



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE,
FISICHE E NATURALI

Laurea Triennale in Fisica

**Possibilità della formazione di microfasi in
miscele colloidali e soluzioni polimeriche in
presenza di forze di deplezione**

Relatore: Dott. D. E. Pini
Correlatore: Prof. A. Vailati

Tommaso Comparin
Matricola n° 724844
Codice PACS: 64.60-.i

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

Indice

Introduzione	1
1 Modelli fisici	3
1.1 Tecnica del potenziale efficace	4
1.2 Modello di Asakura-Oosawa	7
1.2.1 Sistema di riferimento ad una componente	7
1.2.2 Sistema di riferimento a due componenti	12
1.3 Modello per dendrimeri	14
1.3.1 Sistema di riferimento	14
1.3.2 Perturbazione “Fermi-like”	16
2 Strumenti teorici	19
2.1 Densità nell’ensemble gran canonico	20
2.2 Teoria del funzionale densità	22
2.2.1 Fluido in un campo esterno	22
2.2.2 Funzionale densità	24
2.2.3 Approssimazioni	25
2.3 Relazione di Ornstein-Zernike	26
2.4 Teoria della risposta lineare	28
3 Miscele colloidali: studio e risultati	31
3.1 Tecniche usate	31
3.1.1 Sistema ad una componente	32
3.1.2 Sistema a due componenti	33
3.2 Parametri del modello	35
3.3 Caso $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$: risultati numerici	38
3.4 Caso $\sigma_2/\sigma_1 = 2.5$: risultati numerici	41
3.5 Deplezione tra sfere dure: risultati numerici	44
4 Soluzioni polimeriche: studio e risultati	46
4.1 Parametri del modello	46

<i>INDICE</i>	ii
4.2 Tecnica del funzionale densità	52
4.3 Struttura delle modulazioni	55
Conclusioni	60
Bibliografia	62

Introduzione

Nel presente lavoro si studia la possibilità della formazione di microfasi in alcuni sistemi fisici. Si parla di microfasi (o di fasi modulate) quando il profilo di densità del sistema - invece che essere uniforme nello spazio - mostra delle modulazioni la cui estensione spaziale è significativamente maggiore delle dimensioni delle particelle. Tale occorrenza è particolarmente significativa nel caso della “materia soffice”, di cui fanno parte ad esempio colloidi e soluzioni polimeriche.

In particolare si studiano sistemi nei quali l’interazione tra alcune componenti contiene anche un termine di deplezione. Il fenomeno della deplezione è un effetto che può avere luogo quando nel sistema coesistono particelle di dimensioni molto diverse e la presenza delle particelle piccole modifica l’interazione tra quelle grandi.

Il primo sistema in esame è una miscela binaria di due specie colloidali in cui l’aggiunta di un polimero di dimensioni molto minori rispetto a quelle dei colloidi causa il fenomeno della deplezione. Il modello seguito è quello di Asakura-Oosawa, in cui le particelle colloidali sono trattate come oggetti impenetrabili e i polimeri come particelle non interagenti tra di loro.

Il secondo modello in esame descrive un sistema formato da dendrimeri di seconda generazione (un tipo particolare di polimeri) e da catene polimeriche più piccole che provocano la deplezione. Al contrario del sistema precedente i dendrimeri sono particelle completamente sovrapponibili, nonostante l’interazione di coppia sia repulsiva a qualsiasi distanza. Il fenomeno della deplezione provoca una diminuzione del potenziale di coppia, che rimane comunque repulsivo.

La ricerca degli stati in cui è possibile la formazione di microfasi prende avvio dall’assunzione dell’omogeneità del sistema per poi mostrare che - in determinati stati - questa descrizione non è accettabile e cioè il sistema non è uniforme. Gli strumenti utilizzati comprendono la teoria delle funzioni di correlazione e l’equazione di Ornstein-Zernike, per ricavare dallo studio del sistema microscopico un’informazione relativa alla tendenza ad un cambiamento di fase.

Lo studio della possibilità della formazione di microfasi viene svolto per entrambi i modelli. Quando poi i risultati indicano che esistono stati in cui questo si realizza (in particolare nel secondo modello), si studia la forma delle modulazioni nello spazio attraverso la teoria del funzionale densità, cioè cercando il profilo di densità di equilibrio a partire da un principio di minimo per il gran potenziale.

Capitolo 1

Modelli fisici

In questo capitolo si considerano sistemi di riferimento formati da particelle colloidali o polimeriche e si descrivono gli effetti dell'aggiunta di una specie di particelle di diametro minore. In particolare si descrivono alcune forme analitiche delle interazioni efficaci tra le particelle grandi causate dall'aggiunta delle particelle piccole.

In sistemi di questo tipo risulta valida la descrizione dell'interazione tra le particelle grandi attraverso un potenziale efficace, che contiene al suo interno sia un termine di interazione diretta che un termine legato alla presenza delle particelle piccole. La forma di questo potenziale è determinata integrando formalmente sui gradi di libertà delle particelle piccole e riducendosi così ad uno spazio delle fasi del sistema di dimensione minore. In questo modo la trattazione del sistema risulta semplificata, senza però la possibilità di una descrizione microscopica delle particelle più piccole.

La sezione 1.1 comprende una spiegazione teorica della trattazione di un sistema di due specie di particelle attraverso un potenziale efficace.

Il primo modello considerato (sezione 1.2) è una miscela di colloidali e polimeri lineari in soluzione, con un rapporto tra i diametri di circa 20:1. Il sistema di riferimento dei colloidali è modellizzato come un gas di sfere dure impenetrabili, mentre la perturbazione dovuta all'aggiunta del polimero ha la forma di un potenziale attrattivo a range limitato. Il modello seguito presuppone che i polimeri non interagiscano tra di loro [Asakura and Oosawa, 1958].

Nel secondo caso (sezione 1.3) abbiamo usato come sistema di riferimento un potenziale puramente repulsivo ma con un valore finito a $r = 0$, proposto per un sistema di dendrimeri [Lenz, Mladek, Likos, Kahl, and Blaak, 2011]. La perturbazione provocata dall'aggiunta di polimeri lineari più piccoli è stata modellizzata con un potenziale di Fermi attrattivo [Lo Verso, Tau, and Reatto, 2003, Camargo and Likos, 2010].

In tutta la trattazione sia i colloidi che i polimeri sono stati considerati come particelle unitarie, trascurando i loro gradi di libertà interni. Quando necessario, sono stati esplicitamente segnalati maggiori dettagli o limitazioni di questa approssimazione.

1.1 Tecnica del potenziale efficace

Si consideri un sistema formato da due specie di particelle diverse (particelle 1 “grandi” e particelle 2 “piccole”) e caratterizzato quindi da tre tipi di interazione di coppia: v_{11} , v_{12} , v_{22} . Siano N_1 ed N_2 i numeri di particelle delle due specie, Ω il volume del sistema e T la sua temperatura assoluta. La Hamiltoniana complessiva del sistema comprende i termini relativi alle diverse specie:

$$H(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\}, \{\mathbf{r}_2\}, \{\mathbf{p}_2\}) = H_{11}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\}) + H_{22}(\{\mathbf{r}_2\}, \{\mathbf{p}_2\}) + H_{12}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\}, \{\mathbf{r}_2\}, \{\mathbf{p}_2\}) \quad (1.1)$$

in cui $\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\}$ e $\{\mathbf{r}_2\}, \{\mathbf{p}_2\}$ indicano gli insiemi di coordinate e impulsi delle particelle delle specie 1 e 2. Assumendo che le interazioni siano additive e a simmetria sferica e chiamando m_1 e m_2 le masse delle particelle di tipo 1 e 2, i tre termini della Hamiltoniana prendono la forma:

$$\begin{aligned} H_{11}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\}) &= \sum_{i=1}^{N_1} \frac{(\mathbf{p}_{1,i})^2}{2m_1} + V_{11}(\{\mathbf{r}_1\}) \\ H_{22}(\{\mathbf{r}_2\}, \{\mathbf{p}_2\}) &= \sum_{i=1}^{N_2} \frac{(\mathbf{p}_{2,i})^2}{2m_2} + V_{22}(\{\mathbf{r}_2\}) \\ H_{12}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{r}_2\}) &= V_{12}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{r}_2\}) \end{aligned}$$

in cui per brevità sono stati introdotti:

$$\begin{aligned} V_{11}(\{\mathbf{r}_1\}) &= \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=i+1}^{N_1} v_{11}(|\mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{1,j}|) \\ V_{22}(\{\mathbf{r}_2\}) &= \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j=i+1}^{N_2} v_{22}(|\mathbf{r}_{2,i} - \mathbf{r}_{2,j}|) \\ V_{12}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{r}_2\}) &= \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} v_{12}(|\mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{2,j}|) \end{aligned}$$

Dopodiché per ogni funzione $\Psi(\{\mathbf{p}_1\}, \{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_2\}, \{\mathbf{r}_2\})$ definita sullo spazio posizioni-impulsi del sistema, si definiscono gli operatori di traccia:

$$\begin{aligned} [Tr_1 \Psi](\{\mathbf{p}_2\}, \{\mathbf{r}_2\}) &= \frac{h^{-3N_1}}{N_1!} \int d\mathbf{p}_1^{N_1} \int d\mathbf{r}_1^{N_1} \Psi(\{\mathbf{p}_1\}, \{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_2\}, \{\mathbf{r}_2\}) \\ [Tr_2 \Psi](\{\mathbf{p}_1\}, \{\mathbf{r}_1\}) &= \frac{h^{-3N_2}}{N_2!} \int d\mathbf{p}_2^{N_2} \int d\mathbf{r}_2^{N_2} \Psi(\{\mathbf{p}_1\}, \{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_2\}, \{\mathbf{r}_2\}) \end{aligned}$$

in modo tale che la funzione di partizione canonica $Q(N_1, N_2, \Omega, T)$ possa essere espressa come doppia traccia del fattore di Boltzmann della Hamiltoniana totale:

$$Q(N_1, N_2, \Omega, T) = Tr_1 Tr_2 [e^{(-\beta H)}]$$

da cui - integrando esplicitamente sui momenti - si trova la relazione:

$$Q(N_1, N_2, \Omega, T) = \frac{(\Omega \Lambda_1^{-3})^{N_1}}{N_1!} \frac{(\Omega \Lambda_2^{-3})^{N_2}}{N_2!} Z(N_1, N_2, \Omega, T)$$

in cui Z è la parte configurazionale di Q :

$$\begin{aligned} Z(N_1, N_2, \Omega, T) &= \frac{1}{\Omega^{N_1}} \int d\mathbf{r}_1^{N_1} e^{-\beta V_{11}\{\mathbf{r}_1\}} \\ &\quad \cdot \frac{1}{\Omega^{N_2}} \int d\mathbf{r}_2^{N_2} e^{-\beta[V_{22}\{\mathbf{r}_2\} + V_{12}\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{r}_2\}]} \end{aligned}$$

Senza indicare d'ora in poi la dipendenza da N_1 , N_2 , Ω e T nella lista degli argomenti, si introducono la funzione di partizione parziale Q_2 e la sua parte configurazionale Z_2 integrando sui gradi di libertà 2:

$$\begin{aligned} Q &= Tr_1 [e^{-\beta H_{11}} Tr_2 (e^{-\beta[H_{22} + H_{12}]})] \\ &= Tr_1 [e^{-\beta H_{11}} Q_2(\{\mathbf{r}_1\})] \\ Q_2(\{\mathbf{r}_1\}) &= \frac{(\Omega \Lambda_2^{-3})^{N_2}}{N_2!} \frac{1}{\Omega^{N_2}} \int d\mathbf{r}_2^{N_2} e^{-\beta[V_{22}\{\mathbf{r}_2\} + V_{12}\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{r}_2\}]} \\ &= \frac{(\Omega \Lambda_2^{-3})^{N_2}}{N_2!} Z_2(\{\mathbf{r}_1\}) \end{aligned}$$

basandosi sul fatto che nel prendere la doppia traccia del fattore di Boltzmann di H l'ordine è irrilevante.

Il significato fisico di $Q_2(\{\mathbf{r}_1\})$ è che rappresenta la funzione di partizione delle particelle 2 nel campo esterno generato dalle particelle 1, la cui posizione è data da $\{\mathbf{r}_1\}$. Infine si definisce la Hamiltoniana efficace, funzione soltanto delle variabili relative alle particelle grandi:

$$H_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\}) = H_{11}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\}) - \frac{1}{\beta} \ln(Q_2(\{\mathbf{r}_1\})) \quad (1.2)$$

Fino ad ora non è stata usata alcuna approssimazione e la riduzione alla Hamiltoniana efficace preserva sia la funzione di partizione Q (per come è stata costruita H_{eff}) sia il valore di aspettazione di qualsiasi funzione di $(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\})$. Inoltre la scelta di integrare sui gradi di libertà 2 per descrivere attraverso H_{eff} il comportamento delle particelle 1 è finora arbitraria ed anche la scelta inversa è teoricamente ammissibile.

Ma se l'asimmetria tra le due specie (valutata attraverso il rapporto tra i diametri $q = d_2/d_1$) è accentuata allora diversi motivi rendono preferibile la trattazione seguita mediante l'integrazione sui gradi di libertà delle particelle piccole, piuttosto che l'utilizzo di una Hamiltoniana efficace $H_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_2\}, \{\mathbf{p}_2\})$ ottenuta integrando sui gradi di libertà delle particelle grandi. In primo luogo per il collegamento con gli esperimenti, in cui l'attenzione è posta prevalentemente sul comportamento delle particelle grandi.

In secondo luogo perché per i sistemi studiati e per asimmetrie significative tra i diametri delle particelle è possibile ricavare dalla forma di $H_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_1\}, \{\mathbf{p}_1\})$ che l'interazione tra le particelle 1 risulta essere esattamente o almeno approssimativamente rappresentata attraverso un potenziale di coppia. In questo caso esiste quindi un potenziale efficace adatto a descrivere l'interazione tra le particelle 1 e che contiene sia il termine di interazione diretta v_{11} che il termine aggiuntivo mediato dalla presenza delle particelle 2. La forma esplicita di V_{eff} - a meno di una costante additiva - è del tipo:

$$V_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_1\}) = v_{11}(\{\mathbf{r}_1\}) - \frac{1}{\beta} \ln(Z_2(\{\mathbf{r}_1\})) \quad (1.3)$$

Come primo esempio si consideri il potenziale di Asakura-Oosawa (descritto nella sezione 1.2), relativo ad un sistema in cui le particelle grandi sono viste come sfere dure. Per questo modello esiste un valore limite teorico q^* del rapporto q tra i diametri delle due specie di particelle, al di sotto del quale i contributi a $3, 4, \dots, N_1$ particelle sono identicamente nulli:

$$q^* = \frac{2 - \sqrt{3}}{\sqrt{3}} \simeq 0.1547 \quad (1.4)$$

La sua origine è legata al fatto che per $q < q^*$ una particella piccola può stare nello spazio libero formato tra tre particelle grandi a contatto in una configurazione equilatera e in questa configurazione la regione di deplezione può essere espressa come somma di quelle di ciascuna coppia di particelle grandi.

Un ulteriore esempio riguarda il fenomeno della deplezione in una miscela binaria di sfere dure, descritto alla fine della sezione 1.2.2. Per questo modello è stato verificato che almeno per valori di q minori di 0.2 la riduzione ad un

potenziale efficace di coppia - trascurando i contributi a più particelle - risulta in ottimo accordo con alcune simulazioni numeriche del sistema [Dijkstra, van Roij, and Evans, 1999].

1.2 Modello di Asakura-Oosawa

In questa sezione si descrivono le caratteristiche del modello di Asakura-Oosawa per il potenziale di deplezione tra colloidi dovuto alla presenza di un polimero più piccolo e non interagente. Nella prima parte si considera un sistema di riferimento di una sola specie colloidale, mentre nella seconda si considera l'effetto dell'aggiunta del polimero ad una miscela binaria di colloidali diversi.

1.2.1 Sistema di riferimento ad una componente

Si consideri un sistema formato da due specie di particelle: la specie 1 di particelle colloidali grandi (diametro σ) e la specie 2 di polimeri lineari, visti come particelle unitarie a simmetria sferica (diametro ξ). Come distanza tra le particelle si intende la distanza tra i loro centri di massa. Le interazioni tra le varie specie sono così modellizzate:

- un colloide è visto come una sfera dura impenetrabile, dal cui volume sono esclusi sia gli altri colloidali che i centri dei polimeri;
- i polimeri sono visti come oggetti non interagenti.

