunga nei polimeri ad alto peso molecolare; questo spiega i diversi andamenti dello spostamento quadratico medio per $t \geq t_\alpha$ in Figura [6.8]. Una volta che

tutto il polimero è uscito dalla gabbia dei primi vicini, allora inizia il regime diffusivo ($\Delta(t) = 1$). L'analisi dello spostamento quadratico medio è stato eseguito su tutti gli stati discussi nel paragrafo precedente. Dalle Figure [6.9] e [6.10] possiamo notare come la forma delle curve del MSD sia indipendente dal tipo di bond utilizzato.

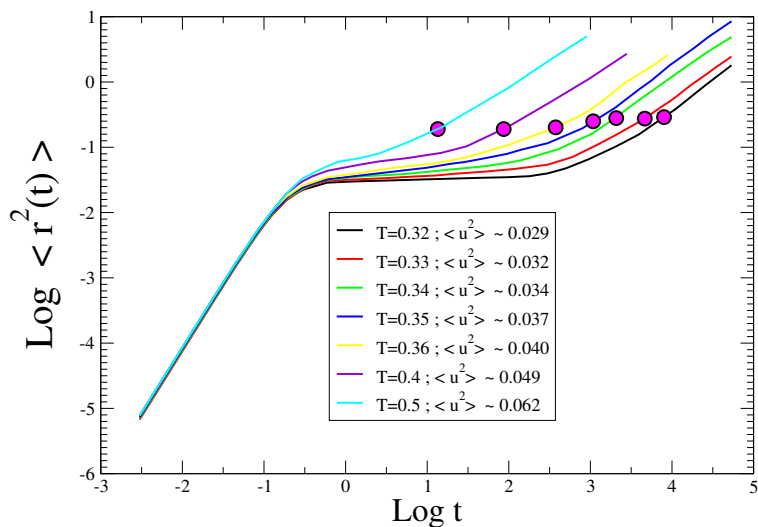


Figura 6.9: Spostamento quadratico medio di stati con bond rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature. I cerchi colorati indicano il tempo di rilassamento strutturale τ_α .

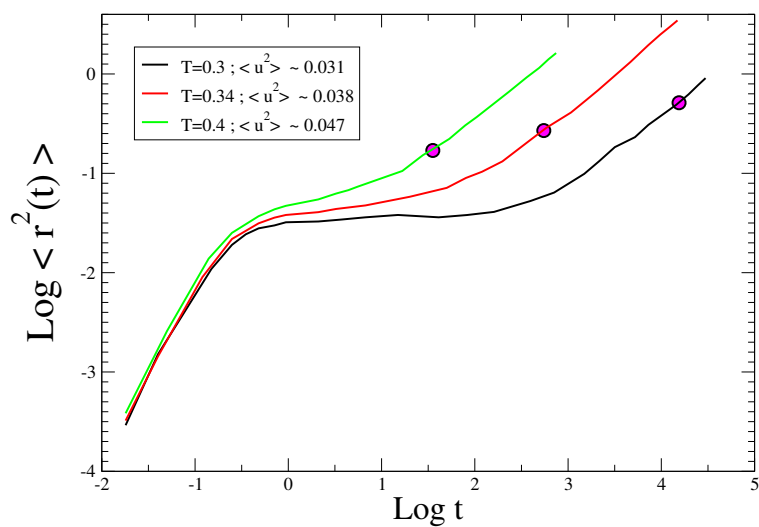


Figura 6.10: Spostamento quadratico medio di stati con bond semi-rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature. I cerchi colorati indicano il tempo di rilassamento strutturale.

Tramite lo studio dello spostamento quadratico medio sono stati ricavati i valori di $\langle u^2 \rangle$ per ogni stato analizzato (Tabella [6.2]).

N	M	Bond	p,q	ρ	T	$1/\langle u^2 \rangle$
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.32	33.90±0.85
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.33	30.77±0.77
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.34	29.15±0.73
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.35	27.32±0.68
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.36	25.19±0.63
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.4	20.37±0.51
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.5	16.03±0.40
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.3	32.50±0.79
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.34	26.30±0.71
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.4	21.08±0.35

Tabella 6.2: Valori del fattore di Debye-Waller ricavati per 7 diversi stati a bond rigido e 3 stati a bond semi-rigido caratterizzati da: N=numero totale di monomeri, M=numero di monomeri per catena, p, q = esponenti del potenziale LJ, ρ = densità, T=temperatura, $\langle u^2 \rangle$ = fattore di Debye-Waller. I valori sono espressi tutti in unità ridotte.

Lo spostamento quadratico medio è stato inoltre calcolato sulle strutture inerenti degli stati a bond rigido. Poichè la misura dello spostamento quadratico medio è molto rumorosa, non è stato possibile, per motivi di tempo, eseguirla sugli stati a bond semi-rigido, i quali avrebbero richiesto una statistica decisamente più alta. Il risultato è mostrato in Figura [6.11].

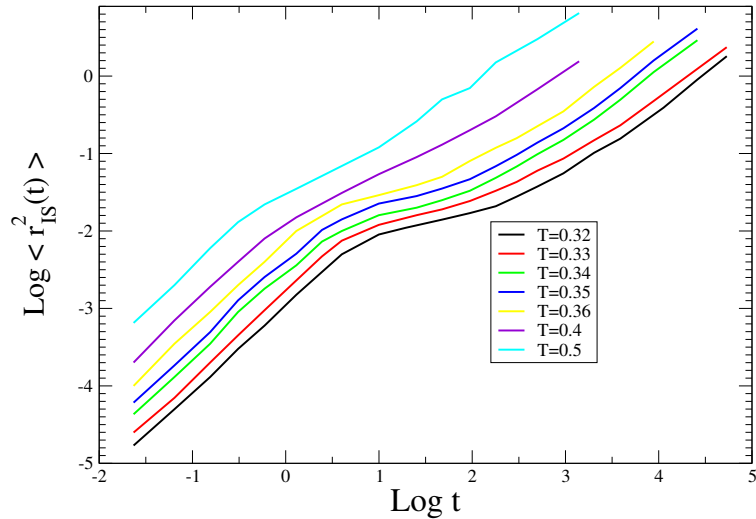


Figura 6.11: Spostamento quadratico medio calcolato sulle strutture inerenti degli stati di Figura [6.9].