Le relazioni caratteristiche del sistema sono quindi:

$$v_{11}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (1.5)$$

$$v_{12}(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma + \xi)/2 \\ 0 & r > (\sigma + \xi)/2 \end{cases} \quad (1.6)$$

$$v_{22}(r) = 0 \quad (1.7)$$

Per un sistema di sfere dure, l'energia totale di interazione è nulla per qualsiasi configurazione delle particelle nel volume macroscopico Ω , dato che le particelle sono impenetrabili e l'interazione di coppia è nulla fuori dal core repulsivo. Perciò i cambiamenti di fase del sistema sono regolati soltanto dalla variazione di entropia e cioè dalla variazione del volume escluso e del volume libero a disposizione delle particelle. In particolare il volume escluso

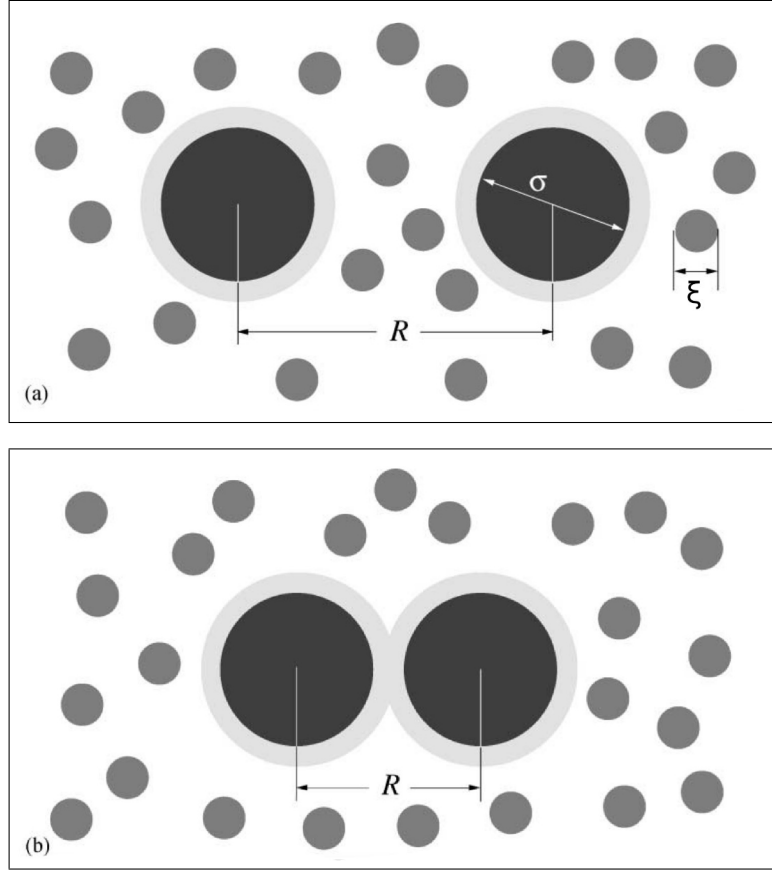


Figura 1.1: Miscela di colloidi (diametro σ) e polimeri (diametro ξ) con indicate le zone di volume escluso per i centri dei polimeri [Likos, 2001].

per i centri dei polimeri è formato dall'unione del volume di tutti i colloidi e dei corrispondenti gusci sferici di spessore $(\xi/2)$.

Per andare a valutare l'effetto nel sistema di sfere dure dato dalla presenza del polimero, si consideri una sola coppia di colloidi a distanza r immersi in molte particelle piccole (Figura 1.1).

Seguendo la (1.3), il potenziale efficace tra i due colloidi - normalizzato in modo da annullarsi per $r \rightarrow \infty$ - risulta essere:

$$V_{\text{eff}}(r) = v_{11}(r) - \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{Z_2(r)}{Z_2(r \rightarrow \infty)} \right] \quad (1.8)$$

E dal momento che le interazioni sono puramente entropiche, $Z_2(r)$ è esattamente il volume a disposizione dei polimeri (quando i colloidi sono posti a

distanza r) elevato al numero di polimeri N_2 :

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(r) &= v_{11}(r) - \frac{1}{\beta} \ln \left[\left(\frac{\Omega - 2\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 - \Omega_{\text{overlap}}(r)}{\Omega - 2\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3} \right)^{N_2} \right] \\ &= v_{11}(r) - \frac{1}{\beta} \ln \left[\left(1 - \frac{\Omega_{\text{overlap}}(r)}{\Omega - \frac{\pi}{3}\sigma^3} \right)^{N_2} \right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

in cui il volume di sovrapposizione $\Omega_{\text{overlap}}(r)$ è non nullo solo per $r < (\sigma + \xi)$ (Figura 1.1.b). Questa configurazione in cui le regioni di volume escluso dei due colloidi si sovrappongono è favorita perché aumenta $Z_2(r)$ e quindi diminuisce $V_{\text{eff}}(r)$.

Questo è in accordo con il fatto che quando i due colloidi si avvicinano si osserva un aumento del volume a disposizione per i polimeri (e quindi dell'entropia totale) ed è ulteriormente giustificato dal fatto che se non ci sono polimeri tra i due colloidi allora questi subiscono una pressione netta - causata dai polimeri circostanti - che tende a farli avvicinare.

La forma analitica del potenziale efficace dipende dalla misura del volume di sovrapposizione per una certa distanza r tra i centri dei colloidi. Per $r \in [\sigma, \sigma + \xi]$ si trova che il contributo in (1.9) dovuto alla presenza delle particelle piccole è il seguente [Asakura and Oosawa, 1958]:

$$\begin{aligned} v_{\text{AO}}(r) &= -\frac{1}{\beta} \rho_{\text{pol}}^{\text{R}} \frac{\pi}{6} (\sigma + \xi)^3 \left[\sigma^3 - \frac{3r\sigma^2}{2(\sigma + \xi)} + \frac{r^3}{2(\sigma + \xi)^3} \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \rho_{\text{pol}}^{\text{R}} \frac{\pi\sigma^3}{6} (1 + q)^3 \left[1 - \frac{3r}{2(1 + q)\sigma} + \frac{r^3}{2(1 + q)^3\sigma^3} \right] \end{aligned} \quad (1.10)$$

In cui con $\rho_{\text{pol}}^{\text{R}}$ si intende la densità in un reservoir di polimeri a temperatura e potenziale chimico uguali a quelli del polimero nella miscela. Infatti passando dalla descrizione del potenziale efficace tra due particelle grandi al caso di N_1 particelle grandi, soltanto utilizzando l'ensemble gran canonico per le particelle piccole è possibile scomporre l'interazione totale in termini a 2, 3, ..., N_1 corpi così da poter trascurare quelli esattamente o approssimativamente nulli.

Inoltre si introduce la *packing fraction* del polimero nel reservoir $\eta_{\text{pol}}^{\text{R}}$, una misura adimensionale della densità numerica delle particelle:

$$\eta_{\text{pol}}^{\text{R}} = \frac{\pi}{6} \rho_{\text{pol}}^{\text{R}} \xi^3 \quad (1.11)$$

Infine considerando le relazioni (1.5),(1.9),(1.10) e la definizione (1.11), il potenziale efficace tra i due colloidi prende la forma:

$$\beta V_{\text{eff}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\eta_{\text{pol}}^R \frac{(1+q)^3}{q^3} \left[1 - \frac{3r}{2(1+q)\sigma} + \frac{r^3}{2(1+q)^3\sigma^3} \right] & \sigma < r < (\sigma + \xi) \\ 0 & r > (\sigma + \xi) \end{cases} \quad (1.12)$$

Caratteristiche di V_{AO}

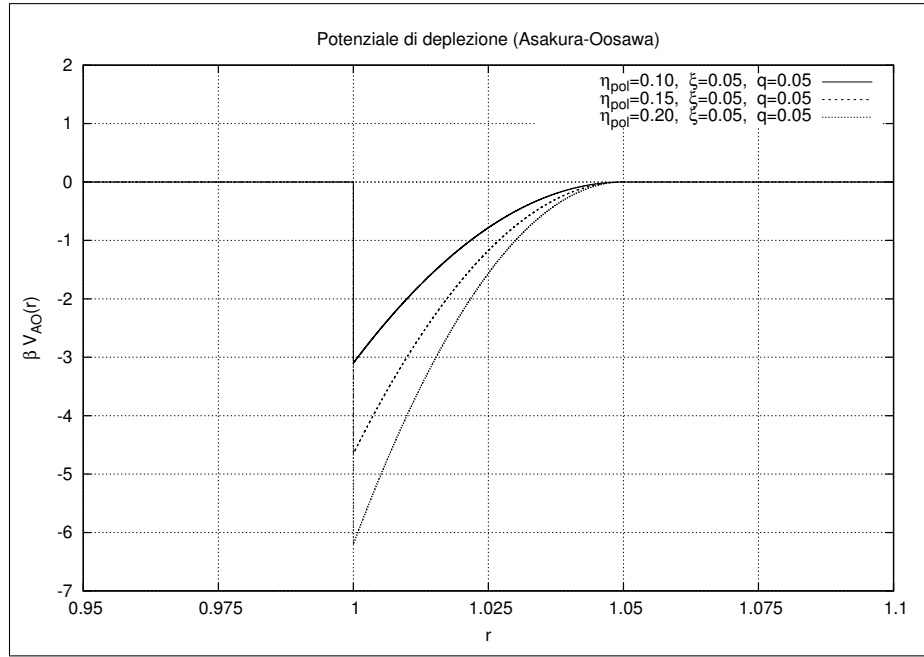
Dalla forma del potenziale di deplezione si può osservare direttamente che nell'intervallo di interesse $[\sigma, \sigma + \xi]$:

- l'intensità del potenziale V_{eff} è direttamente proporzionale alla packing fraction del polimero η_{pol}^R (che compare come prefattore);
- l'intensità del potenziale V_{eff} è inversamente proporzionale alla grandezza $q^3 = (\xi/\sigma)^3$.

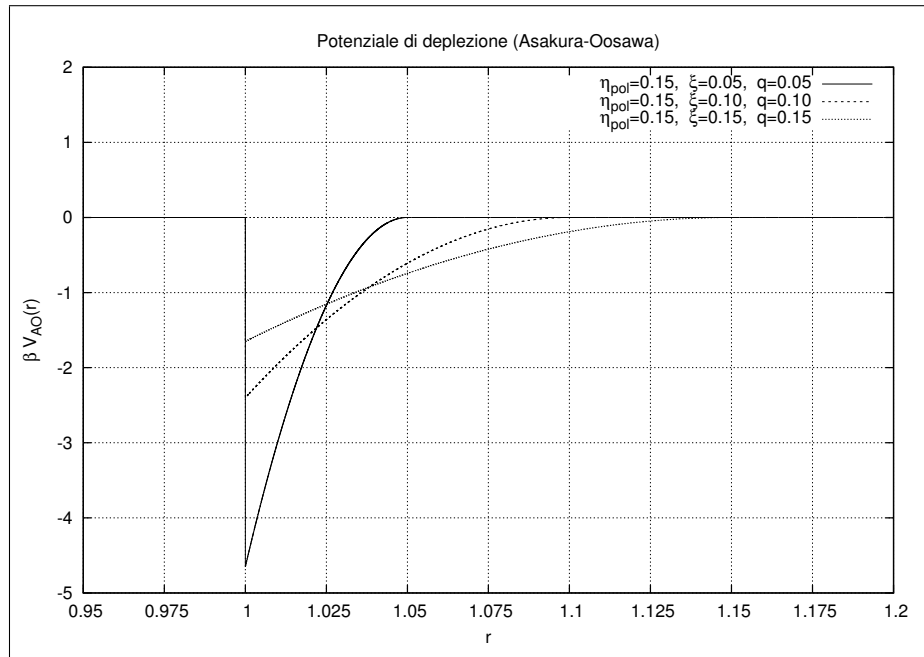
Inoltre si nota che il supporto del potenziale V_{eff} ha ampiezza esattamente uguale al diametro del polimero ξ .

Nella Figura 1.2 si riportano alcuni esempi di questa dipendenza dai parametri.

Il potenziale di deplezione proposto è *atermico*, nel senso che è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta. E dato che V_{eff} scala anche con la packing fraction η_{pol}^R del polimero, questa grandezza svolge lo stesso ruolo di una temperatura inversa per il sistema.



(a)



(b)

Figura 1.2: Profilo del potenziale di deplezione (equazione 1.12) al variare di alcuni suoi parametri. La distanza r tra i colloidi è espressa in unità di σ .

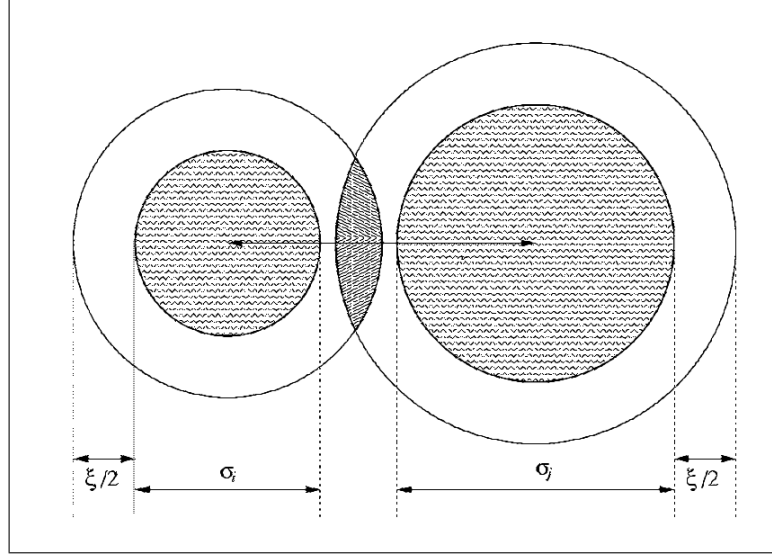


Figura 1.3: Miscela di colloidi di due specie (diametri σ_i e σ_j) e polimeri (diametro ξ) con indicate le zone di volume escluso per i centri dei polimeri [Gazzillo et al., 2006].

1.2.2 Sistema di riferimento a due componenti

La forma trovata per il potenziale efficace tra particelle grandi in soluzione con particelle piccole può essere generalizzata al caso in cui le particelle grandi siano a loro volta di due specie diverse. Considero un sistema formato da tre tipi di particelle:

- sfere dure di diametro σ_1 ;
- sfere dure di diametro σ_2 ;
- particelle polimeriche di diametro ξ non interagenti tra loro;

come tratteggiato nella Figura 1.3, in cui sono indicate le zone di volume escluso per i polimeri.

Introducendo le grandezze:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad i, j \in \{1, 2\} \quad (1.13)$$

$$R_k = \frac{\sigma_k + \xi}{2} \quad k \in \{1, 2\} \quad (1.14)$$

il potenziale di deplezione di Asakura-Oosawa tra i colloidi delle specie i, j prende la forma seguente [Gazzillo et al., 2006]:

$$\beta V_{ij}^{\text{AO}}(r) = -\frac{1}{2} \frac{\eta_{\text{pol}}^{\text{R}}}{\xi^3} \left[r^3 - 6(R_i^2 + R_j^2)r + \right. \\ \left. + 8(R_i^3 + R_j^3) - 3(R_i^2 - R_j^2)^2 \frac{1}{r} \right] \quad (1.15)$$

per $\sigma_{ij} < r < (\sigma_{ij} + \xi)$, mentre fuori da questo intervallo vale:

$$\beta V_{ij}^{\text{AO}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij} \\ 0 & r > (\sigma_{ij} + \xi) \end{cases} \quad (1.16)$$

Questo potenziale di deplezione si riduce a quello di (1.12) nel caso in cui $\sigma_1 = \sigma_2$

Deplezione tra sfere dure

Oltre all'asimmetria tra colloidi e polimeri, il sistema presenta anche un'asimmetria tra le due specie di colloidi, che hanno diametri diversi ($\sigma_1 > \sigma_2$). Quando questa asimmetria è accentuata, un effetto di deplezione tra colloidi grandi dovuto ai colloidi piccoli può affiancarsi all'effetto di deplezione dovuto alla presenza del polimero. La forma di questa ulteriore interazione non è quella di Asakura-Oosawa perché entrambe le particelle in questione sono considerate come sfere dure, mentre il modello AO si basa sul fatto che le particelle più piccole siano non interagenti.

Considerando una miscela di due specie colloidali con rapporto tra i diametri $y = \sigma_2/\sigma_1 < 1$ e definendo $h(r)$ come:

$$h(r) = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 - r}{\sigma_1}$$

si propone la seguente forma esplicita per il potenziale di deplezione tra colloidi grandi causato dalla presenza dei colloidi piccoli [Louis, Finken, and Hansen, 2000] :

$$\beta V_{\text{eff}}(r) = -3\eta_2(1+y)\{h^2(r) + \eta_2[4h^2(r) - 3yh(r)] + \\ + (\eta_2)^2[10h^2(r) - 12yh(r)]\} \quad (1.17)$$

per $r \in [\sigma_1, (\sigma_1 + \sigma_2)]$. La forma del potenziale sarebbe oscillante; nella figura 1.4 è mostrato il profilo della prima oscillazione.

Ogni volta che nel presente lavoro sarà usato il potenziale di Asakura-Oosawa (1.15) in un sistema di due specie colloidali in presenza di polimero, il suo contributo - a parità degli altri parametri - sarà confrontato con quello dovuto alla deplezione indotta dai colloidi piccoli su quelli grandi.

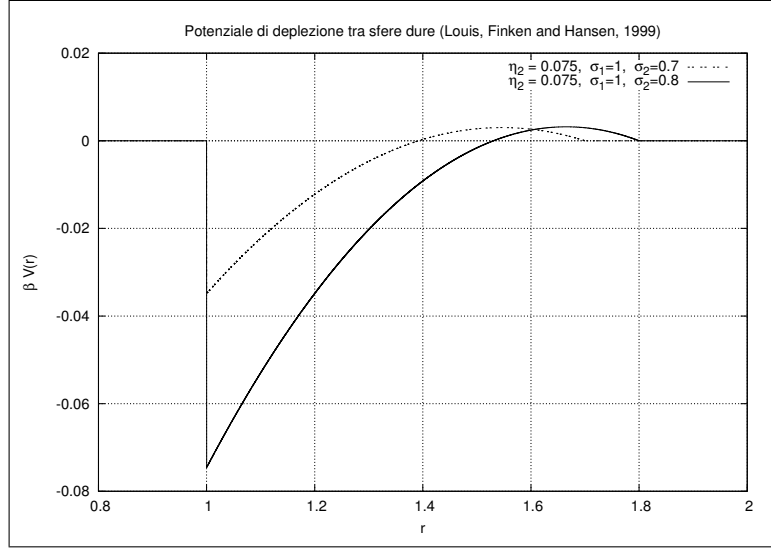


Figura 1.4: Profilo del potenziale di deplezione tra sfere dure [Louis et al., 2000] per due valori del rapporto tra i diametri. La distanza r è espressa in unità di σ_1 .

1.3 Modello per dendrimeri

Nella prima parte di questa sezione si descrive un modello per un sistema di dendrimeri, poi usato come sistema di riferimento. Si tratta di polimeri formati da un solo tipo di monomeri e che presentano una struttura ramificata; in particolare si considera il caso di dendrimeri di seconda generazione, cioè con due “strati” di monomeri intorno al “nucleo” centrale [Mladek, Kahl, and Likos, 2008, Lenz et al., 2011]. Nella seconda parte viene introdotta una perturbazione al potenziale di interazione tra dendrimeri dovuta all’aggiunta di catene polimeriche più piccole [Lo Verso et al., 2003, Camargo and Likos, 2010].