Notiamo come non sia più presente il plateau dovuto al regime di gabbia. Nelle strutture inerenti infatti, il moto vibrazionale all'interno della gabbia viene soppresso in quanto il monomero viene continuamente spostato nel minimo locale del sistema. Tuttavia se analizziamo lo spostamento quadratico medio a temperatura relativamente bassa, ($T \leq 0.36$) notiamo che per $t \approx 10$ sia ha un leggerissimo decremento della pendenza della curva. La spiegazione di quest'ultimo fenomeno è ancora largamente discussa in letteratura [42], tuttavia il nostro risultato è in accordo con i lavori di Tsalis, Lempesis et al [43]. Una spiegazione fisica del perché la pendenza della curva nello spostamento quadratico medio inerente cambia a tempi più lunghi rispetto a quello reale può essere data in base al fatto che i monomeri si spostano tra i minimi locali appartenenti allo stesso bacino (definito nel Paragrafo 4.1). In Figura [6.12] vengono sovrapposte le funzioni dello spostamento quadratico medio per le dinamiche reali ed inerenti in modo da esaltarne le differenze. Da notare, oltre alla mancanza del plateau dovuto al regime di gabbia, come le due dinamiche si sovrappongono per tempi maggiori del tempo di rilassamento strutturale.

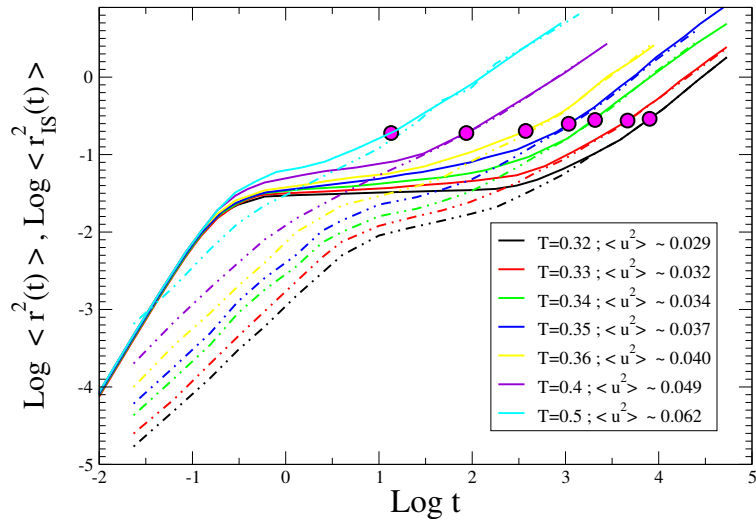


Figura 6.12: Spostamento quadratico medio per 7 stati a bond rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$. Le curve continue si riferiscono alla dinamica reale, mentre le curve tratteggiate si riferiscono alla dinamica inerente. I cerchi colorati indicano il tempo di rilassamento strutturale τ_α . Da notare come le due dinamiche coincidono per $t \geq \tau_\alpha$.

6.3 Funzione di correlazione dello stress

Nei paragrafi di questo capitolo è stato mostrato come il fatto di lavorare con bond rigido o semi-rigido, non sia stato riscontrato in nessuna funzione caratterizzante la dinamica del sistema. In questo paragrafo mostreremo invece una grandezza il cui andamento dipende dal tipo di bond utilizzato e come essa sia relazionata al fattore di Debye-Waller.

Quando applichiamo una forza improvvisa (cioè per un tempo infinitamente piccolo) ad un liquido polimerico, questo mostra inizialmente una risposta elastica, come se fosse un solido. La risposta iniziale può essere descritta da 2 quantità chiamate modulo elastico a frequenza infinita (G_∞) e modulo di bulk a frequenza infinita (K_∞). Nel presente lavoro di tesi è stata presa in considerazione solamente la prima delle due grandezze appena citate. In questo paragrafo viene riportata direttamente la funzione utilizzata mostrando come essa sia relazionata a variabili interne al sistema come il volume e l'energia. Per una trattazione più esauriente rimandiamo in [19]. Il modulo elastico di un solido isotropo, è definito come il coefficiente di proporzionalità

tra il tensore dello *stress* ed il tensore dello *strain*. Sia $u_j(x_1, x_2, x_3)$ la j -esima componente dello spostamento del punto (x_1, x_2, x_3) , allora il tensore dello strain è definito:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (6.6)$$

mentre il tensore dello stress è definito:

$$\sigma_{ij} = 2Gu_{ij} + \left(K - \frac{2}{3}G \right) \left(\sum_l u_{ll} \right) \delta_{ij} \quad (6.7)$$

Dove le quantità G e K sono rispettivamente il modulo elastico ed il modulo di bulk.

La prima trattazione di queste quantità fu studiata da Poisson nel 1831. L'espressione matematica invece fu trovata da Maxwell nel 1867 [19]. Un polimero tuttavia ha un carattere viscoelastico (vedi Paragrafo 2.4), di conseguenza la sua risposta dipende dal tempo. Il calcolo per ricavare G_∞ consiste nel rendere entrambi i tensori dipendenti dal tempo, per poi calcolarne il limite per $t \rightarrow 0$. Il calcolo del modulo elastico a frequenza infinita e della *Time-Correlation Functions* si deve a De Vault e McLennan a metà degli anni '60 [20].

La funzione di correlazione dello stress è così definita:

$$\Xi(t) = \frac{V}{k_B T} \langle J^{\alpha\beta}(t) \cdot J^{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (6.8)$$

Dove $J^{\alpha\beta}$ sono le componenti di un tensore 3 X 3 (le 3 dimensioni spaziali) date da:

$$J^{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{p_i^\alpha p_i^\beta}{m} \right) + F_i^\alpha R_i^\beta \right] \quad (6.9)$$

dove V rappresenta il volume, N il numero di monomeri e T la temperatura del sistema. Per quanto riguarda invece il tensore $J^{\alpha\beta}$, p_i^α rappresenta la α -esima componente spaziale del momento del i -esimo monomero, R_i^α è la corrispondente posizione ed m la massa del monomero. Inoltre F_i^α è la α -esima componente della forza che agisce sul i -esimo monomero. In Figura [6.13] sono riportati i risultati delle analisi di funzione di correlazione dello stress su stati a bond rigido. Per apprezzare la differenza con stati a

bond semi-rigido riportiamo la funzione di correlazione dello stress per questi ultimi, in Figura [6.14].

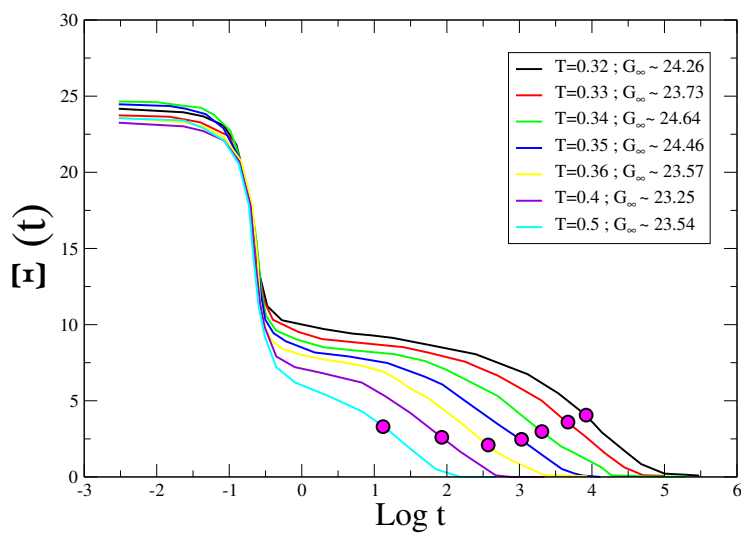


Figura 6.13: Funzione di correlazione dello stress per 7 stati con bond rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$. I cerchi colorati indicano il tempo di rilassamento strutturale τ_α .

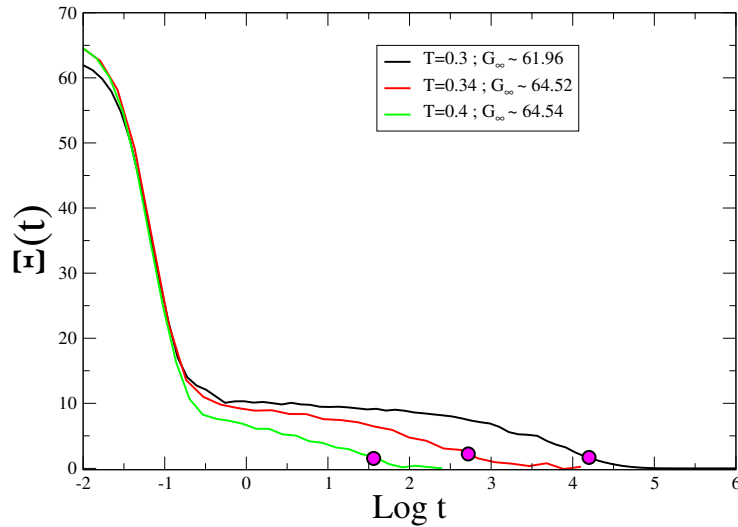


Figura 6.14: Funzione di correlazione dello stress per 3 stati con bond semi-rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$. I cerchi colorati indicano il tempo di rilassamento strutturale τ_α .

Per tempi $\text{Log } t < 0$ è presente un decadimento dovuto agli urti binari dei monomeri all'interno della gabbia. La differenza fondamentale nel tipo di bond utilizzato consiste infatti nel primo decadimento. Negli stati a bond semi-rigido, è presente un'energia elastica maggiore rispetto agli stati a bond rigido in quanto il legame è schematizzato come una “molla” con una ben definita costante elastica, e quindi è in grado di immagazzinare e dissipare una maggiore energia. Il parametro che discrimina il tipo di bond è quindi G_∞ (definito in 6.11), che assume valori più alti negli stati a bond semi-rigido. Per esempio se consideriamo un sistema di trimeri a densità $\rho = 0.984$ e temperatura $T = 0.34$ con bond rigido, questo presenta un $G_\infty = 24.64$, da confrontare con lo stesso stato a bond semi-rigido, il quale ha un $G_\infty = 64.52$. Poiché il primo decadimento della funzione di correlazione dello stress è dovuto alle vibrazioni ed agli urti dei monomeri all'interno della gabbia, ci aspettiamo che nelle strutture inerenti, questo non sia più presente. Dallo studio della funzione di correlazione dello stress di stati inerenti infatti, notiamo solamente l'ultimo decadimento dovuto alla perdita di correlazione delle configurazioni del sistema, in entrambi i tipi di bond (Figura [6.15] e Figura [6.16]).

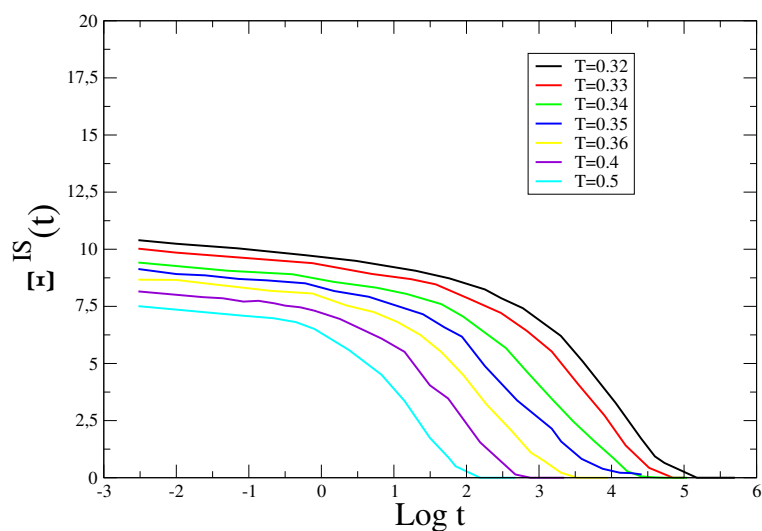


Figura 6.15: Funzione di correlazione dello stress calcolata su strutture inerenti degli stessi stati di Figura [6.13]

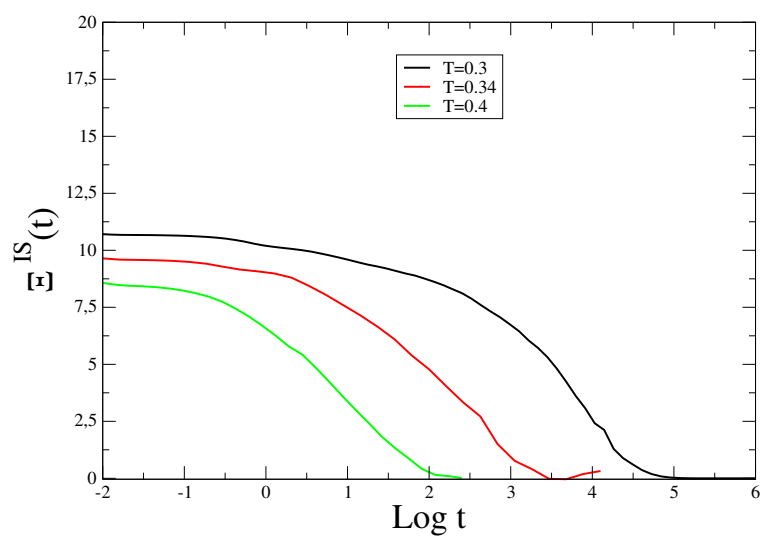


Figura 6.16: Funzione di correlazione dello stress calcolata su strutture inerenti degli stessi stati di Figura [6.14].