1.3.1 Sistema di riferimento

Per poter descrivere in forma analitica l’interazione tra i dendrimeri è necessario considerare alcuni elementi della loro struttura interna. In particolare vengono considerati dendrimeri anfilici di seconda generazione [Mladek et al., 2008, Lenz et al., 2011], formati da 14 monomeri con funzionalità $f = 3$ (cioè che possono formare 3 legami ciascuno). La struttura dei dendrimeri si sviluppa a partire da due unità centrali legate a cui sono legati compless-

sivamente altri quattro monomeri. A ciascuno di questi sono poi legati due monomeri più esterni.

Tra le unità monomeriche si distinguono quelle di tipo C (Core) e di tipo S (Shell): sono di tipo C i due monomeri centrali e i quattro monomeri direttamente legati ad essi, mentre sono di tipo S gli otto monomeri più esterni (non legati direttamente alle due unità centrali).

Basandosi su questa classificazione, vengono proposti due tipi di interazione microscopica tra i monomeri:

- l'interazione generale tra qualsiasi coppia di monomeri è modellizzata dal potenziale $\beta\Phi_{ij}^{\text{Morse}}(r)$ per $i, j \in \{C, S\}$, caratterizzato da un core repulsivo e da una coda attrattiva:

$$\beta\Phi_{ij}^{\text{Morse}}(r) = \varepsilon_{ij} \left\{ \left[e^{-\alpha_{ij}(r-\sigma_{ij})} - 1 \right]^2 - 1 \right\}$$

- l'interazione tra due monomeri legati è modellizzata dal potenziale $\beta\Phi_{ij}^{\text{FENE}}(r)$ (*finitely extensible nonlinear elastic*) per $i, j \in \{C, S\}$, che dipende anche dalla lunghezza di legame l_{ij} :

$$\beta\Phi_{ij}^{\text{FENE}}(r) = -K_{ij}R_{ij}^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r-l_{ij}}{R_{ij}} \right)^2 \right]$$

Effettuando delle simulazioni numeriche del sistema basate sulla scelta di un certo insieme di parametri dei potenziali microscopici Φ^{Morse} e Φ^{FENE} e fittando i risultati, è stata trovata una forma esplicita del potenziale efficace tra due dendrimeri a distanza r che include i contributi di tutte le interazioni microscopiche tra i monomeri di cui sono formati [Mladek et al., 2008, Lenz et al., 2011]:

$$\beta\Phi(r) = \varepsilon_1 \exp \left[- \left(\frac{r}{R_1} \right)^2 \right] - \varepsilon_2 \exp \left[- \left(\frac{r}{R_2} \right)^2 \right] \quad (1.18)$$

In cui la scelta di parametri - legata alla scelta dei parametri delle interazioni tra i monomeri - è la seguente:

$$\varepsilon_1 = 23.6 \quad R_1 = 3.75\sigma \quad (1.19)$$

$$\varepsilon_2 = 22.5 \quad R_2 = 3.56\sigma \quad (1.20)$$

La Figura 1.5 mostra il profilo del potenziale appena definito e permette di notare alcune sue caratteristiche. In primo luogo il potenziale è sempre repulsivo, per qualsiasi distanza r tra i dendrimeri; inoltre il valore del potenziale per $r = 0$ (cioè con i centri di massa dei dendrimeri coincidenti) è finito, diversamente dal caso dell'interazione di sfera dura precedentemente proposta per il sistema colloidale.

Caratteristiche dei dendrimeri

Nel capitolo 4 sarà mostrato che un sistema come quello appena descritto presenta la tendenza alla formazione di aggregati distribuiti su una struttura spaziale regolare; ma già la descrizione data fino ad ora permette di ricavare un'indicazione di questa tendenza.

Infatti i dendrimeri considerati sono *anfifilici*, cioè formati da una parte solvofilica (che tende ad avvicinarsi alle molecole del solvente) e da una parte solvofobica. In particolare il *core* del dendrimero (formato dai sei monomeri più interni) è solvofobico, mentre la shell esterna è solvofilica.

Avvicinando due dendrimeri a partire da grandi distanze, l'interazione repulsiva è inizialmente crescente a causa della sovrapposizione delle regioni più esterne dei dendrimeri, che avrebbero invece la tendenza a stare vicino alle molecole del solvente. Ma una volta raggiunta una certa distanza tra i centri di massa dei dendrimeri (corrispondente al massimo del profilo del potenziale, figura 1.5) la sovrapposizione inizia a coinvolgere anche i due core. È dato che questi sono solvofobici, un ulteriore avvicinamento è favorito.

Queste sono le ragioni della presenza del minimo locale del potenziale in $r = 0$ e danno un'indicazione del fatto che energeticamente non è escluso che diversi dendrimeri abbiano i centri di massa coincidenti o molto vicini. Nel capitolo 4 si daranno alcune spiegazioni teoriche ulteriori del comportamento appena descritto e dell'influenza della perturbazione associata al fenomeno della deplezione che verrà ora introdotto.

1.3.2 Perturbazione “Fermi-like”

Per un sistema di polimeri a stella con un'interazione repulsiva di riferimento di origine puramente entropica (così come era per il sistema di sfere dure) è stata introdotta una perturbazione attrattiva “*Fermi-like*” al potenziale di riferimento, la cui forma analitica è del tipo [Lo Verso et al., 2003]:

$$w(r) = -\frac{C}{\exp\left[\frac{r-A}{B}\right] + 1} \quad (1.21)$$

Questa perturbazione può avere origine da diversi meccanismi fisici, tra i quali anche un effetto di deplezione. Questo si verifica quando al sistema di riferimento si aggiunge una componente (ad esempio un polimero lineare) di diametro minore di quello dei polimeri a stella.

I parametri A e B (che determinano il range di $w(r)$) e il prefattore C sono in generale funzioni della densità del polimero depletante e del rapporto tra i diametri delle due specie.

La validità dell'approssimazione di un potenziale di deplezione attraverso la (1.21) è stata verificata [Camargo and Likos, 2010] e lo studio dei parametri ha portato ai seguenti risultati:

- la scala delle lunghezze (legata ai parametri A e B) dipende molto debolmente dal rapporto tra i diametri: ad esempio il passaggio di questo rapporto da 0.1 a 0.5 provoca una variazione massima di A e B del 10%;
- all'aumentare della densità del polimero depletante i parametri A e B diminuiscono, ma anche questo effetto è relativamente debole (un fattore 5 nella variazione della densità del depletante provoca una variazione massima del 10% per A e del 15% per B);
- il prefattore C cresce in maniera pressoché lineare con la densità del depletante.

La forma analitica proposta per il potenziale di deplezione è stata utilizzata come perturbazione nel sistema di riferimento (1.18) dei dendrimeri. In particolare il parametro C è stato considerato direttamente proporzionale alla densità del polimero depletante, mentre i parametri A e B sono stati considerati costanti rispetto a questa variabile.

La Figura 1.6 mostra l'effetto del contributo della perturbazione “Fermi-like” sul potenziale efficace tra i dendrimeri.

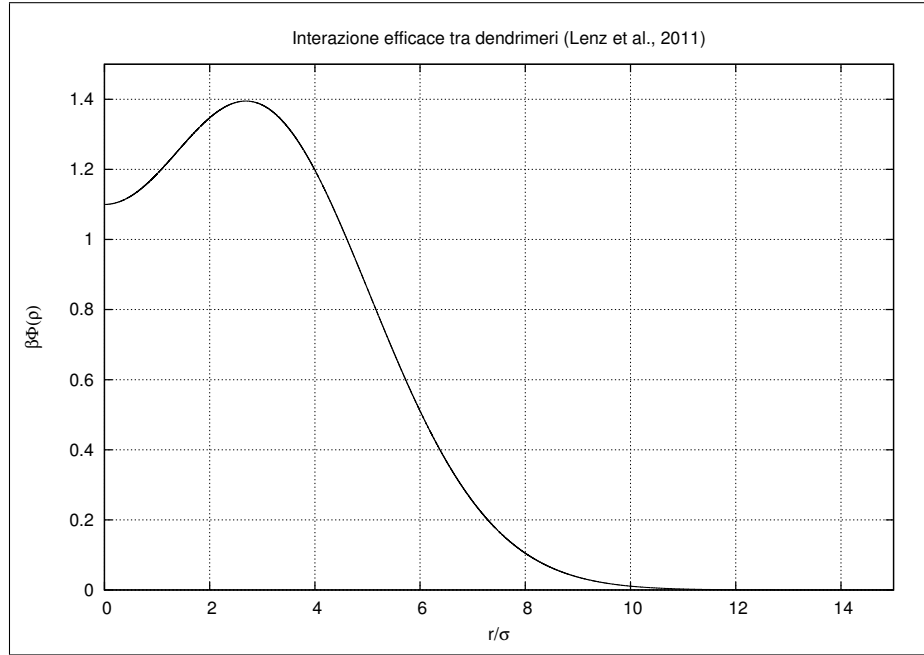


Figura 1.5: Profilo del potenziale efficace (1.18) tra dendrimeri anfifilici, con i parametri (1.19),(1.20).

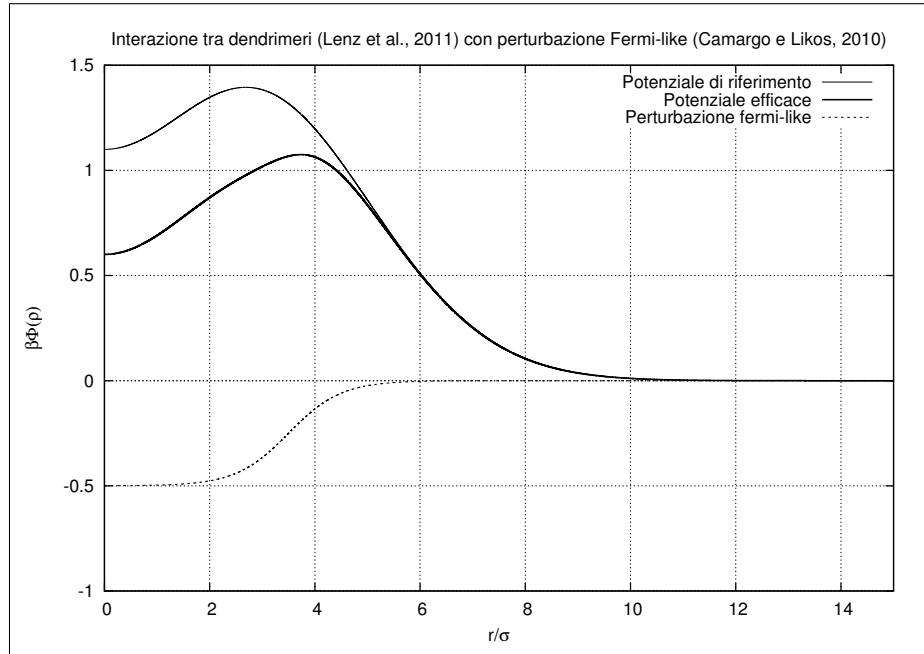


Figura 1.6: Potenziale (1.18) tra dendrimeri e perturbazione Fermi-like [Camargo and Likos, 2010], con $C = 0.5$.

Capitolo 2

Strumenti teorici

In questo capitolo si descrivono alcuni strumenti teorici adatti allo studio di fluidi non uniformi (cioè non invarianti per traslazioni), per i quali la causa della rottura della simmetria traslazionale può essere legata alla presenza di un campo esterno applicato al fluido o anche verificarsi spontaneamente.

Nella sezione 2.1 si introducono - nell'ensemble gran canonico - alcune definizioni riguardanti la densità a più particelle e la funzione di distribuzione di coppia e si riporta il collegamento con l'equazione della compressibilità.

Nella sezione 2.2 si introducono alcuni strumenti per trattare il sistema non omogeneo e si descrive la dipendenza funzionale dell'energia libera intrinseca dal profilo di densità del sistema. A partire da questi risultati si enuncia un principio di minimo per il funzionale densità e nella sottosezione 2.2.3 si descrivono alcune approssimazioni che permettono di applicarlo.

Nella sezione 2.3 si introducono le funzioni di correlazione diretta, che vengono usate per scomporre (attraverso la relazione di Ornstein-Zernike) la correlazione tra due particelle nella somma di un contributo diretto e di una parte dipendente dalle particelle circostanti.

Infine nella sezione 2.4 si introduce la teoria della risposta lineare e si mostrano le relazioni tra il fattore di struttura, la funzione di correlazione diretta di coppia e la compressibilità isoterma del sistema. In particolare si osserva come la presenza di un picco del fattore di struttura sia un'indicazione della tendenza del sistema a strutturarsi.

La trattazione del capitolo è basata principalmente su Hansen and McDonald, 2006, cap. 3.

2.1 Densità nell'ensemble gran canonico

Si consideri un sistema di particelle a temperatura T , volume V e potenziale chimico μ fissati. La descrizione attraverso l'ensemble gran canonico è caratterizzata dalla forma della funzione di partizione gran canonica Ξ e della densità di probabilità f_0 :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(N\beta\mu)}{h^{3N} N!} \iint \exp(-\beta H) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (2.1)$$

$$f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp[-\beta(H - N\mu)]}{\Xi} \quad (2.2)$$

ed il collegamento con la termodinamica si realizza attraverso la definizione del gran potenziale Ω e la relazione (2.4):

$$\Omega = F - N\mu = (U - TS) - N\mu \quad (2.3)$$

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi \quad (2.4)$$

Si noti che nella (2.1) si è usata la *attività* z , definita tramite:

$$z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} \quad (2.5)$$

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.7)$$

e la parte configurazionale Z_N della funzione di partizione, definita come:

$$Z_N = \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N \quad (2.8)$$

in cui con V_N si indica l'energia potenziale totale del sistema di N particelle.

Nell'ensemble canonico la distribuzione di probabilità della densità di n particelle in un sistema che ne contiene N è definita come:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{h^{3N} N! Z_N} \int d\mathbf{r}^{(N-n)} \exp(-\beta H)$$

in cui \mathbf{r}^n indica l'insieme delle n posizioni. Dalla definizione (2.2) si ricava la forma seguente per la probabilità $p(N)$ che il sistema abbia esattamente N particelle:

$$p(N) = \frac{z^N}{N!} Z_N$$

da cui si trova l'equivalente della densità di n particelle nell'ensemble gran canonico:

$$\begin{aligned}\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) &= \sum_{N=n}^{\infty} p(N) \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \\ &= \sum_{N=n}^{\infty} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{z^N}{N!} Z_N \right) \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int d\mathbf{r}^{(N-n)} \exp(-\beta V_N)\end{aligned}\quad (2.9)$$

In particolare la normalizzazione scelta fa sì che:

$$\int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle N \rangle \quad ; \quad \int \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle$$

La funzione $\rho^{(1)}$ - detta anche *profilo di densità* - risulta essere la media statistica di una densità microscopica $\rho_{\text{micro}}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{micro}}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\ \rho^{(1)}(\mathbf{r}) &= \langle \rho_{\text{micro}}(\mathbf{r}) \rangle\end{aligned}$$

Attraverso $\rho^{(1)}$ e $\rho^{(2)}$, si può definire la funzione di distribuzione di coppia:

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \quad (2.10)$$

il cui significato fisico è che $(\rho^{(1)}(\mathbf{r}') g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'))$ esprime la distribuzione di densità di particelle in \mathbf{r}' sotto la condizione che una certa particella sia situata in \mathbf{r} . Attraverso $g^{(2)}$ si può definire:

$$h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \quad (2.11)$$

che indica la differenza tra la $g^{(2)}$ del sistema e quella di un gas ideale.

Nel caso specifico di un sistema omogeneo e isotropo queste grandezze sono funzioni della sola distanza $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ e vengono indicate omettendo l'apice: $g(r)$ e $h(r)$. Inoltre per il sistema omogeneo il profilo di densità $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ assume un valore costante che è proprio N/V (rapporto tra numero di particelle del sistema e volume).

Infine si introduce la compressibilità isoterma χ_T :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

(in cui P è la pressione e V è il volume) e si osserva che questa grandezza è legata alle fluttuazioni del numero di particelle:

$$\frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{\rho}{\beta} \chi_T$$

Basandosi su questo risultato e sulla normalizzazione scelta per le funzioni $\rho^{(1)}$ e $\rho^{(2)}$, si ricava l'equazione della compressibilità. Questa mette in relazione la compressibilità isoterma con l'integrale della funzione di distribuzione di coppia e nel caso specifico di un sistema omogeneo prende la forma seguente:

$$\frac{\rho}{\beta} \chi_T = 1 + \rho \int h(r) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

2.2 Teoria del funzionale densità

In questa sezione si introducono alcuni strumenti adatti alla descrizione di un fluido non omogeneo. In particolare si presenta il caso in cui la rottura della simmetria traslazionale è provocata dalla presenza di un campo esterno, ma la descrizione del sistema è generale e non dipende dal meccanismo fisico che provoca la disomogeneità.