La funzione di correlazione dello stress delle strutture inerenti, non dipende dal tipo di bond utilizzato. Infatti due monomeri legati tra loro con

bond semi-rigido, oscillano attorno alla posizione di equilibrio (ricordiamo che il bond semi-rigido è simulato da una molla), ma poichè nelle strutture inerenti il moto vibrazionale è soppresso, questo legame appare come un bond rigido. Questo spiega sia lo stesso andamento della $\Xi(t)$ e della $\Xi^{IS}(t)$ per $\text{Log } t < 0$, sia la sovrapposizione delle due dinamiche, reale ed inerente, per $\text{Log } t \geq 0$ (decadimento configurazionale). Per esaltare maggiormente le differenze tra la funzione di correlazione dello stress calcolata su configurazioni reali e la funzione di correlazione dello stress calcolata su configurazioni inerenti, in Figura [6.17] e Figura [6.18], vengono riportati i due diversi andamenti sovrapposti. Da notare come le due diverse dinamiche coincidono per $\text{Log } t \geq 0$.

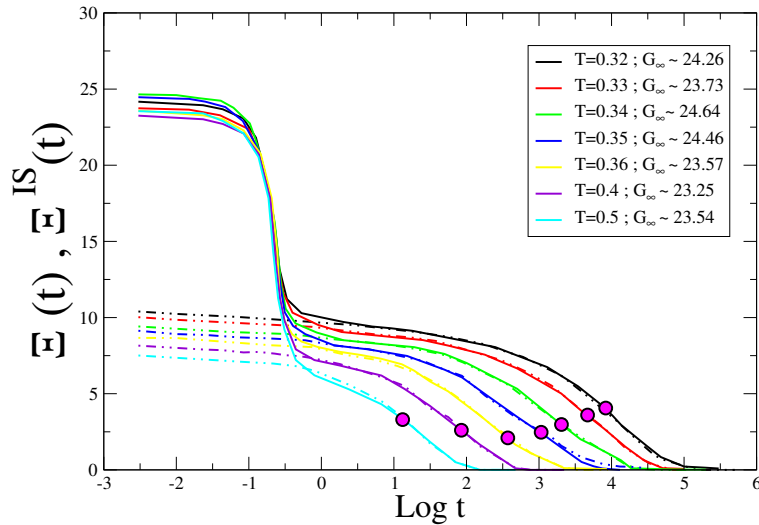


Figura 6.17: Funzione di correlazione dello stress calcolata su stati con bond rigido a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature (curve continue). Le curve tratteggiate si riferiscono alle configurazioni inerenti. I cerchi colorati indicano il tempo di rilassamento strutturale τ_{α} .

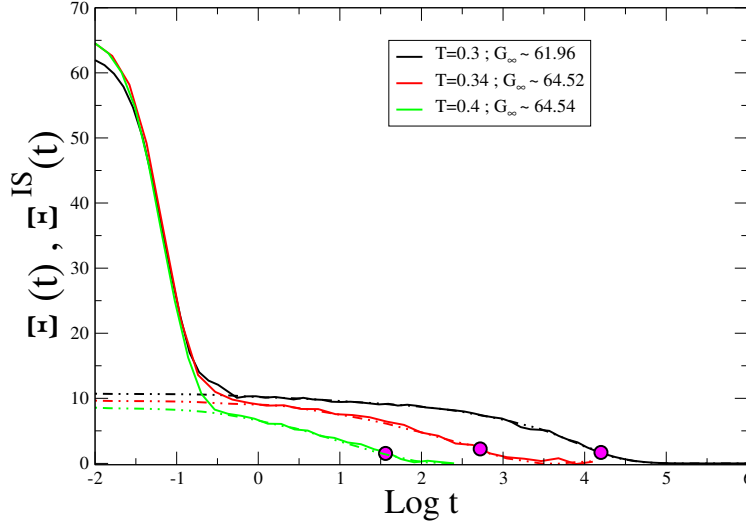


Figura 6.18: Funzione di correlazione dello stress calcolata su stati con bond semi-rigido a densità $\rho = 0.984$ per diverse temperature (curve continue). Le curve tratteggiate si riferiscono alle configurazioni inerenti. I cerchi colorati indicano il tempo di rilassamento strutturale τ_α .

In questo capitolo abbiamo visto come la funzione intermedia di scattering incoerente e lo spostamento quadratico medio si sono dimostrate grandezze fondamentali per poterne definire altre ad esempio il tempo di rilassamento ed il fattore di Debye-Waller. Allo stesso modo dalla funzione di correlazione dello stress è possibile definire 2 nuove quantità. Definiamo G_r e G_∞ come

$$G_r = G(t^*) = G(t = 1) \quad (6.10)$$

$$G_\infty = G(t = 0) \quad (6.11)$$

Dalla definizione è possibile notare che il valore di G_∞ si ottiene dall'intercetta della funzione di correlazione dello stress, con l'asse delle ordinate. Per quanto riguarda invece il modulo elastico rilassato, la scelta di prendere $t = 1$ è dovuta al fatto che per tempi inferiori abbiamo il decadimento dovuto agli urti all'interno della gabbia, ovvero viene persa la maggior parte dell'energia interna del sistema. Successivamente a t^* , il sistema appare "rilassato" e l'energia persa è dovuta solamente alla perdita di correlazione delle configurazioni. Infatti si può vedere che gli stati a temperature inferiori,

impiegano più tempo a disperdere tutta l'energia iniziale in quanto la loro dinamica è più lenta rispetto agli stati a temperatura più alta. La differenza fondamentale nel tipo di bond utilizzato consiste infatti nel primo decadimento. La funzione di correlazione dello stress è indispensabile per ricavare il valore di G_r , mentre per calcolare G_∞ , è possibile utilizzare anche un'altra funzione che fa uso della funzione di distribuzione radiale di coppia $g(r)$. Il calcolo dell'espressione è riportato in **Appendice A** [21].

$$\tilde{G}_\infty = \rho k_B T + \frac{2\pi}{15} \rho^2 \int_0^\infty g(r) \frac{d}{dr} \left[r^4 \frac{d\phi}{dr} \right] dr \quad (6.12)$$

In Tabella [6.3] riportiamo i valori misurati sui sistemi presi in esame:

N	M	Bond	p,q	ρ	T	\tilde{G}_∞	G_∞	G_r
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.32	24.13±0.74	24.26±0.21	10.0±0.4
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.33	23.47±0.72	23.73±0.21	9.5±0.4
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.34	24.49±0.72	24.64±0.20	8.9±0.3
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.35	23.84±0.71	23.46±0.22	8.5±0.3
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.36	23.72±0.69	23.57±0.19	8.0±0.2
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.4	22.79±0.68	23.25±0.18	7.1±0.2
501	3	Rigido	6,12	0.984	0.5	23.12±0.66	23.54±0.16	6.0±0.2
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.3	61.89±0.74	61.96±0.45	10.3±0.3
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.34	64.23±0.72	64.52±0.39	8.6±0.2
501	3	Semi-Rigido	6,12	0.984	0.4	64.48±0.72	64.54±0.31	6.0±0.1

Tabella 6.3: Valori ricavati per tutti gli stati analizzati: N=numero totale di monomeri, M=numero di monomeri per catena, p,q = esponenti del potenziale LJ, ρ = densità, T=temperatura, \tilde{G}_∞ =modulo elastico a frequenza infinita ricavato tramite 6.12, G_∞ =modulo elastico a frequenza infinita ricavato dall'intercetta della funzione di correlazione dello stress con l'asse delle ordinate, G_r =modulo elastico rilassato. I valori sono espressi tutti in unità ridotte.

Possiamo notare come a parità di densità e temperatura, ci sia una notevole differenza tra i valori di G_∞ negli stati con bond semi-rigido e tra gli stati con bond rigido. I valori di G_r , non dipendono dal tipo di bond utilizzato in quanto la perdita di energia, per $t > 1$, è solamente di tipo configurazionale. I valori ottenuti per i 2 tipi di bond infatti, sono tutti simili tra loro. Il passo successivo nello studio delle proprietà elastiche di liquidi sottoraffreddati è stato quello di studiare se G_∞ e G_r fossero collegati al fattore di Debye-Waller. In Figura [6.19] (pannelli a e b) è stato graficato il reciproco del fattore di Debye-Waller in funzione di G_∞ e G_∞/T .

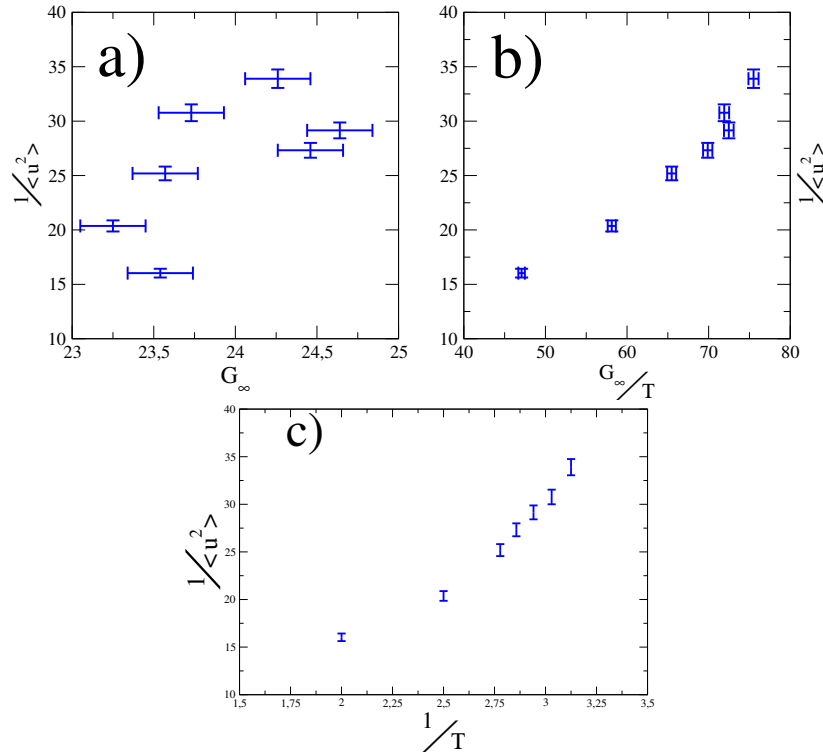


Figura 6.19: Risultati sperimentali su 7 stati a bond rigido. Sono riportati il reciproco del fattore di Debye-Waller in funzione di G_∞ (pannello a), e di G_∞/T (pannello b). Nel pannello c, è riportato il reciproco del fattore di Debye-Waller in funzione del reciproco della temperatura.

Tra $1/\langle u^2 \rangle$ e G_∞ non sembra esserci nessuna particolare relazione; migliore correlazione sembra esserci tra $1/\langle u^2 \rangle$ e G_∞/T . Tuttavia, a densità fissata, il valore di G_∞ è pressochè costante, di conseguenza è come se graficassimo il fattore di Debye-Waller in funzione della temperatura (pannello c di Figura [6.19]). Se invece focalizziamo la nostra attenzione sulla Figura [6.20], notiamo una relazione lineare tra $1/\langle u^2 \rangle$ e G_r/T .

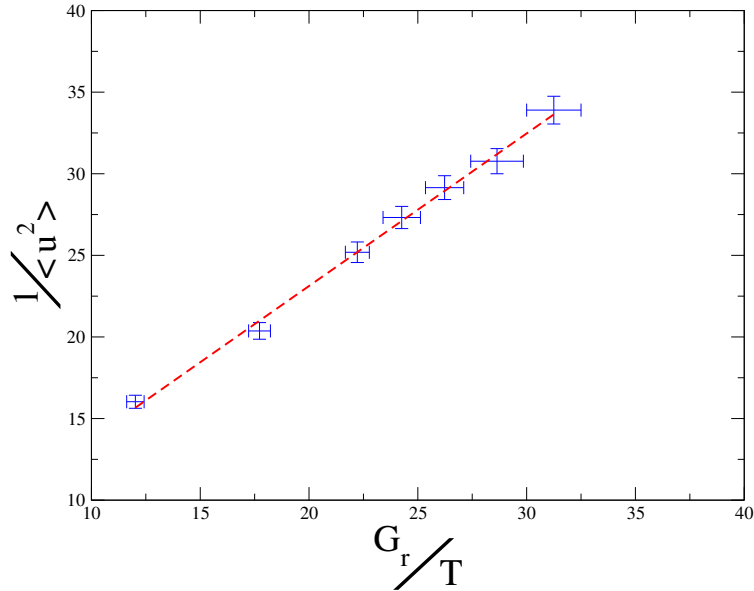


Figura 6.20: Andamento lineare del reciproco del fattore di Debye-Waller in funzione di G_r/T . La retta tratteggiata è solo una guida per gli occhi.