2.2.1 Fluido in un campo esterno

Si consideri un sistema di particelle sferiche in un volume V , immerso in un campo esterno $\phi(\mathbf{r})$; la sua Hamiltoniana è:

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + V_N(\mathbf{r}^N) + \Phi_N(\mathbf{r}^N)$$

in cui \mathbf{r}^N è l'insieme delle posizioni delle N particelle, K_N è l'energia cinetica del sistema e Φ_N è l'energia potenziale totale dovuta al campo esterno:

$$K_N(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

$$\Phi_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) = \int \rho_{\text{micro}}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

La presenza del campo esterno porta a ridefinire le grandezze (2.1) e (2.9) nel seguente modo:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \exp(-\beta V_N) \left(\prod_{i=1}^N z \exp[-\beta \phi(\mathbf{r}_i)] \right) d\mathbf{r}^N \quad (2.13)$$

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{1}{(N-n)!} \int \exp(-\beta V_N) \left(\prod_{i=1}^N z \exp[-\beta \phi(\mathbf{r}_i)] \right) d\mathbf{r}^{(N-n)} \quad (2.14)$$

e ad introdurre il potenziale chimico intrinseco ψ e l'energia libera intrinseca \mathcal{F} , definiti come:

$$\psi(\mathbf{r}) = \mu - \phi(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= F - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= (U - TS) - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Si verifica che i differenziali - per una variazione infinitesima nello spazio degli stati - dell'energia libera intrinseca \mathcal{F} e del gran potenziale Ω definito in (2.3) sono:

$$\delta \mathcal{F} = -S\delta T - P\delta V + \int \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

$$\delta \Omega = -S\delta T - P\delta V - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

da cui risulta naturale la scelta di considerare \mathcal{F} e Ω come funzionali rispettivamente di $\rho^{(1)}$ e di ψ . Questo permette - ad esempio - di valutare attraverso una derivata funzionale la variazione di \mathcal{F} provocata da una variazione nel profilo di densità.

In particolare, dalla forma di (2.17) e (2.18) si trova che:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} = \psi(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi(\mathbf{r})} = -\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

e questo mostra che \mathcal{F} e Ω sono collegati attraverso una trasformata di Legendre generalizzata:

$$\mathcal{F}[\rho^{(1)}] = \Omega[\psi] + \int \psi(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

2.2.2 Funzionale densità

La definizione di $\rho^{(1)}$ attraverso la relazione (2.14) mostra immediatamente che il profilo di densità dipende dal potenziale esterno ϕ . Una proprietà significativa - seppur meno evidente - è che per ogni scelta di T , di μ e dell'energia potenziale V_N è univocamente determinata la forma di ϕ che dà luogo ad un certo profilo di densità. In particolare la densità di probabilità gran canonica f_0 definita in (2.2) è a sua volta un funzionale di ϕ e questo implica la seguente proprietà: se una grandezza B è completamente determinata - per una certa scelta di μ , T e V_N - da f_0 , allora questa è necessariamente un funzionale di $\rho^{(1)}$ la cui forma $B[\rho^{(1)}]$ non dipende da ϕ esplicitamente.

È particolarmente utile specificare l'ultima affermazione nel caso in cui la grandezza in questione sia l'energia libera intrinseca \mathcal{F} . Infatti la definizione (2.2) implica - attraverso la definizione (2.15) - che:

$$\begin{aligned} \ln f_0 &= \beta\Omega - \beta K_N - \beta V_N - \beta\Phi_N + N\beta\mu \\ \Rightarrow \langle K_N + V_N + k_B T \ln f_0 \rangle &= \Omega + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \mathcal{F} \end{aligned}$$

e quindi \mathcal{F} è univocamente definito come funzionale del profilo densità:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F} [\rho^{(1)}]$$

indipendentemente dal potenziale esterno ϕ .

Le considerazioni fatte finora permettono di enunciare in forma generale un principio di minimo che assume rilevanza concreta nelle applicazioni della teoria. Infatti il profilo di densità è stato definito come media statistica in un sistema all'equilibrio e quello che si può mostrare è che questa condizione è caratterizzata dall'assunzione di un minimo da parte del gran potenziale.

Per un profilo di densità generico $n(\mathbf{r})$ (non necessariamente all'equilibrio) e per un generico potenziale esterno ϕ si definisce il funzionale:

$$\Omega_\phi[n] = \mathcal{F}[n] + \int n(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

All'equilibrio si ha che n è proprio $\rho^{(1)}$, e quindi:

$$\begin{aligned} [\Omega_\phi[n]]_{n=\rho^{(1)}} &= \Omega \\ \left. \frac{\delta \Omega_\phi}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=\rho^{(1)}} &= \left. \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=\rho^{(1)}} - \mu + \phi(\mathbf{r}) = \\ &= \psi(\mathbf{r}) - (\mu - \phi(\mathbf{r})) = \\ &= 0 \end{aligned}$$

Queste relazioni - insieme al fatto che $\Omega_\phi[n] \geq \Omega$ per ogni n - equivalgono ad affermare che Ω_ϕ è inferiormente limitato ed il minimo è proprio il gran potenziale del sistema. Un aspetto significativo di quanto trovato è che giustifica la tecnica della ricerca del profilo di densità all'equilibrio attraverso una minimizzazione del funzionale $\Omega_\phi[n]$.

2.2.3 Approssimazioni

La minimizzazione di $\Omega_\phi[n]$ spesso per semplicità è effettuata su una forma approssimata del funzionale, trovata a partire da una forma approssimata di $\mathcal{F}[\rho^{(1)}]$; in particolare risultano utili due approssimazioni: la RPA (*random-phase approximation*) e la LDA (*local-density approximation*).

In generale è possibile scrivere \mathcal{F} come somma di un termine di gas ideale - noto esattamente - e di un termine in eccesso legato all'interazione tra le particelle:

$$\mathcal{F}[\rho^{(1)}] = \mathcal{F}^{id}[\rho^{(1)}] + \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}] \quad (2.21)$$

$$\mathcal{F}^{id}[\rho^{(1)}] = k_B T \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})) - 1] d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

perciò la parte da approssimare è solamente \mathcal{F}^{ex} .

La RPA è applicata per sistemi in cui il potenziale di coppia $v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ è la somma di un termine di riferimento $v_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (che si assume di poter trattare esattamente) e di un termine di perturbazione $w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Preliminarmente si osserva che in generale la densità di coppia può essere scritta come:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2 \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}$$

e nel caso specifico di $v = v_0 + w$ la parte in eccesso di \mathcal{F} prende la forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}] &= \mathcal{F}_0^{ex}[\rho^{(1)}] + \\ &+ \frac{1}{2} \iint \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \mathcal{F}_{corr}[\rho^{(1)}] \end{aligned}$$

in cui $\mathcal{F}_{corr}[\rho^{(1)}]$ è il contributo dato dalle correlazioni indotte dalla perturbazione:

$$\mathcal{F}_{corr}[\rho^{(1)}] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \iint \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \alpha) - 1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

e in cui $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \alpha)$ rappresenta $g^{(2)}$ per un sistema con il potenziale "intermedio" $(v_0 + \alpha w)$.

L'approssimazione RPA corrisponde a trascurare il termine $\mathcal{F}_{corr} [\rho^{(1)}]$, trattando quindi la perturbazione in un'approssimazione di campo medio (nella quale le correlazioni delle densità vengono trascurate). Alla fine della sezione 2.3 sono dati alcuni dettagli sulla forma che prendono le funzioni di correlazione diretta in questa approssimazione.

L'approssimazione LDA è legata al caso limite di disomogeneità del sistema “piccole”, cioè tali che:

$$\frac{\nabla \rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\rho_0} \ll \frac{1}{\xi_0}$$

in cui ρ_0 è la densità del sistema uniforme e ξ_0 è una lunghezza di correlazione caratteristica del sistema. L'approssimazione di densità locale consiste nell'assumere che la termodinamica macroscopica si applichi a livello locale e che quindi l'energia libera intrinseca possa essere definita in ciascun punto del fluido, come in:

$$\mathcal{F} [\rho^{(1)}] = \int f(\rho^{(1)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

in cui $f(\rho^{(1)}(\mathbf{r}))$ è l'energia libera per unità di volume del fluido omogeneo a densità $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$.

In particolare il risultato (2.23) è esatto per la parte ideale di \mathcal{F} , perciò diventa:

$$\mathcal{F} [\rho^{(1)}] = \mathcal{F}^{id} [\rho^{(1)}] + \int f^{ex}(\rho^{(1)}) d\mathbf{r}$$

2.3 Relazione di Ornstein-Zernike

Le funzioni di correlazione diretta $c^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ si definiscono a partire dal contributo in eccesso dell'energia libera intrinseca:

$$\begin{aligned} c^{(1)}(\mathbf{r}) &= -\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex} [\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} \\ c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{\delta c^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}^{ex} [\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \\ c^{(n+1)}(\mathbf{r}^{(n+1)}) &= \frac{\delta c^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_{n+1})} \end{aligned}$$

In particolare attraverso (2.19) e (2.22) si mostra che $c^{(1)}$ racchiude tutta la dipendenza del profilo di densità dalle interazioni tra particelle:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = z \exp [-\beta \phi(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\mathbf{r})]$$

in cui l'attività z è stata definita in (2.5).

Per ottenere una forma utile della funzione di correlazione diretta di coppia $c^{(2)}$, si introduce la funzione di correlazione densità-densità:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle [\rho_{\text{micro}}(\mathbf{r}_1) - \langle \rho_{\text{micro}}(\mathbf{r}_1) \rangle] [\rho_{\text{micro}}(\mathbf{r}_2) - \langle \rho_{\text{micro}}(\mathbf{r}_2) \rangle] \rangle$$

per la quale si verifica che:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{\text{micro}}^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \rho_{\text{micro}}^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho_{\text{micro}}^{(1)}(\mathbf{r}_2) h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.24)$$

E inoltre vale la relazione:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = k_B T \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{\delta \psi(\mathbf{r}_2)} \quad (2.25)$$

Basandosi sulla definizione di $c^{(2)}$ e utilizzando la (2.24) e la (2.25), si può ricavare l'equazione di Ornstein-Zernike:

$$h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_3) h^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3$$

che può essere risolta ricorsivamente, dando come soluzione:

$$\begin{aligned} h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_3) c^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3 + \\ & + \iint c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_3) c^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_4) c^{(2)}(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \\ & + \dots \end{aligned}$$

Il significato fisico di questo risultato è che la correlazione totale tra due particelle (rappresentata da $h^{(2)}$) è dovuta alla somma di un contributo “diretto” e di un contributo “indiretto” mediato dalle particelle circostanti.

Nel caso particolare di un fluido uniforme e isotropo, la relazione di Ornstein-Zernike prende la forma:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) h(r_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.26)$$

in cui si è usata la convenzione di non indicare l'apice (2) per il sistema omogeneo. Prendendo la trasformata di Fourier di entrambi i membri si ottiene la relazione:

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)} \quad (2.27)$$

che fornisce - attraverso l'equazione della compressibilità (2.12) - un collegamento con la termodinamica:

$$\rho k_B T \chi_T = 1 + \rho \hat{h}(0) \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\rho k_B T \chi_T} = 1 - \rho \hat{c}(0) \quad (2.29)$$

Avendo definito le funzioni di correlazione diretta, si osserva infine che nell'approssimazione RPA - introdotta nella sezione 2.2.3 per un potenziale formato da un termine di riferimento v_0 e da una perturbazione w - queste prendono la forma:

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) \approx c_0^{(1)}(\mathbf{r}) - \beta \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.30)$$

$$c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx c_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \beta w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.31)$$

in cui le grandezze con pedice 0 sono riferite al sistema imperturbato. Questo approccio corrisponde a trattare la perturbazione in approssimazione di campo medio.

2.4 Teoria della risposta lineare

In questa sezione si considera l'azione di un debole potenziale esterno $\delta\phi(\mathbf{r})$ su un sistema uniforme di densità ρ_0 , la cui Hamiltoniana è quindi:

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N \delta\phi(\mathbf{r}_i)$$

in cui H_0 è la Hamiltoniana del sistema uniforme.

L'effetto del campo esterno è una variazione del profilo di densità:

$$\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) - \rho_0 \quad (2.32)$$

e - dato che la perturbazione è debole - è possibile assumere che l'effetto sia lineare:

$$\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.33)$$

La *funzione di risposta lineare* $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ introdotta risulta essere proprio:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left. \frac{\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta\phi(\mathbf{r}')} \right|_{\phi=0} = - \left. \frac{\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta\psi(\mathbf{r}')} \right|_{\phi=0}$$

e quindi grazie alla (2.25) vale:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\beta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

Basandosi sul fatto che il sistema imperturbato è omogeneo, quest'ultima affermazione porta a scrivere χ come:

$$\chi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -\beta [\rho_0^2 h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \rho_0 \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)]$$

Quindi la variazione del profilo di densità provocata da $\delta\phi$ può essere separata nella somma di un termine locale e di uno non locale, attraverso l'equazione di Yvon:

$$\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta\rho_0\delta\phi(\mathbf{r}) - \beta\rho_0^2 \int h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\delta\phi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$$

che equivale ad uno sviluppo di $\delta\rho^{(1)}$ al primo ordine in $\delta\phi$.

In spazio di Fourier l'equazione di Yvon diventa:

$$\begin{aligned} \delta\hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}) &= -\beta\rho_0\delta\hat{\phi}(\mathbf{k}) - \beta\rho_0^2\hat{h}(\mathbf{k})\delta\hat{\phi}(\mathbf{k}) = \\ &= -\beta\rho_0 \left[1 + \rho_0\hat{h}(\mathbf{k}) \right] \delta\hat{\phi}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Ricordando la (2.27) e definendo il fattore di struttura $S(\mathbf{k})$ come:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho_0\hat{h}(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 - \rho_0\hat{c}(\mathbf{k})} \quad (2.35)$$

si trova che:

$$\delta\hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}) = -\beta\rho_0 S(\mathbf{k})\delta\hat{\phi}(\mathbf{k}) \quad (2.36)$$

Il significato dell'ultimo risultato trovato è che il fattore di struttura $S(\mathbf{k})$ dà una misura della risposta del sistema - inizialmente omogeneo - a una debole perturbazione esterna di lunghezza d'onda $2\pi/k$. In particolare la relazione (2.28) è valida anche in forma approssimata per lunghezze d'onda molto grandi (cioè per $k \approx 0$):

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k})|_{k=0} &= \rho k_B T \chi_T \\ S(\mathbf{k})|_{k \simeq 0} &\simeq \rho k_B T \chi_T \end{aligned}$$

Da quanto ricavato, si possono estrarre alcuni dettagli sulla tendenza del sistema a strutturarsi. Infatti quando $S(\mathbf{k})$ presenta un picco $S(\tilde{\mathbf{k}}) \gg 1$ per un certo vettore d'onda, significa che è sufficiente una perturbazione - anche se molto debole - caratterizzata da una lunghezza d'onda $2\pi/\tilde{k}$ per provocare

un cambiamento significativo nel sistema. Se questo avviene per vettore d'onda nullo, l'indicazione è che il sistema ha una tendenza a strutturarsi su fasi di dimensioni caratteristiche macroscopiche; se invece il picco di S è a vettore d'onda non nullo, allora la tendenza del sistema è quella di formare *microfasi* di lunghezza caratteristica $2\pi/\tilde{k}$.

Quanto appena descritto sarà usato concretamente per studiare la tendenza di alcuni sistemi a formare microfasi.

Capitolo 3

Miscele colloidali: studio e risultati

In questo capitolo si riportano i risultati trovati nello studio di miscele colloidali in presenza di polimero con l'interazione di deplezione della forma di Asakura-Oosawa.

Il sistema è quello già descritto nella sezione 1.2, formato da due specie diverse di colloidi e da un polimero - significativamente più piccolo - in soluzione. Gli strumenti introdotti nelle sezioni 2.3 e 2.4 vengono ulteriormente sviluppati per il caso teorico di sistemi ad una componente e per il caso in esame di miscele binarie.

Nelle sezioni 3.3 e 3.4 si riportano i risultati trovati per due diverse scelte del rapporto tra i diametri dei colloidi, mostrando per quali scelte dei parametri è previsto che la formazione di fasi non omogenee sia favorita rispetto alla separazione in fasi macroscopiche.

Infine nella sezione 3.5 si verifica che l'approssimazione in cui si trascurano gli effetti di deplezione sui colloidi grandi provocati dai colloidi piccoli non influisce significativamente sui risultati trovati.

3.1 Tecniche usate

In questa sezione si mostra come sia possibile determinare - attraverso lo studio del fattore di struttura - la tendenza di un sistema a strutturarsi su fasi macroscopicamente estese o su fasi non omogenee.

In particolare si tratta il sistema come se fosse omogeneo e si mostra quali condizioni portano ad invalidare questa ipotesi indicando quindi la tendenza ad un cambiamento di fase. Inoltre si descrivono alcune caratteristiche della fase a cui è previsto che il sistema possa passare.

Si considera inizialmente un sistema ad una componente, per poi generalizzare al caso di miscele binarie.

3.1.1 Sistema ad una componente

Nella sezione 2.4 si è dedotto che in un sistema uniforme di una sola componente il fattore di struttura $S(k)$ è legato alla densità ρ e alla funzione di correlazione diretta $c(r)$ attraverso:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho \widehat{c}(k)}$$

Inoltre per trattare il caso di un potenziale tra le particelle formato da un termine di riferimento v_0 e da una perturbazione w si è introdotta l'approssimazione RPA (sezione 2.2.3), secondo cui:

$$c(r) = c_0(r) - \beta w(r)$$

da cui si ottiene:

$$\rho S(k) = - \frac{1}{-\frac{1}{\rho} + \widehat{c}_0(k) - \beta \widehat{w}(k)} \quad (3.1)$$

Si introduce ora la notazione c_t per la funzione di correlazione definita includendo anche il contributo di gas ideale all'energia libera intrinseca \mathcal{F} :

$$\begin{aligned} c_t^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F} [\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} = \\ &= c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)} \end{aligned}$$

In questo modo nel sistema in esame (uniforme a densità ρ e trattato attraverso l'approssimazione RPA) vale la relazione:

$$\widehat{c}_t(k) = \left(-\frac{1}{\rho} + \widehat{c}_0(k) \right) - \beta \widehat{w}(k) = \widehat{c}_{t,0}(k) - \beta \widehat{w}(k)$$

in cui $c_0(r)$ indica la funzione di correlazione diretta del sistema di riferimento, definita nel modo usuale attraverso:

$$c_0(r)|_{\mathbf{r}=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} = c_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}_0^{ex} [\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)}$$

Quindi la relazione (3.1) assume la forma:

$$\rho S(k) = - \frac{1}{\widehat{c}_t(k)} \quad (3.2)$$

Dal momento che il fattore di struttura deve essere una quantità sempre positiva, allora $\widehat{c}_t(k)$ deve essere negativo $\forall k$ perché la descrizione del sistema sia coerente. Al variare dei parametri del sistema, può realizzarsi la condizione in cui $\widehat{c}_t(k)$ assume un massimo per un certo vettore d'onda \widetilde{k} e questo massimo vale esattamente $\widehat{c}_t(\widetilde{k}) = 0$. In questo caso il fattore di struttura in $k = \widetilde{k}$ avrebbe una divergenza, se la descrizione usata per il sistema uniforme fosse ancora valida. Ma questo mostra proprio che il sistema non può più essere considerato come omogeneo e che mostra una tendenza a cambiare fase. Il valore di \widetilde{k} permette di ricavare alcune informazioni sul tipo di fase a cui il sistema tende a passare, come sarà spiegato più in dettaglio nella sezione seguente.

3.1.2 Sistema a due componenti

Finora si è considerato un sistema ad una sola componente; la generalizzazione della (3.1) al caso di una miscela binaria avviene attraverso la definizione degli analoghi “parziali” di ρ , h , S e c_t per ogni $i, j \in \{1, 2\}$, dove i e j indicano le componenti della miscela:

$$\begin{aligned}\rho_{ij} &= \sqrt{\rho_i \rho_j} \\ h_{ij}(r)|_{r=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} &= h_{ij}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{\rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_i^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho_j^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - 1 \\ S_{ij}(k) &= \delta_{ij} + \rho_{ij}\widehat{h_{ij}}(k) \\ c_{t,ij}(r)|_{r=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} &= c_{t,ij}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho_i^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta \rho_j^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \\ c_{t,ij}(r) &= -\frac{\delta_{ij}}{\rho_i} \delta(r) + c_{0,ij}(r) - \beta w_{ij}(r)\end{aligned}$$

e porta a:

$$\begin{pmatrix} \rho_{11}S_{11}(k) & \rho_{12}S_{12}(k) \\ \rho_{12}S_{12}(k) & \rho_{22}S_{22}(k) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \widehat{c}_{t,11}(k) & \widehat{c}_{t,12}(k) \\ \widehat{c}_{t,12}(k) & \widehat{c}_{t,22}(k) \end{pmatrix}^{-1} \quad (3.3)$$

da cui:

$$\begin{pmatrix} \rho_{11}S_{11}(k) & \rho_{12}S_{12}(k) \\ \rho_{12}S_{12}(k) & \rho_{22}S_{22}(k) \end{pmatrix} = -\frac{1}{\det(\widehat{c}_t(k))} \begin{pmatrix} +\widehat{c}_{t,22}(k) & -\widehat{c}_{t,12}(k) \\ -\widehat{c}_{t,12}(k) & +\widehat{c}_{t,11}(k) \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

La richiesta che la matrice $\{\rho_{ij}S_{ij}(k)\}$ sia definita positiva, implica che la matrice inversa di $\{\widehat{c}_{t,ij}(k)\}$ deve essere definita negativa. In particolare

sono negativi tutti gli elementi di:

$$\begin{pmatrix} +\widehat{c}_{t,22}(k) & -\widehat{c}_{t,12}(k) \\ -\widehat{c}_{t,12}(k) & +\widehat{c}_{t,11}(k) \end{pmatrix}$$

e quindi il segno globale del termine di destra della (3.4) dipende solamente dal segno di:

$$\det \begin{pmatrix} -\frac{1}{\rho_1} + \widehat{c}_{0,11}(k) - \beta \widehat{w}_{11}(k) & \widehat{c}_{0,12}(k) - \beta \widehat{w}_{12}(k) \\ \widehat{c}_{0,12}(k) - \beta \widehat{w}_{12}(k) & -\frac{1}{\rho_2} + \widehat{c}_{0,22}(k) - \beta \widehat{w}_{22}(k) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Perciò nel caso di miscele binarie caratterizzate da un potenziale $v_{ij}(r) = v_{0,ij}(r) + w_{ij}(r)$ e trattate nell'approssimazione RPA è sufficiente studiare il comportamento del determinante (3.5). Le condizioni in cui questa grandezza si annulla corrispondono agli stati per i quali la assunzione di uniformità del sistema non è più valida e che quindi hanno una tendenza a strutturarsi.

Funzione di Mayer

Introducendo l'approssimazione RPA (sezione 2.2.3) per un sistema in cui il potenziale di coppia è formato da un termine di riferimento v_0 e da un termine di perturbazione w , si è scritta la funzione di correlazione diretta per un sistema uniforme come:

$$c(r) \approx c_0(r) - \beta w(r)$$

Questa a sua volta può essere considerata un'approssimazione della relazione scritta attraverso la *funzione di Mayer* di $\beta w(r)$:

$$c(r) \approx c_0(r) + (e^{-\beta w(r)} - 1)$$

da cui la RPA si ottiene linearizzando l'esponenziale rispetto a $\beta w(r)$.

Per lo studio del modello di Asakura-Oosawa l'uso della relazione basata sulla funzione di Mayer è preferibile per diversi motivi: è più adeguata a descrivere potenziali che variano molto su range piccoli; risulta esatta nel limite di bassa densità dei colloidi; garantisce valori consistenti per il secondo coefficiente del viriale. Per queste ragioni, da qui in avanti in questo capitolo sarà utilizzata sempre la generalizzazione dell'approssimazione RPA basata sulla funzione di Mayer.

Funzioni di correlazione diretta della miscela di sfere dure

Nelle sezioni seguenti il sistema di riferimento considerato è una miscela binaria di colloidi caratterizzati da un'interazione di sfera rigida. Per questo

sistema la forma delle funzioni di correlazione diretta non è nota esattamente ma può essere scritta generalizzando il modello di Verlet-Weis per sistemi ad una componente al caso di miscele binarie [Grundke and Henderson, 1972, Lee and Levesque, 1973].

3.2 Parametri del modello

Si consideri ora il caso di una miscela colloidale in presenza di polimero, in cui il potenziale v_{ij} tra colloidi delle specie i e j è formato da un termine di riferimento di sfera dura e da un termine di deplezione:

$$v_{ij}(r) = v_{\text{HS},ij}(r) + v_{\text{AO},ij}(r) \quad (3.6)$$

(come definito in (1.15) e (1.16)). Il modello è completamente determinato dai seguenti parametri:

- i diametri σ_1 e σ_2 delle due specie dei colloidi;
- il diametro ξ del polimero.

Ma per la descrizione del sistema è necessario specificare anche:

- la packing fraction dei colloidi η ;
- la packing fraction del polimero nel reservoir $\eta_{\text{pol}}^{\text{R}}$, come introdotta nella sezione 1.2.1;
- la concentrazione x sulle packing fraction dei colloidi, tale che $\eta_1 = x\eta$ e $\eta_2 = (1 - x)\eta$.

Dopo aver fissato i parametri $\{\sigma_1, \sigma_2, \xi\}$ e scelto un valore di x , si è studiato il sistema al variare di η e $\eta_{\text{pol}}^{\text{R}}$. In particolare si è ricercata la condizione di annullamento di $(\det \hat{c}_t)$, definito come in (3.5). Dal momento che (come spiegato nella sezione 1.2.1) il sistema è atermico, è possibile scegliere di usare $\eta_{\text{pol}}^{\text{R}}$ alla stregua di una temperatura inversa, perciò d'ora in poi questa grandezza sarà identificata con β . Per alcune scelte di η , si è poi effettuata la ricerca di due valori critici di β tali che:

- per $\beta = \beta_A$ si verifica che:

$$\begin{aligned} \det \hat{c}_t(k)|_{k=0} &= 0 \\ \frac{d}{dk} \det \hat{c}_t(k) \Big|_{k=0} &= 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

- per $\beta = \beta_B$ esiste un vettore d'onda non nullo $k_{\min} \neq 0$ per cui si verifica che:

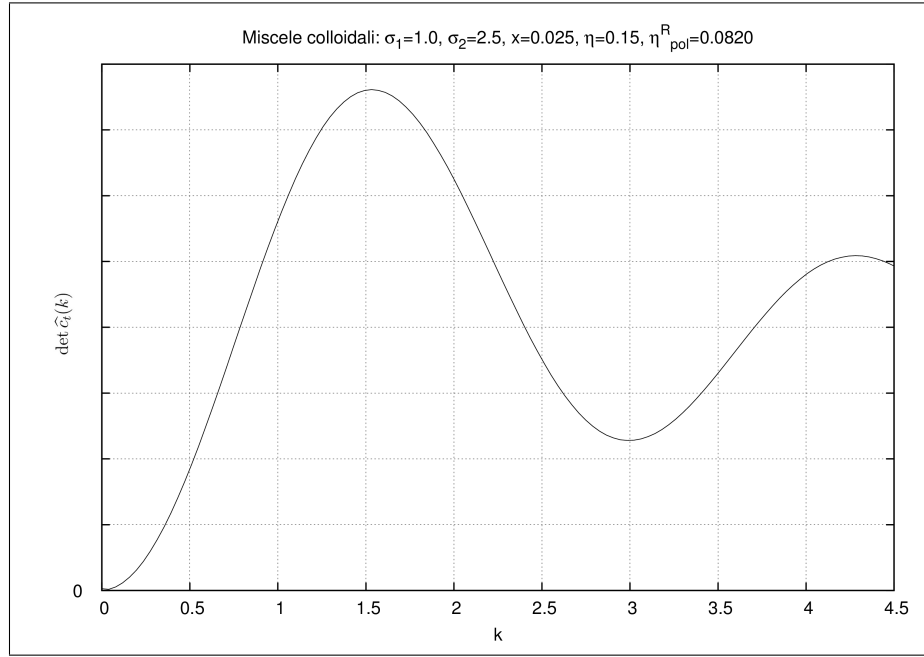
$$\begin{aligned} \det \hat{c}_t(k)|_{k=k_{\min}} &= 0 \\ \frac{d}{dk} \det \hat{c}_t(k) \Big|_{k=k_{\min}} &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

e si sono riportate nel piano (η, β) le due serie di dati per β_A e β_B . In particolare si è partiti da valori di β fisicamente significativi (cioè per i quali la matrice dei fattori di struttura risulta definita positiva) e si è fatto crescere β fino a raggiungere uno tra β_A e β_B . Questa condizione sarebbe già indicativa di una transizione di fase e perciò non sarebbe significativo considerare stati con β ancora maggiore. Tuttavia dopo aver raggiunto ad esempio β_A si è comunque fatto crescere β fino a trovare la condizione caratteristica di β_B . Per questo motivo per ogni set di dati $\{\eta, \beta_A, \beta_B\}$ il maggiore tra β_A e β_B è un valore solo indicativo.

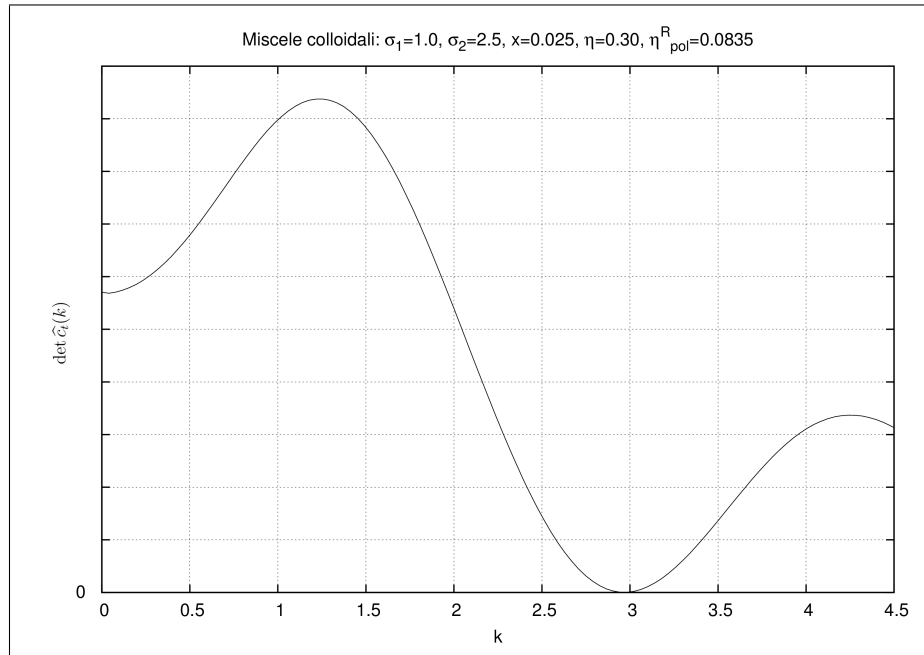
Al variare di η si sono potute osservare diverse situazioni (rappresentate nelle figure 3.1a e 3.1b):

- se $\beta_A < \beta_B$ allora partendo da una situazione fisicamente significativa e facendo crescere β (cioè “raffreddando” il sistema) si osserva che la prima instabilità a verificarsi è quella a vettore d'onda nullo, corrispondente alla separazione tra due fasi macroscopicamente estese. Nel caso di miscele si può trattare di una transizione di tipo liquido-vapore in cui le due fasi hanno concentrazioni simili ma densità molto diverse; oppure di una transizione di demiscelamento, in cui le due fasi hanno densità simili ma concentrazioni molto diverse.
- viceversa se $\beta_A > \beta_B$ allora la prima instabilità che si osserva “raffreddando” il sistema è caratterizzata da una lunghezza caratteristica finita, dell'ordine di $2\pi/k_{\min}$, indicativa della tendenza a formare una fase non omogenea.

Perciò confrontando le due serie di dati si possono distinguere - al variare di η - le zone in cui è favorita la formazione di fasi non omogenee da quelle in cui questo fenomeno non si verifica perché è preceduto da una separazione di fase macroscopica.



(a)



(b)

Figura 3.1: Ricerca delle condizioni di annullamento del determinante:
 (a) a vettore d'onda nullo (b) a vettore d'onda non nullo.

3.3 Caso $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$: risultati numerici

Si sono scelti i seguenti valori per i diametri σ_1 e σ_2 e per il diametro ξ del polimero:

$$\sigma_1 = 1.0$$

$$\sigma_2 = 1.2$$

$$\xi = 0.05$$

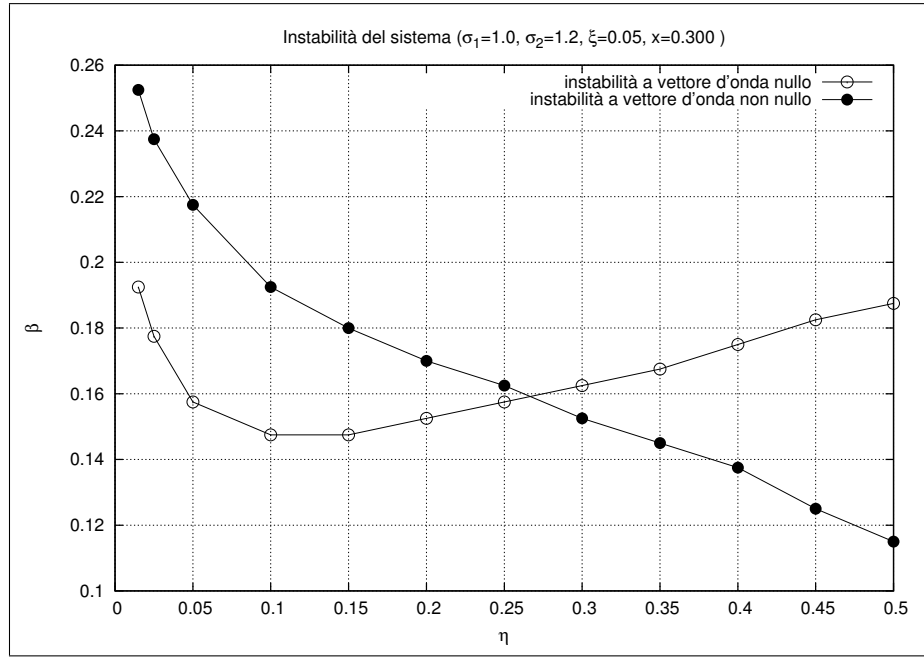
e il valore di η (packing fraction totale dei colloidi) è stato fatto variare tra $\eta_{\min} = 0.015$ e $\eta_{\max} = 0.5$.

Per ogni valore di η si sono cercati i due valori β_A e β_B della packing fraction del polimero nel reservoir (che svolge il ruolo di temperatura inversa per il sistema) corrispondenti alle instabilità a vettore d'onda nullo (condizione 3.7) e a vettore d'onda non nullo (condizione 3.8).

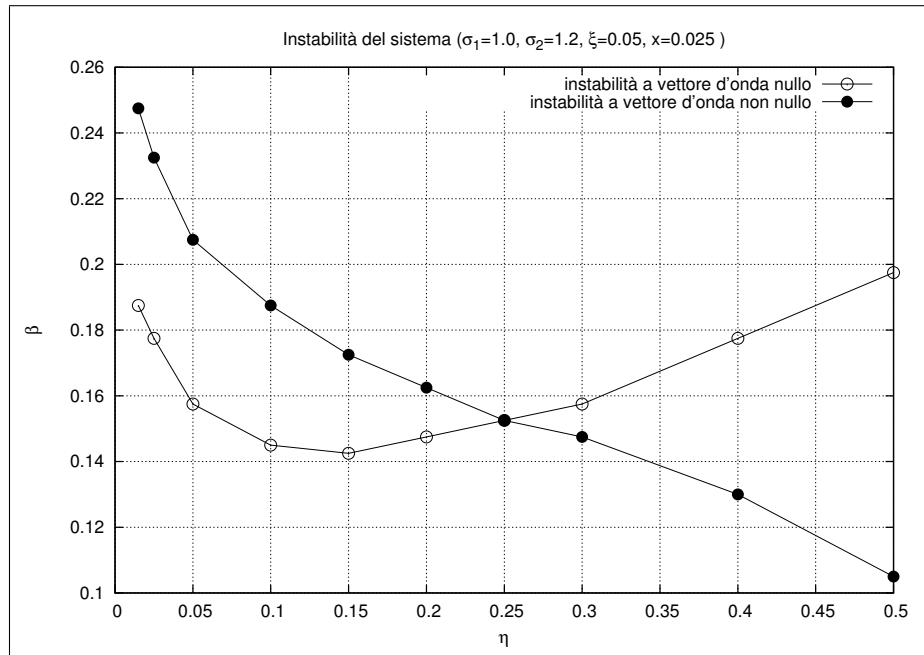
L'intero procedimento è stato ripetuto per due casi:

- concentrazione in packing fraction del colloide piccolo $x = \eta_1/(\eta_1 + \eta_2) = 0.300$, corrispondente ad una concentrazione in densità di $\rho_1/\rho = 0.425$;
- concentrazione in packing fraction del colloide piccolo $x = \eta_1/(\eta_1 + \eta_2) = 0.025$, corrispondente ad una concentrazione in densità di $\rho_1/\rho = 0.042$.