Possiamo concludere affermando che G_∞ non è una grandezza di particolare interesse in quanto rappresenta la risposta istantanea del sistema. Essa non dipende dalla temperatura e non sembra essere correlata con le grandezze fondamentali di nostro interesse. Al contrario il modulo elastico rilassato, che caratterizza la risposta elastica configurazionale inerente, è relazionata al fattore di Debye-Waller.

6.4 Funzione di Van Hove

La funzione di Van Hove $G(r, t)$, rappresenta una generalizzazione dipendente dal tempo della funzione di distribuzione di coppia di equilibrio ed è definita come:

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (6.13)$$

Fisicamente $G(r, t)$ rappresenta la probabilità di trovare un atomo in \mathbf{r} al tempo t se vi era un atomo nell'origine al tempo 0. In Figura [6.21] è mostrato come si arriva alla definizione matematica di $G(r, t)$.

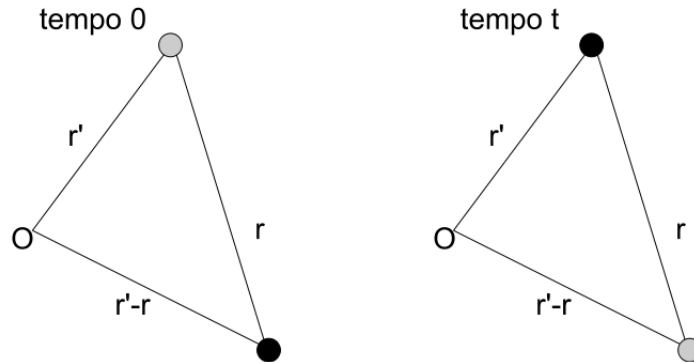


Figura 6.21: Definizione matematica della $G(r, t)$. A destra, l'atomo i -esimo si trova in posizione $\mathbf{r}' - \mathbf{r} = \mathbf{r}_i(0)$ per $t = 0$; a tale situazione corrisponde il fattore $\delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)]$ (l'integrazione della funzione δ vale uno in quanto è coinvolto un solo atomo). A sinistra l'atomo j -esimo in posizione $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_j(t)$ al tempo t ; a questa situazione corrisponde il fattore $\delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)]$. Alla combinazione delle due situazioni corrisponde $\delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}']\delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)]$. Dal momento che l'origine può essere ovunque nel liquido si integra su \mathbf{r}' . Infine considerando tutte le possibili coppie (i, j) ed una media di ensemble si giunge alla forma finale per la $G(r, t)$.

Per un sistema classico l'espressione precedente, essendo simmetrica per lo scambio degli indici dei vettori \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j , può essere riscritta come:

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle \quad (6.14)$$

Infine per un sistema liquido isotropo G risulta una funzione dello scalare r . La funzione G si separa naturalmente in due termini indicati come parte self, indicata con G_s , e parte distinct indicata con G_d .

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (6.15)$$

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle \quad (6.16)$$

La parte self è sicuramente la funzione più semplice da calcolare in quanto descrive una correlazione di moto a singola particella; essa risulta inoltre di maggiore interesse per la nostra analisi. Ricordiamo infatti che la quantità $4\pi r^2 G_s(r, t) dr$ rappresenta la probabilità che una data molecola sia ad una distanza compresa tra r e $r + dr$ dalla sua posizione iniziale dopo un tempo t . La Funzione di Van Hove è inoltre collegata allo spostamento quadratico medio ed alla funzione intermedia di scattering incoerente. Infatti la conoscenza di G_s permette di calcolare:

$$\langle r^2(t) \rangle = \int r^2 G_s(r, t) d\mathbf{r} \quad (6.17)$$

$$F_s(q, t) = \int G_s(r, t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6.18)$$

La parte self della funzione di Van Hove quindi, racchiude al suo interno molte informazioni sulla dinamica del sistema. È possibile dimostrare [16] che per un gas ideale la funzione G_s assume una forma gaussiana in r . Il modello di gas ideale è adeguato per un liquido reale per tempi brevi, ovvero quando ci troviamo nel regime balistico. Per tempi lunghi il regime diffusivo è governato invece dalle leggi dell'idrodinamica. Tuttavia la funzione G_s risulta esprimibile come una funzione gaussiana in r dal momento che il moto diffusivo è un processo gaussiano. L'approssimazione gaussiana assume la forma generica:

$$G_s^g(r, t) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2(t) \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2 \langle r^2(t) \rangle} \right) \quad (6.19)$$

dove $\langle r^2(t) \rangle = \frac{3k_B T}{m} t^2$ per tempi brevi (regime balistico), mentre per tempi lunghi (regime diffusivo) $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$, dove D è il coefficiente di diffusione.

La funzione di Van Hove è stata calcolata su stati con bond rigido di trimeri a densità $\rho = 0.984$ alle temperature di $T=0.32$, $T=0.33$, $T=0.34$, $T=0.35$, $T=0.36$, $T=0.4$, $T=0.5$. Il calcolo della parte self della funzione di Van Hove è stato sviluppato con il programma VanHove.c, scritto in linguaggio di programmazione C ed inserito come funzione nel programma di analisi

del Dott. Larini. Il programma permette di calcolare l'andamento radiale della parte self della funzione di Van Hove, già integrata sulla superficie sferica, per un intervallo temporale variabile tramite il file di parametri del programma principale di analisi.

I risultati sono mostrati Figura [6.22].

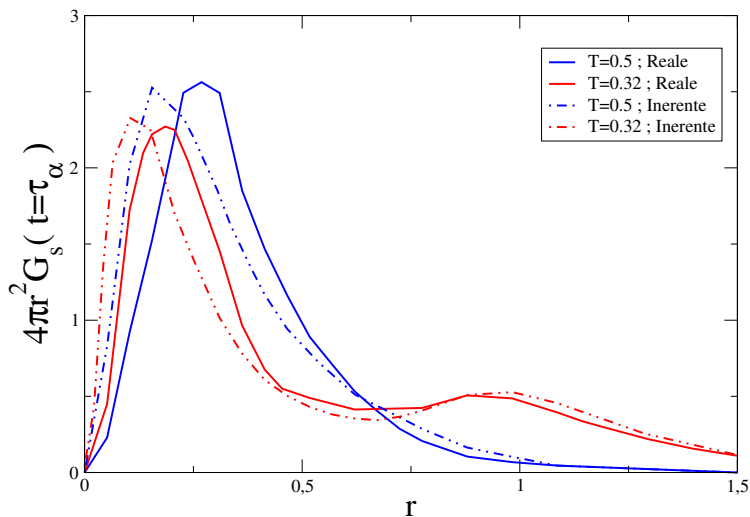


Figura 6.22: Confronto tra la funzione di Van Hove per 2 stati a densità $\rho = 0.984$ (curve continue), ed i rispettivi stati inerenti (curve tratteggiate).

Possiamo notare lo spostamento verso r maggiori del picco principale all'aumentare della temperatura. Questo è dovuto al fatto che a temperature più alte la dinamica è più veloce, di conseguenza la probabilità massima di trovare un monomero a distanza r dall'origine dopo un tempo τ_α viene riscontrata ad r più grandi. Negli stati inerenti, il picco principale si trova spostato ad r inferiori rispetto al picco degli stati reali in quanto sono stati sottratti tutti gli spostamenti dovuti alle vibrazioni termiche. Lo stato a temperatura $T=0.32$ mostra un picco secondario in prossimità di $r \approx 0.88$ (dinamica reale) ed $r \approx 0.98$ (dinamica inerente): evidenza del fatto che ci sono degli spostamenti dell'ordine del diametro dei monomeri (circa 1). Generalmente questo tipo di regime viene indicato con il termine “dinamica a salti”, ovvero spostamenti dell'ordine del diametro del monomero. Possiamo inoltre notare come ad alte temperature ($T=0.5$) questo tipo di regime sia completamente soppresso.

6.5 Conclusioni

La dinamica inerente si discrimina da quella reale per tempi inferiori al tempo di rilassamento strutturale τ_α . Negli stati inerenti tutti i monomeri si trovano in punti di equilibrio meccanico del sistema, pertanto le vibrazioni all'interno della gabbia dei primi vicini sono soppresse. Questo spiega perchè a $t > \tau_\alpha$ le due dianmiche coincidono. Per tempi inferiori invece, tutti gli andamenti dovuti al regime di gabbia vengono persi, infatti si osserva:

- Mancanza del plateau nella funzione intermedia di scattering incoerente, caratteristico del regime di gabbia.
- Mancanza del flesso nel grafico Log-Log dello spostamento quadratico medio.
- Mancanza del primo decadimento nella funzione di correlazione dello stress.
- Andamento lineare di $\frac{1}{\langle u^2 \rangle}$ in funzione di $\frac{G_r}{T}$.
- Spostamento ad r più bassi del picco principale della funzione di Van Hove.

Capitolo 7

Conclusioni

A conclusione di questo lavoro di tesi, riportiamo i risultati che sono stati ottenuti.

Un liquido è caratterizzato da una mancanza di ordine a lungo raggio, tuttavia è stata mostrata l'esistenza di un ordine a corto raggio ed è stata, in parte, caratterizzata. Molti risultati sulle proprietà statiche sono stati ricavati grazie all'utilizzo delle strutture inerenti: stati nei quali il sistema si trova in punti di equilibrio meccanico. Sono stati infatti trovati i seguenti risultati:

- La frazione di monomeri appartenenti alla stessa catena nella prima e seconda sfera di coordinazione aumenta con il peso molecolare.
- Presenza di un triplo picco, caratteristico solamente di liquidi molecolari, nella regione del secondo guscio della funzione di distribuzione radiale a coppia.
- L'ordine locale nella seconda shell si perde all'aumentare del peso molecolare.
- Gli angoli di legame all'interno di una catena polimerica non hanno una distribuzione random, ma sono definiti da precise configurazioni.
- Maggiore presenza di ordine tetraedrico presente nei sistemi di trimeri rispetto a pesi molecolari più alti.
- Presenza di ordine locale a corto raggio, limitato al guscio dei secondi primi vicini, di tipo cristallino (hcp e fcc) ed amorfo (icosaedrico).

Va inoltre sottolineato che molte di queste analisi, in precedenza utilizzate solamente per liquidi atomici, sono state estese per la prima volta ai liquidi molecolari.

L'utilizzo delle strutture inerenti ha inoltre permesso di caratterizzare un nuovo tipo di dinamica, detta inerente, nella quale i moti vibrazionali sono completamente soppressi. Abbiamo visto inoltre come lo studio della dinamica inerente equivalesse a studiare sistemi polimerici, senza il proprio regime di gabbia. Le differenze sostanziali tra le due dinamiche, si possono riassumere come segue:

- Mancanza del plateau nella funzione intermedia di scattering incoerente, caratteristico del regime di gabbia.
- Mancanza del flesso nel grafico Log-Log dello spostamento quadratico medio.
- Mancanza del primo decadimento nella funzione di correlazione dello stress.
- Andamento lineare di $\frac{1}{\langle u^2 \rangle}$ in funzione di $\frac{G_r}{T}$.
- Spostamento ad r più bassi del picco principale della funzione di Van Hove.

Lo scopo di questa tesi, non è solamente quello di caratterizzare l'ordine a corto raggio presente nei liquidi polimerici, ma deve anche spronare un'ulteriore ricerca in questo campo. In prospettiva futura, potrebbero essere studiati nuovi metodi per caratterizzare ulteriormente il tipo di ordine a corto raggio, riuscendo a comprendere in maggior dettaglio, la distribuzione statistica tra i vari tipi di cluster cristallino (fcc e hcp) ed amorfo (icosaedrico).

Appendice A

Calcolo del modulo di shear tramite integrazione della $g(r)$

Nel paragrafo 6.3 è stato mostrato come sia possibile ricavare il valore di G_∞ tramite lo studio della funzione di correlazione dello stress. Adesso mostreremo, come sia possibile esprimere le grandezze G_∞ e K_∞ come termini di funzioni di distribuzione ad uno e due corpi. Consideriamo il potenziale centrale a due corpi del tipo:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j=1}^N \phi(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|) \quad (\text{A.1})$$

dove N è il numero di corpi presenti nel sistema. La forza agente sul j -esimo corpo sarà

$$\mathbf{F} = -\nabla_{R_j} U \quad (\text{A.2})$$

Questo perchè nel caso di un potenziale centrale a due corpi vale

$$\sum_{j=1}^N F_j^\alpha R_j^\beta = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N F_{jk}^\alpha R_{jk}^\beta \quad (\text{A.3})$$

dove F_{jk} è la forza che il corpo k esercita sul corpo j , e

$$\mathbf{R}_{jk} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k \quad (\text{A.4})$$

Il modulo di shear può essere espresso come contributo di 4 termini di cui il primo vale

$$(Vk_B T)^{-1} \left\langle \sum_{j=1}^N \left(\frac{P_j^x P_j^y}{m} \right) \sum_{k=1}^N \left(\frac{P_k^x P_k^y}{m} \right) \right\rangle \quad (\text{A.5})$$