I risultati sono riportati nelle figure 3.2a e 3.2b. Per entrambe le scelte di x si può osservare un'intersezione tra le curve che rappresentano le instabilità a vettore d'onda nullo e non nullo. Dai grafici si possono distinguere due zone nell'intervallo di η : nella zona di η piccolo la prima instabilità incontrata raffreddando il sistema è quella che coincide con una separazione di fase macroscopica, mentre per η grande è l'instabilità a vettore d'onda non nullo la prima a verificarsi. Quindi è in questa seconda zona che ci si può aspettare la formazione di fasi non omogenee.



(a)



(b)

Figura 3.2: Instabilità per la miscela colloidale debolmente asimmetrica ($\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$) in presenza di polimero. Concentrazione in packing fraction del colloide piccolo: (a) $x = 0.300$, (b) $x = 0.025$.

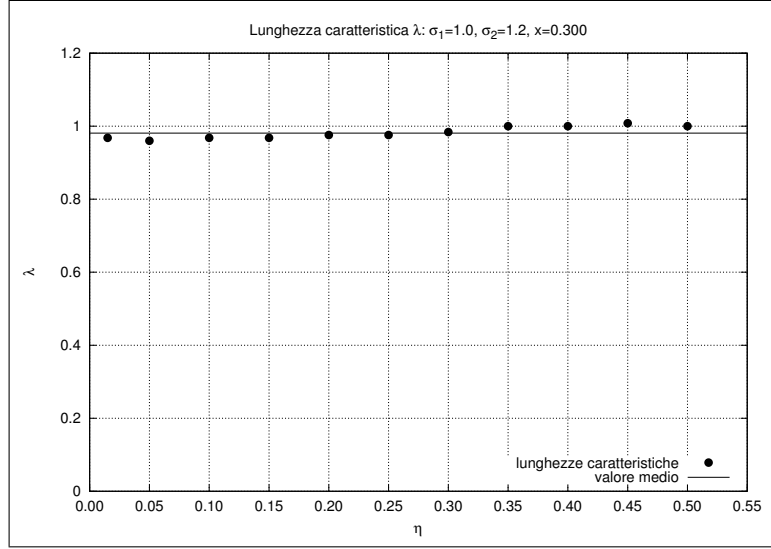


Figura 3.3: Lunghezza caratteristica delle modulazioni. λ è espresso in unità del diametro del colloide più piccolo.

Per quanto riguarda la curva delle instabilità a vettore d'onda non nullo, per ogni valore di η la condizione (3.8) prevede l'esistenza di un vettore d'onda k_{\min} in cui si annulla $[\det(\hat{c}_t(k))]$. Quindi le modulazioni che si possono formare nel sistema hanno una lunghezza caratteristica dell'ordine di:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k_{\min}}$$

e si osserva - per le scelte dei parametri effettuate - che i valori della lunghezza caratteristica λ hanno una distribuzione molto piccata intorno al valor medio $\lambda_{\text{mid}} = 0.981$ (figura 3.3). L'unità di misura scelta è il diametro del colloide minore, quindi λ risulta poco più piccolo del diametro del colloide maggiore. Questo risultato si può interpretare considerando che in questo caso la curva delle instabilità a vettore d'onda non nullo indica la tendenza del sistema ad assumere una struttura cristallina nella quale le modulazioni della densità locale sono dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni del colloide, piuttosto che a formare cluster di molte particelle.

3.4 Caso $\sigma_2/\sigma_1 = 2.5$: risultati numerici

La seconda scelta dei parametri del sistema prevede una maggiore asimmetria tra i diametri delle due specie colloidali in miscela. Si riportano i risultati riguardanti il sistema in cui si sono scelti i seguenti valori per i diametri σ_1 e σ_2 e per il diametro ξ del polimero:

$$\sigma_1 = 1.0$$

$$\sigma_2 = 2.5$$

$$\xi = 0.05$$

e il valore di η (packing fraction totale dei colloidi) è stato fatto variare tra $\eta_{\min} = 0.015$ e $\eta_{\max} = 0.5$.

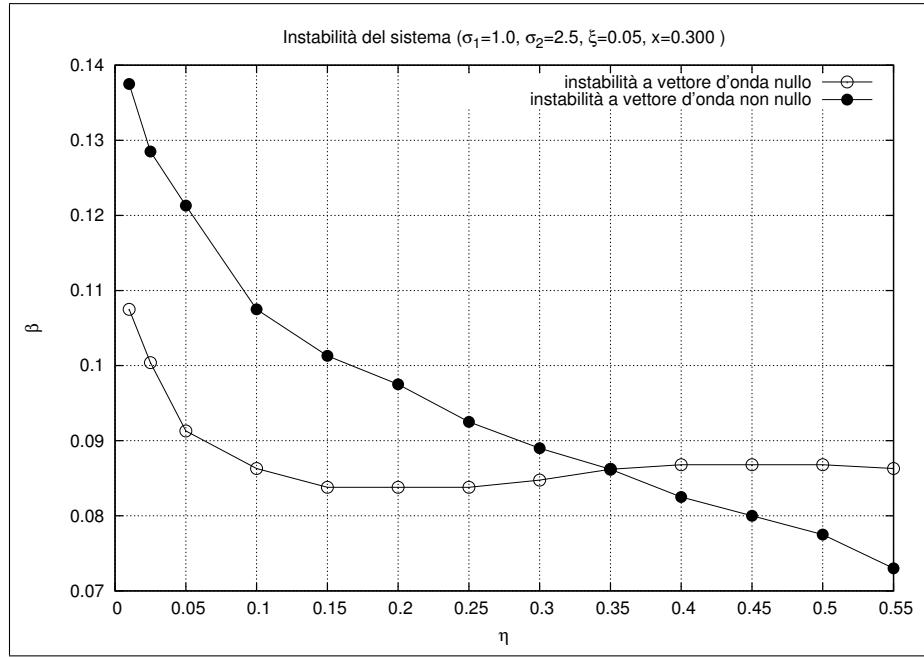
Per ogni valore di η si sono cercati i due valori β_A e β_B della packing fraction del polimero nel reservoir (che svolge il ruolo di temperatura inversa per il sistema) corrispondenti alle instabilità a vettore d'onda nullo e a vettore d'onda non nullo.

L'intero procedimento è stato ripetuto per due casi:

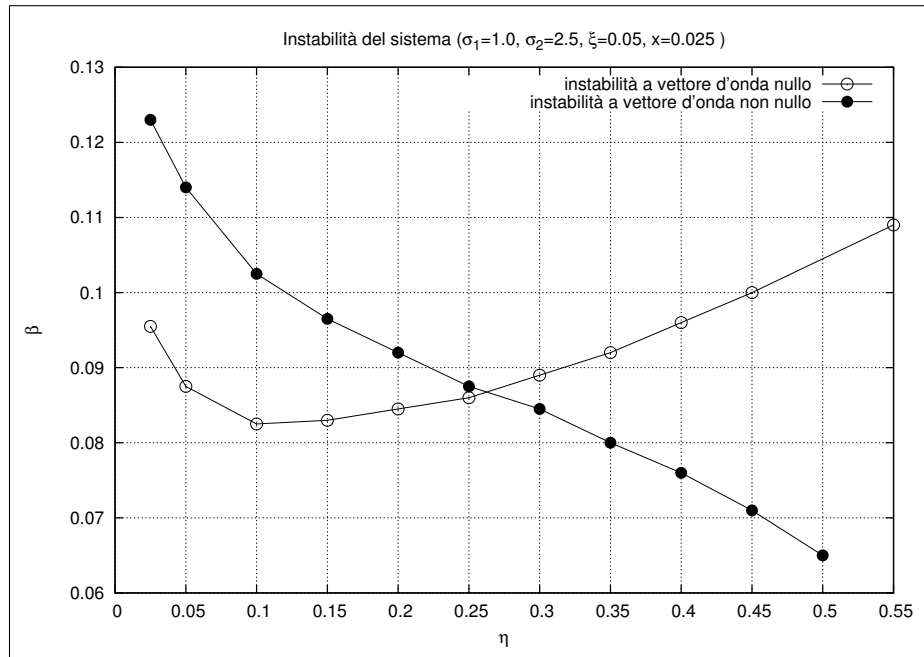
- concentrazione in packing fraction del colloide piccolo $x = \eta_1/(\eta_1 + \eta_2) = 0.300$, corrispondente ad una concentrazione in densità di $\rho_1/\rho = 0.870$;
- concentrazione in packing fraction del colloide piccolo $x = \eta_1/(\eta_1 + \eta_2) = 0.025$, corrispondente ad una concentrazione in densità di $\rho_1/\rho = 0.286$.

I risultati sono riportati nelle figure 3.4a e 3.4b. Per entrambe le scelte di x si può osservare un'intersezione tra le curve che rappresentano le instabilità a vettore d'onda nullo o non nullo. Come per i risultati relativi al sistema con rapporto tra i diametri $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$, si possono distinguere le due zone in cui una delle due instabilità (quella a vettore d'onda nullo o quella a vettore d'onda non nullo) è raggiunta per prima se si fa crescere β a partire da valori piccoli (cioè dalla zona fisicamente significativa per il sistema omogeneo).

Nella zona con η più grande ci si può aspettare la formazione di fasi non omogenee. È da notare che - a differenza del caso della sezione precedente - in questa miscela più asimmetrica (rapporto tra i diametri: 2.5) i due grafici a diverse concentrazioni della specie 1 mostrano una variazione significativa. Infatti per il valore minore di x ($x = 0.025$) la zona in cui l'instabilità si osserva a vettore d'onda non nullo è significativamente più ampia, rispetto alla zona analoga per il valore maggiore di x ($x = 0.300$).



(a)



(b)

Figura 3.4: Instabilità per la miscela colloidale fortemente asimmetrica ($\sigma_2/\sigma_1 = 2.5$) in presenza di polimero. Concentrazione in packing fraction del colloide piccolo: (a) $x = 0.300$, (b) $x = 0.025$.

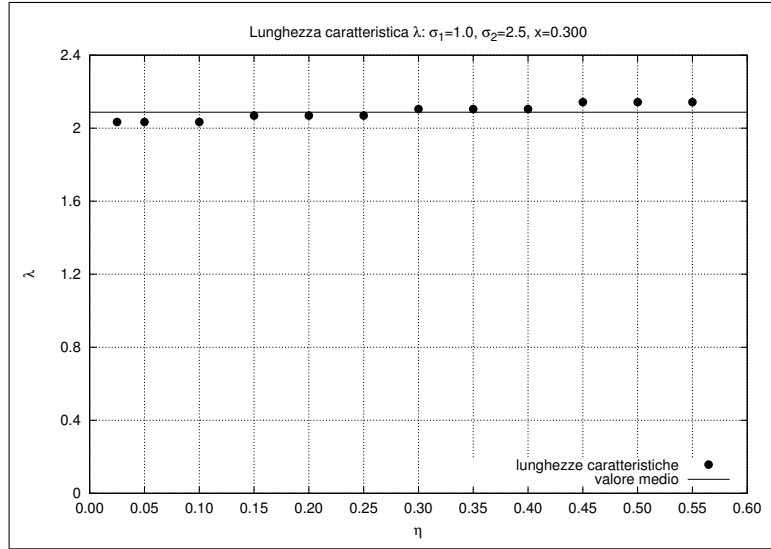


Figura 3.5: Lunghezza caratteristica delle modulazioni. λ è espresso in unità del diametro del colloide più piccolo.

Per quanto riguarda la lunghezza caratteristica delle modulazioni si osserva - per le scelte dei parametri effettuate - che i valori di λ hanno una distribuzione molto piccata intorno al valor medio $\lambda_{\text{mid}} = 2.09$ (figura 3.5). L'unità di misura scelta è il diametro del colloide minore, quindi λ risulta poco più piccolo del diametro del colloide maggiore. Così come nella sezione precedente, questo risultato si può interpretare considerando che in questo caso la curva delle instabilità a vettore d'onda non nullo indica la tendenza del sistema ad assumere una struttura cristallina, piuttosto che a formare cluster di molti colloidi.

Proprio per questo motivo lo studio descritto nelle ultime due sezioni non è proseguito con l'analisi basata sulla tecnica del funzionale densità. Infatti la forma di funzionale densità qui considerata non è adatta a studiare sistemi che si strutturano per effetti di volume escluso.

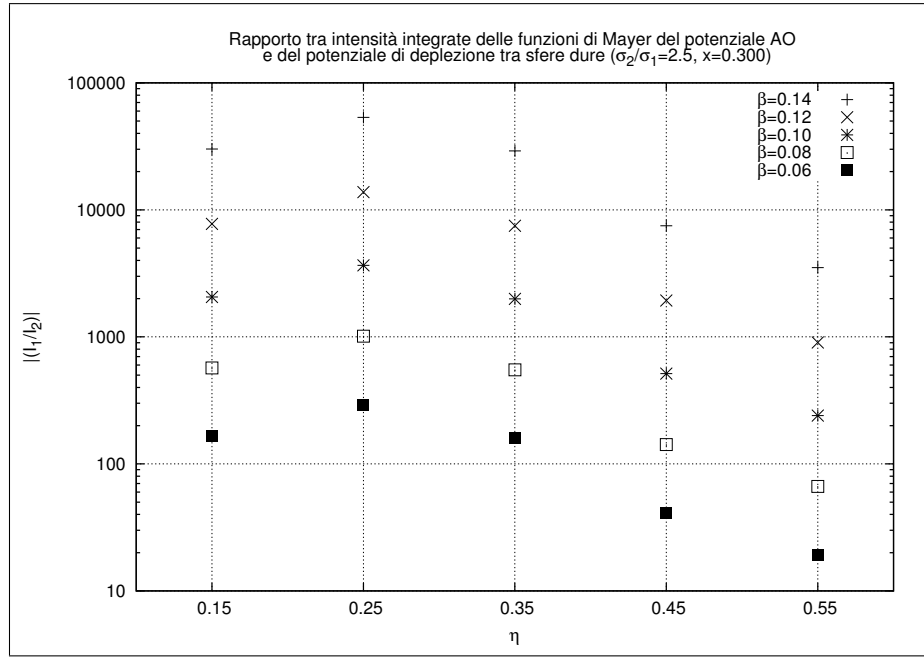
3.5 Deplezione tra sfere dure: risultati numerici

Come osservato nella sezione 1.2.2, nello studio di miscele colloidali in presenza di polimero oltre alla deplezione tra colloidali causata dalla presenza del polimero esiste un effetto di deplezione tra i colloidali grandi causato dalla presenza dei colloidali piccoli. Questo effetto è sicuramente trascurabile per miscele debolmente asimmetriche (come nel caso di rapporto tra i diametri $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$), ma nel caso di miscele in cui una delle due specie ha diametro significativamente maggiore (ad esempio $\sigma_2/\sigma_1 = 2.5$) è necessario verificare esplicitamente che il contributo di deplezione tra sfere dure sia trascurabile rispetto alla deplezione causata dai polimeri.

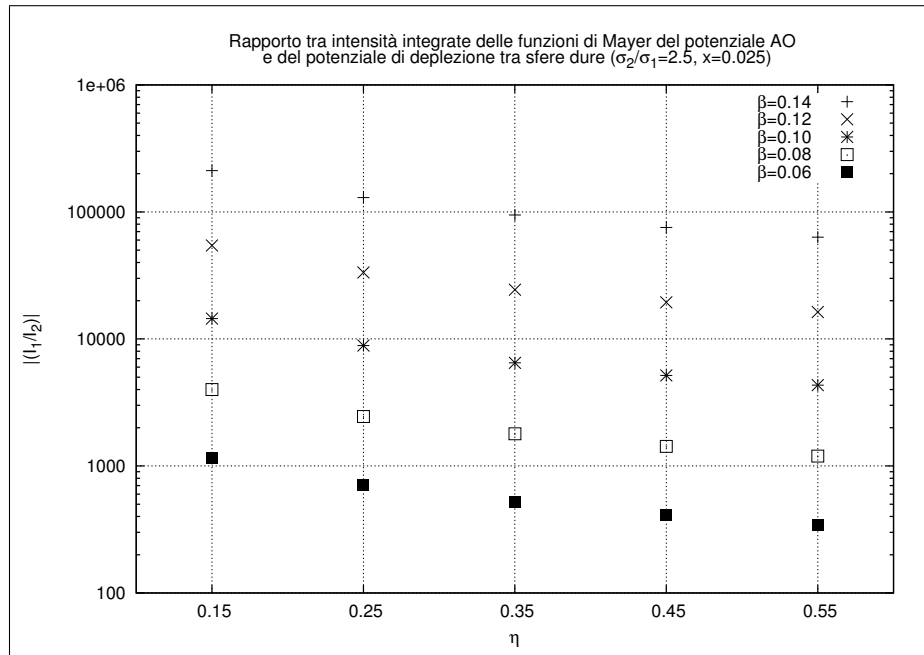
Si è quindi valutato - per diverse scelte di (x, η, β) - il rapporto tra le intensità integrate I_1 e I_2 delle funzioni di Mayer dei due potenziali attraverso cui interagiscono i colloidali grandi:

- il potenziale di Asakura-Oosawa dovuto alla presenza del polimero (equazione (1.15)), caratterizzato da un rapporto tra i diametri di $\xi/\sigma_2 = 0.01$ (intensità integrata: I_1);
- il potenziale di deplezione tra sfere dure (equazione (1.17)), caratterizzato da un rapporto tra i diametri di $\sigma_1/\sigma_2 = 0.40$ (intensità integrata: I_2);

Il rapporto I_1/I_2 è stato valutato per le due scelte della concentrazione x già usate nella sezione precedente e per un insieme di valori di (η, β) adatto a sovrapporsi con quelli usati nella sezione precedente. I risultati (figure 3.6a e 3.6b) mostrano che il contributo della deplezione tra sfere dure è sempre piccolo (rispetto a quello del potenziale di Asakura-Oosawa) e per questo motivo si è scelto di trascurarlo completamente.