Per ragioni di simmetria, i termini dispari sono nulli, di conseguenza rimangono solamente i termini dispari in cui distinguiamo il caso di $j = k$:

$$(Vk_B T)^{-1} \sum_{j=1}^N \left\langle \frac{P_j^{2x}}{m} \right\rangle \left\langle \frac{P_j^{2y}}{m} \right\rangle = \rho k_B T \quad (\text{A.6})$$

dove ρ è la densità del sistema, ed il caso di $j \neq k$:

$$(Vk_B T)^{-1} \left\langle \sum_{j=1}^N \left(\frac{F_j^x R_j^y}{m} \right) \sum_{k=1}^N \left(\frac{F_k^x R_k^y}{m} \right) \right\rangle \quad (\text{A.7})$$

Quest'ultima quantità può essere calcolata utilizzando la relazione:

$$\langle F_j^a A \rangle = -k_B T \left\langle \left(\frac{\partial A}{\partial R_j^a} \right) \right\rangle \quad (\text{A.8})$$

dove A è una funzione arbitraria delle posizioni e dei momenti. Quest'ultima uguaglianza, si può dimostrare tramite l'identità:

$$F_j^a e^{-\frac{U}{k_B T}} = k_B T \frac{\partial}{\partial R_j^a} \left(e^{-\frac{U}{k_B T}} \right) \quad (\text{A.9})$$

A questo punto se mediamo su tutti gli angoli troviamo la forma finale del tipo

$$\tilde{G}_\infty = \rho k_B T + \frac{2\pi}{15} \rho^2 \int_0^\infty g(r) \frac{d}{dr} \left[r^4 \frac{d\phi}{dr} \right] dr \quad (\text{A.10})$$

In maniera analoga possiamo trovare l'espressione per il modulo di bulk:

$$\tilde{K}_\infty = \frac{2}{3} \rho k_B T + P + \frac{2\pi}{9} \rho^2 \int_0^\infty g(r) r^3 \frac{d}{dr} \left[r \frac{d\phi}{dr} \right] dr \quad (\text{A.11})$$

dove P è definita attraverso

$$P = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty g(r) r^3 \left[\frac{d\phi}{dr} \right] dr \quad (\text{A.12})$$

Dalle espressioni (A.10) ed (A.11) possiamo vedere come il calcolo del modulo di shear ed il modulo di bulk, sia notevolmente influenzato dal tipo

di potenziale utilizzato. Nella tesi è stato utilizzato un potenziale Lennard-Jones, pertanto riportiamo l'espressione di G_∞ nel caso utilizzato:

$$G_\infty = \frac{26}{5}\rho k_B T + 3P - \frac{24}{5}\rho \langle E \rangle \quad (\text{A.13})$$

Bibliografia

- [1] G. Grest, M. Cohen, *Adv. Chem. Phys.* **48**, 455 (1981).
- [2] P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton University (1996).
- [3] R. Hall, P. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **86**, 2943 (1987).
- [4] M. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **52**, 3038 (1970).
- [5] L. Larini, A. Ottochian, C. De Michele, D. Leporini, *Nature Physics*, **4**, 42 (2008).
- [6] W. Kob, *J. Phys. Cond. Matter*, **11**, R85 (1999).
- [7] M. Allen, D. Tildsley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press (1986).
- [8] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press (1996).
- [9] M. Tuckerman, B. Byrne, G. Martyna, *J. Chem. Phys.* **94**, 6811 (1991).
- [10] M. Tuckerman, B. Byrne, *J. Chem. Phys.* **95**, 8362 (1991).
- [11] G. Adam, J. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [12] J. Gibbs, E. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
- [13] C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **131**, 13 (1991).
- [14] U. Gedde, *Polymer Physics*, Kluwer Academic Publishers (1995).
- [15] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer (1997).

-
- [16] J. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press (1976).
- [17] A. Rahman, M.J. Mandell, J.P. Mc Tague, *J. Chem. Phys.* **64**, 1564 (1976).
- [18] J.P.K. Doye, D.J. Wales, *J. Chem. Phys.* **29**, 4859 (1996).
- [19] R. Zwanzig, R.D. Mountain, *J. Chem. Phys.* **43**, 4464 (1965).
- [20] G.P. DeVault, J.A. McLennan, *Phys. Rev.* **137A**, 724 (1965).
- [21] J.S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixture*, Butterworth Scientific (1982).
- [22] K. Yoshimoto, T.S. Jain, K. Van Workum, P.F. Nealey, J.J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 175501 (2004).
- [23] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **51**, 3728 (1969).
- [24] F.H. Stillinger, T.A. Weber, *Phys. Rev.* **25**, 978 (1982)
- [25] F.H. Stillinger, T.A. Weber, *Science*, **225**, 983 (1984)
- [27] H. Schröder, J.C. Dyre, *J. Chem. Phys.* **112**, 9834 (2000)
- [26] F.H. Stillinger, *Science*, **267**, 1935 (1995).
- [28] C. Chakravarty, P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **216**, 204508 (1998)
- [29] A. Heuer, *J. Chem. Phys.* **20**, 373101 (2008)
- [30] T.S. Grigera, A. Cavagna, I. Giardina, G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 055502 (2002)
- [31] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, *Nature Physics*, **410**, 259 (2001).
- [32] A. Ottochian, D. Leporini, , *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 298 (2011) .
- [33] A. Ottochian, C. De Michele, D. Leporini, *J. Chem. Phys.* **131**, 224517 (2009)
- [34] A.J. Greenfield, J. Wellendorf, N. Wiser, *Phys. Rev.* **A4**, 1607 (1971).

-
- [35] N.H. March, M.P. Tosi, *Introduction to liquid state physics*, World Scientific (2002).
- [36] P.J.Steinhardt, D.R.Nelson, M.Ronchetti, *Phys. Rev.* **28**, 785 (1983).
- [37] B. Klumov, P. Huber, S. Vladimirov, H. Thomas, A. Ivlev, G. Morfill, V. Fortov, A. Lipaev, V. Molotkov, *Plasma Phys.* **51**, 124028 (2009).
- [38] H. Reichert, O. Klein, H. Dosch, M. Denk, V. Honkimäki, T. Lippmann and G. Reiter, *Nature*, **408**, 6814 (2000).
- [39] A.L.Mackay, *Acta Crystallogr.* **15**, 916 (1962).
- [40] J.P.K. Doye, D.J. Wales, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5719 (2001).
- [41] F.C. Frank, *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.* **215**, 43 (1952).
- [42] D. Tsalikis, N. Lempesis, G.C. Boulougouris, D.N. Theodorou, *J. Chem. Phys.* **112**, 10628 (2008).
- [43] D. Tsalikis, N. Lempesis, G.C. Boulougouris, D.N. Theodorou, *J. Chem. Phys.* **112**, 10619 (2008).
- [44] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press (1997).