(a)



(b)

Figura 3.6: Rapporto tra i contributi di deplezione tra colloidi grandi causati dai polimeri o dai colloidi piccoli. Concentrazione in packing fraction del colloide piccolo: (a) $x = 0.300$, (b) $x = 0.025$.

Capitolo 4

Soluzioni polimeriche: studio e risultati

In questa sezione si riportano i risultati relativi al modello di un sistema di dendrimeri in presenza di un'interazione di deplezione dovuta all'aggiunta di polimeri più piccoli in soluzione.

Nella sezione 4.1 si richiamano alcuni strumenti necessari per la descrizione della tendenza del sistema a cambiare fase e si studia questa tendenza al variare dei parametri della perturbazione Fermi-like.

Nella sezione 4.2 si riportano alcuni risultati attraverso cui riconoscere in quali stati la formazione di microfasi risulta vantaggiosa per minimizzare il gran potenziale.

Infine nella sezione 4.3 si effettuano adeguate scelte dei parametri del sistema in modo da osservare la presenza di microfasi e poterne descrivere la struttura.

4.1 Parametri del modello

In questa sezione si richiamano alcuni risultati della sezione 3.1.1 per un sistema ad una componente e si studia la dipendenza di alcune caratteristiche del sistema dalle diverse possibili scelte dei parametri del potenziale Fermi-like.

Il sistema viene inizialmente considerato omogeneo e vengono poi cercate le condizioni per cui questa descrizione non è più accettabile e che quindi indicano la tendenza ad una transizione di fase. Due differenze rispetto al sistema studiato nel capitolo 3 semplificano lo studio del sistema dei dendrimeri:

- il sistema è ad una sola componente e quindi non è necessario introdurre la notazione matriciale per ρ , $h(r)$, $S(k)$ e $c(r)$. Perciò la diver-

genza del fattore di struttura sarà cercata attraverso la condizione di annullamento di $\widehat{c}_t(k)$, in cui c_t è definito come:

$$[c_t(r)]_{r=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} = c_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F} [\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)}$$

- non è presente il potenziale di riferimento di sfera dura con cui erano state descritte le interazioni dei colloidi; l'unico contributo al potenziale è un termine “di perturbazione” $v(r)$ (che comprende sia il potenziale tra i dendrimeri che il termine di deplezione Fermi-like). Quindi l'approssimazione RPA per la funzione di correlazione diretta prende la forma:

$$\begin{aligned} c(r) &\simeq -\beta v(r) \\ \widehat{c}(k) &\simeq -\beta \widehat{v}(k) \end{aligned}$$

mentre la relazione con il fattore di struttura rimane:

$$S(k) = \frac{1}{1 + \rho \beta \widehat{v}(k)} \quad (4.1)$$

Si richiama la forma analitica del potenziale $v(r)$ tra i dendrimeri (formato da un termine di riferimento e da una perturbazione Fermi-like), come descritta nella sezione 1.3:

$$\begin{aligned} \beta v(r) = & \varepsilon_1 \exp \left[- \left(\frac{r}{R_1} \right)^2 \right] - \varepsilon_2 \exp \left[- \left(\frac{r}{R_2} \right)^2 \right] + \\ & - \frac{C}{\exp \left[\frac{r-A}{B} \right] + 1} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Per quanto riguarda i parametri del modello:

- i valori di ε_1 , ε_2 , R_1 , R_2 sono tenuti fissi come in (1.19) e (1.20);
- sono state studiate diverse coppie di valori (A, B) (legati al range della perturbazione Fermi-like), scegliendo poi la più adeguata per lo studio successivo;
- il parametro C (che è proporzionale alla packing fraction del polimero depletante e rappresenta una temperatura inversa per il sistema) è stato fatto variare su diversi valori.

In particolare - data la relazione (4.1) - la ricerca della divergenza del fattore di struttura equivale alla ricerca della condizione in cui:

$$1 + \rho\beta\widehat{v}(k) = 0 \quad (4.3)$$

che si può realizzare solo se $\widehat{v}(k)$ assume dei valori negativi per qualche vettore d'onda k . Se la forma di $\widehat{v}(k)$ soddisfa questa condizione, allora per ogni scelta di β si può valutare esplicitamente il minor valore di ρ per cui il fattore di struttura diverge:

$$\rho_0 = -\frac{1}{\min_{k \geq 0} [\beta\widehat{v}(k)]} > 0 \quad (4.4)$$

Il valore di ρ_0 è quello per cui - al valore di β scelto - il sistema mostra la tendenza ad una transizione di fase.

Più profondo è il minimo di $\widehat{v}(k)$, minore risulta essere il valore della densità a cui il fattore di struttura diverge. In particolare se l'interazione di deplezione è nulla (cioè se $C = 0$) si osserva che il potenziale del sistema soddisfa la condizione richiesta di avere valori di $\widehat{v}(k)$ negativi e si trova che la densità a cui $S(k)$ diverge è:

$$\rho_0 = 0.030$$

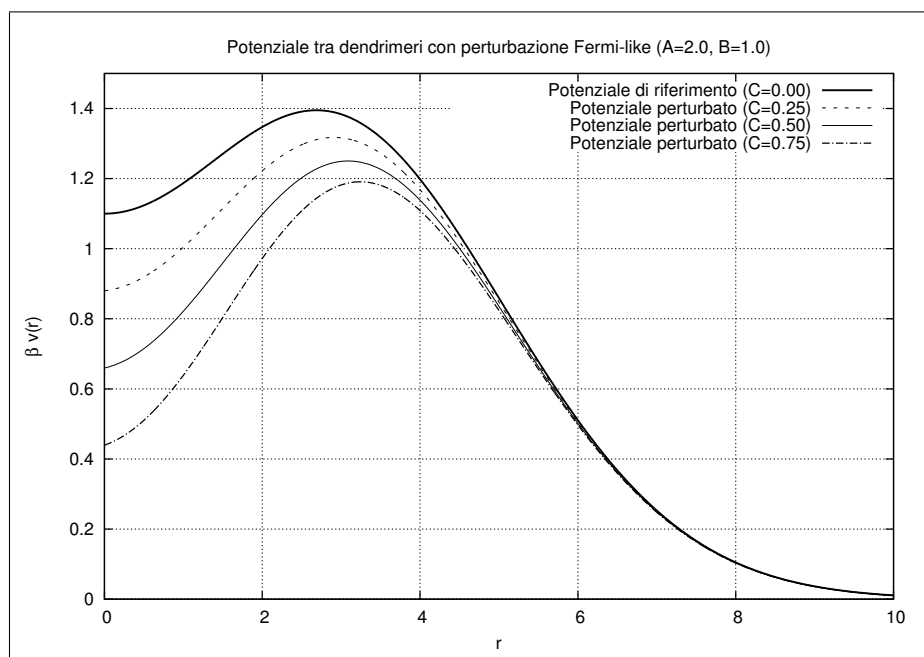
Questo valore è significativamente maggiore della *densità di sovrapposizione* dei dendrimeri ($\rho_{\text{overlap}} \simeq 0.006$), un valore indicativo dei limiti di validità del modello di potenziale proposto per descrivere il sistema [Lenz et al., 2011]. Per densità molto maggiori di ρ_{overlap} , i componenti elementari (monomeri) di due dendrimeri diversi sono molto vicini e non si possono trascurare le loro interazioni dirette. Quindi per densità molto maggiori di ρ_{overlap} non è più significativo usare un modello in cui i dendrimeri sono considerati oggetti elementari, ma è necessario includere anche tutte le interazioni tra i monomeri.

Questa è la ragione per cui si è introdotta la perturbazione causata dalla presenza di polimeri più piccoli, nella forma di un potenziale di Fermi attrattivo. Infatti questa modifica del potenziale di interazione ha l'effetto di far crescere in modulo il valore negativo di $[\min \widehat{v}(k)]$ e quindi di avvicinare il valore di ρ_0 a ρ_{overlap} .

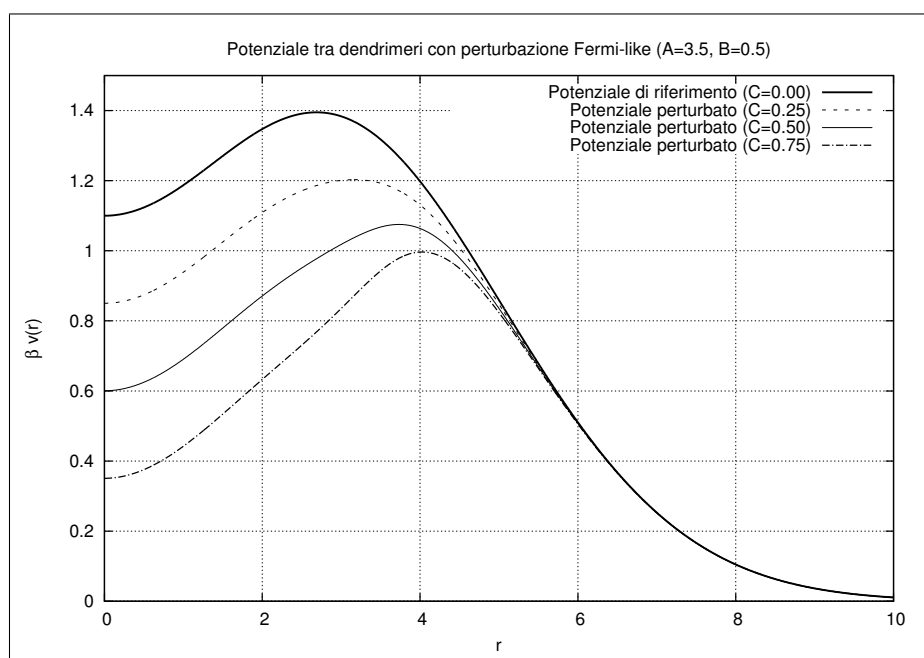
Nelle figure 4.1a e 4.1b è rappresentato il profilo del potenziale tra i dendrimeri per diverse scelte dei parametri A e B della perturbazione e per diverse scelte dell'intensità C della perturbazione Fermi-like.

Nelle figure 4.2a e 4.2b è riportato l'andamento di $\beta\widehat{v}(k)$ per il sistema imperturbato e per alcuni valori del parametro C della perturbazione. Si può notare come l'aumentare dell'intensità C della perturbazione renda più profondo il minimo della funzione.

Nella figura 4.3 è invece rappresentata - per diverse scelte dei parametri A e B - la relazione tra la densità ρ_0 (a cui $S(k)$ diverge) e il parametro C della perturbazione. Si può notare che a seconda delle scelte di A e B è possibile raggiungere densità dei dendrimeri più o meno basse.

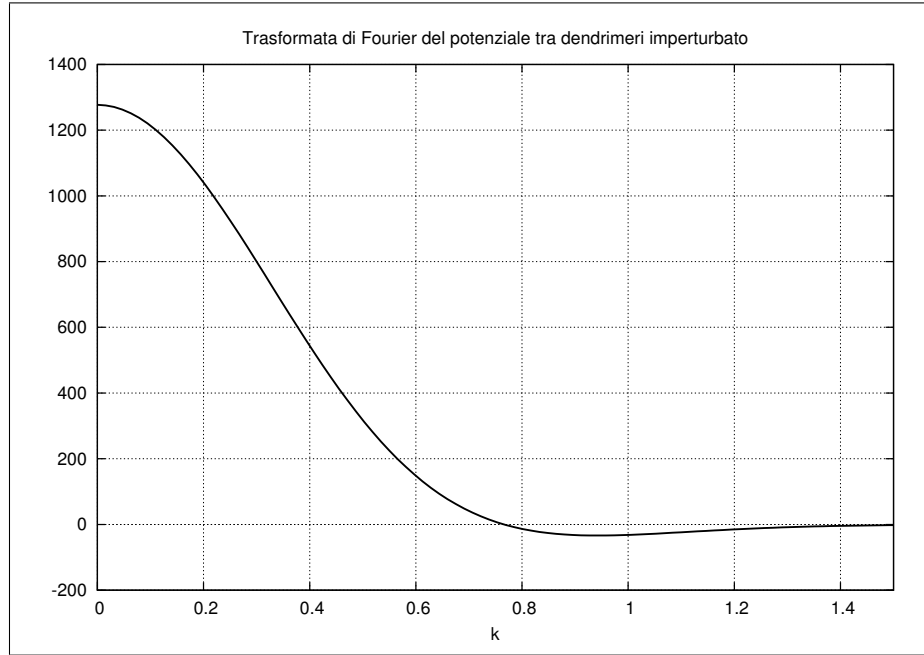


(a)

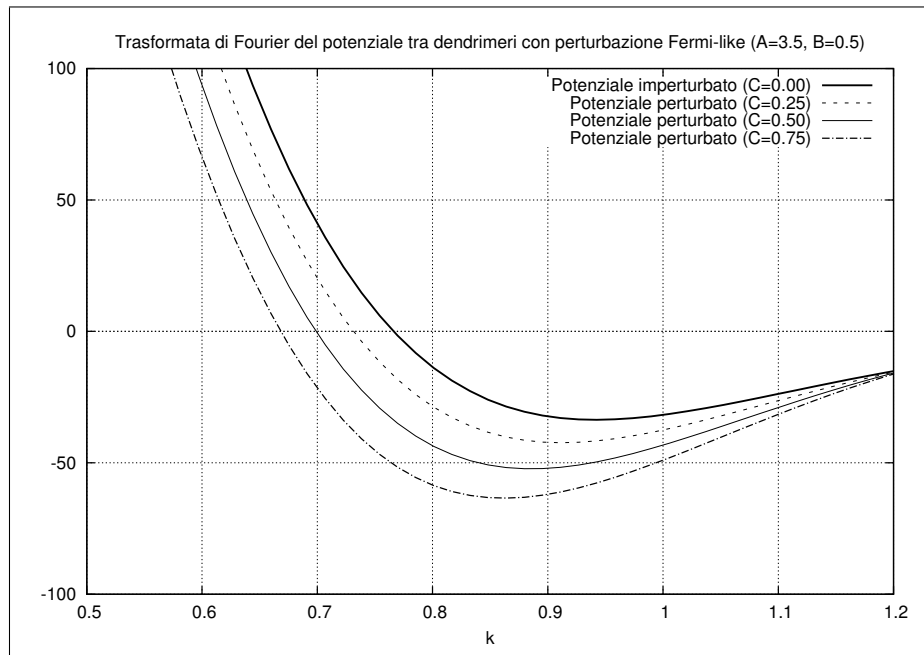


(b)

Figura 4.1: Interazione (4.2) tra dendrimeri. Caso (a): $A = 2.0$ e $B = 1.0$; caso (b): $A = 3.5$ e $B = 0.5$.



(a)



(b)

Figura 4.2: (a) trasformata di Fourier $\hat{v}(k)$ del potenziale (4.2) con $C = 0$; (b) dettaglio del minimo di $\hat{v}(k)$ per diverse scelte di C .

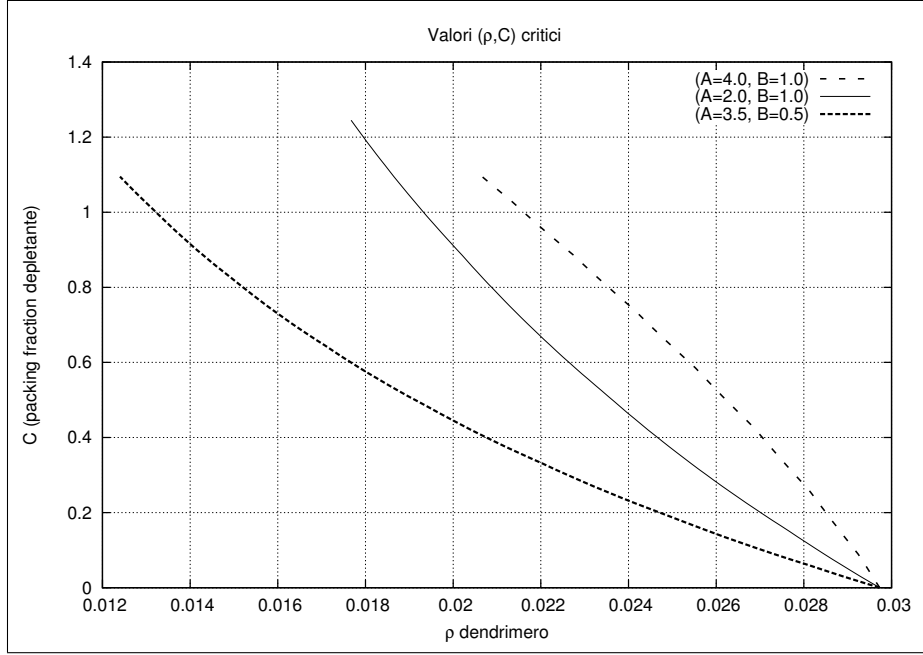


Figura 4.3: Relazione tra l'intensità C della perturbazione Fermi-like e la densità ρ a cui il fattore di struttura del sistema diverge.

4.2 Tecnica del funzionale densità

In questa sezione si riportano alcuni risultati ottenuti attraverso la minimizzazione numerica del gran potenziale Ω , utili per riconoscere gli stati del sistema che mostrano la tendenza alla formazione di microfasi.

Il procedimento usato è basato su quanto descritto nella sezione 2.2.2, in cui è stato enunciato il principio secondo cui il profilo di densità all'equilibrio è quello che minimizza $\Omega[\rho]$:

$$\Omega[\rho_{\text{eq}}] = \min_{\rho=\rho(\mathbf{r})} (\Omega[\rho])$$

Per quanto riguarda la relazione tra Ω e l'energia libera intrinseca \mathcal{F} e la forma di \mathcal{F} , sono già state usate le seguenti relazioni:

$$\Omega[\rho] = \mathcal{F}[\rho] - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \quad (4.5)$$

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] \quad (4.6)$$

$$\mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] = \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1] \quad (4.7)$$

$$\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] \simeq \frac{1}{2\beta} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') [\beta v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)] \quad (4.8)$$

in cui:

- nella (4.8) si è usata l'approssimazione RPA;
- con $\beta v(r)$ si indica:

$$\beta v(r) = \varepsilon_1 \exp \left[- \left(\frac{r}{R_1} \right)^2 \right] - \varepsilon_2 \exp \left[- \left(\frac{r}{R_2} \right)^2 \right] + \frac{C}{\exp \left[\frac{r-A}{B} \right] + 1}$$

Perciò la grandezza da minimizzare è:

$$\begin{aligned} \beta \Omega [\rho] = & \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln (\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') [\beta v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)] + \\ & - \beta \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

e il procedimento di ricerca del minimo si è basato sulla ricerca della condizione di stazionarietà di Ω :

$$\left. \frac{\delta (\beta \Omega [\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{eq}}} = 0$$

equivalente a:

$$\left[\ln (\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') [\beta v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)] - \beta \mu \right]_{\rho=\rho_{\text{eq}}} = 0$$

La ricerca del minimo utilizza come dato iniziale una densità di prova modulata con un rumore aleatorio e a partire da questa svolge la minimizzazione di Ω restituendo il profilo di densità che realizza il minimo del funzionale, cioè il profilo di densità all'equilibrio. In particolare si sono studiate modulazioni bidimensionali del sistema tridimensionale; cioè si è utilizzata come densità di prova una funzione $f(x, y, z)$ modulata solo lungo le direzioni x e y . Data questa scelta, i possibili risultati per ciascun insieme di parametri del sistema sono:

- sistema uniforme: nonostante la densità di prova modulata, il procedimento di minimizzazione porta ad un sistema in cui la densità è costante;

- sistema modulato: il procedimento di minimizzazione porta ad una fase modulata del sistema con un gran potenziale Ω minore di quello della fase omogenea. Il profilo di densità che realizza il minimo mostra delle modulazioni significative.

Basandosi sullo studio riportato nella sezione precedente, si è lasciata variare l'intensità C della perturbazione Fermi-like (proporzionale alla packing fraction del polimero depletante), mentre si sono tenuti fissi gli altri parametri:

$$A = 3.5$$

$$B = 0.5$$

La ragione di questa scelta è che per questi valori di (A, B) le densità del sistema a cui il fattore di struttura ha una divergenza sono minori - a parità di C - rispetto a quelle corrispondenti ad altre coppie (A, B) . Alcuni esempi sono stati riportati nella figura 4.3.

Per diverse scelte di (ρ, C) , è stata portata a termine la procedura di minimizzazione e si è trovato quale tipo di fase (uniforme o modulata) realizzasse il minimo del gran potenziale. I risultati di questo studio - riportati nella figura 4.4 - mostrano che la linea degli stati (ρ, C) a cui $S(k)$ diverge separa indicativamente i due comportamenti del sistema. A fissato C si verifica che:

- per $\rho < \rho_0$ lo stato di equilibrio è ancora uno stato uniforme;
- per $\rho > \rho_0$ nello stato di equilibrio si prevede la presenza di microfasi.

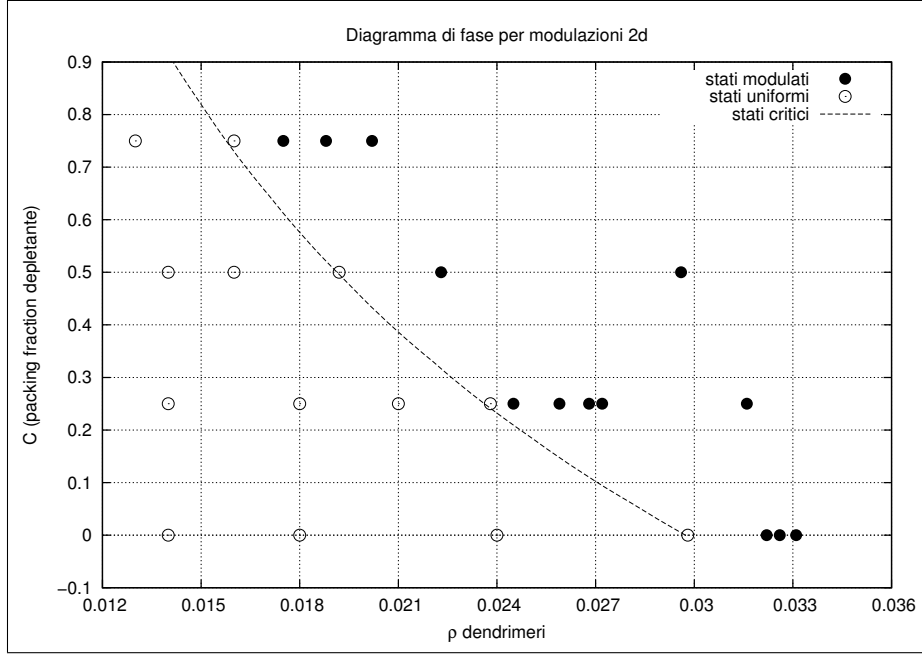


Figura 4.4: Distinzione tra stati all'equilibrio in fase uniforme e in fase modulata.

4.3 Struttura delle modulazioni

Tra gli stati indicati nella figura 4.4, se ne sono considerati alcuni per i quali il profilo di densità all'equilibrio mostra delle modulazioni e si è rappresentata la struttura delle modulazioni bidimensionali (figure 4.5a, 4.5b, 4.6a, 4.6b, 4.7a e 4.7b).

In particolare si è studiato il profilo di $\rho(x, y, z_0)$ a z_0 fissato. Questo ha mostrato una distribuzione regolare dei picchi della densità - corrispondenti ad aggregati di dendrimeri - su un reticolo esagonale. Si può verificare che questi aggregati - la cui forma nello spazio tridimensionale è quella di oggetti cilindrici - sono effettivamente cluster di molti dendrimeri e non strutture cristalline.

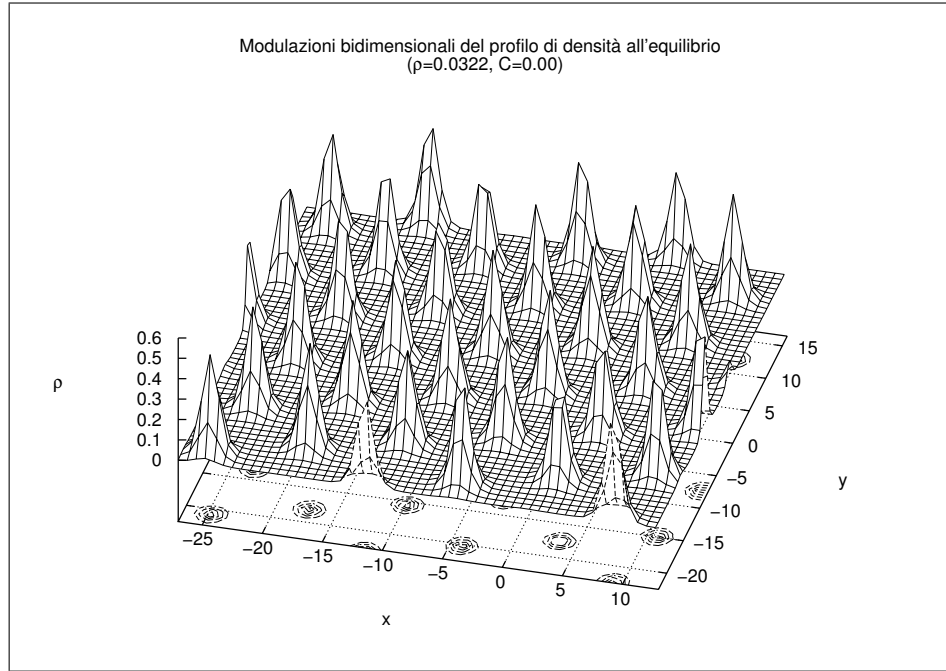
Inoltre si è verificata la dipendenza della distanza tra due aggregati nel reticolo dal vettore d'onda k_{\min} in cui si realizza la condizione (4.3). Infatti il valore di k_{\min} determina una lunghezza caratteristica delle modulazioni:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k_{\min}}$$

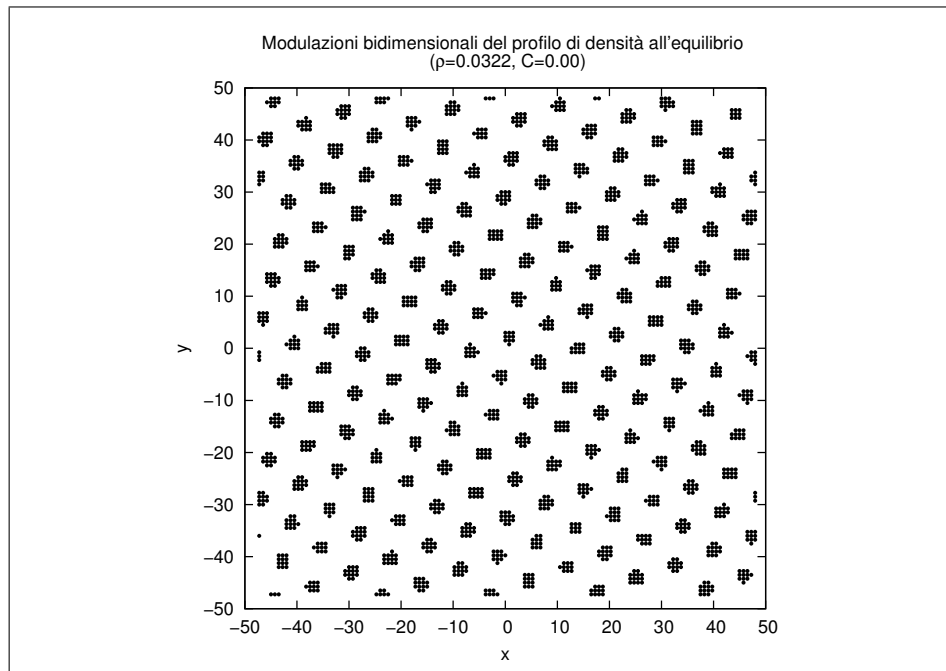
che si può paragonare a quella estratta dal grafico. In generale questi due valori (quello previsto per la lunghezza caratteristica delle modulazioni e quello estratto dal reticolo) sono risultati confrontabili, almeno come ordini di grandezza. Ad esempio per il caso rappresentato nelle figure 4.6a e 4.6b il valore previsto per λ è di 6.9 (in unità del diametro del dendrimero) mentre quello estratto dal reticolo è di 8.0.

Infine si è studiata la dipendenza delle caratteristiche delle modulazioni degli stati inomogenei dallo stato termodinamico (cioè dalle variabili ρ, C), ricavando le seguenti indicazioni:

- il passo reticolare delle strutture bidimensionali che si formano non mostra una dipendenza significativa né dalla densità ρ dei dendrimeri né dall'intensità C della perturbazione Fermi-like;
- il valore del massimo dei picchi della densità locale corrispondenti agli aggregati cresce al crescere della densità media del sistema.

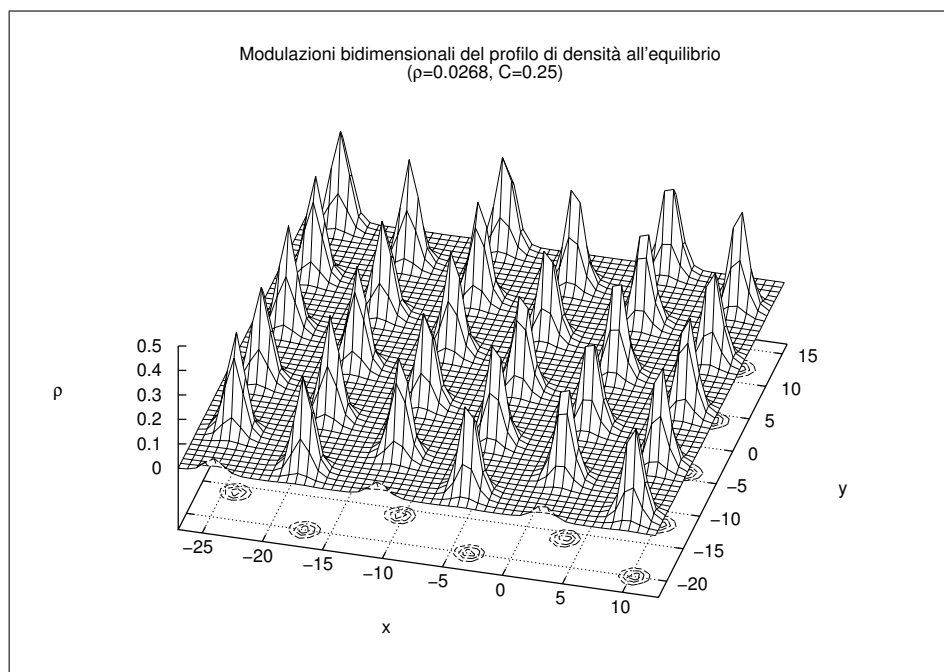


(a)

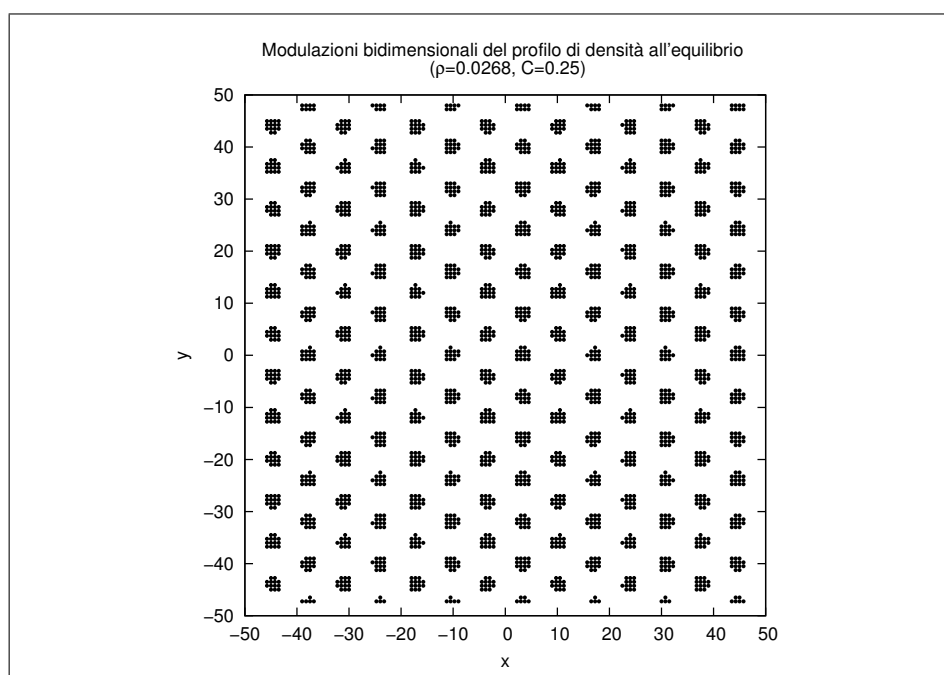


(b)

Figura 4.5: Modulazioni del profilo densità: (a) andamento di $\rho(x, y)$; (b) struttura reticolare.

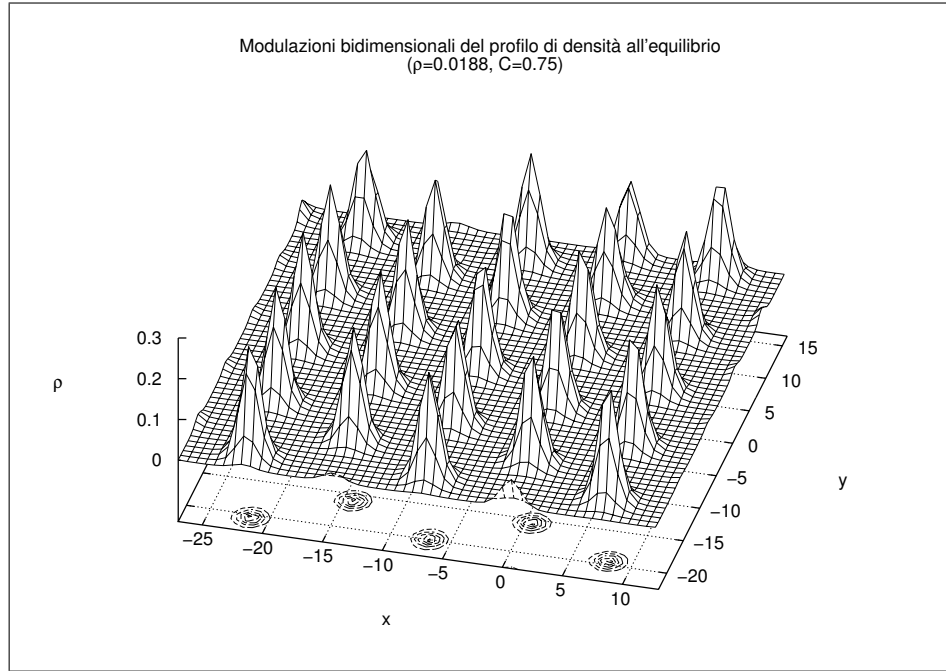


(a)

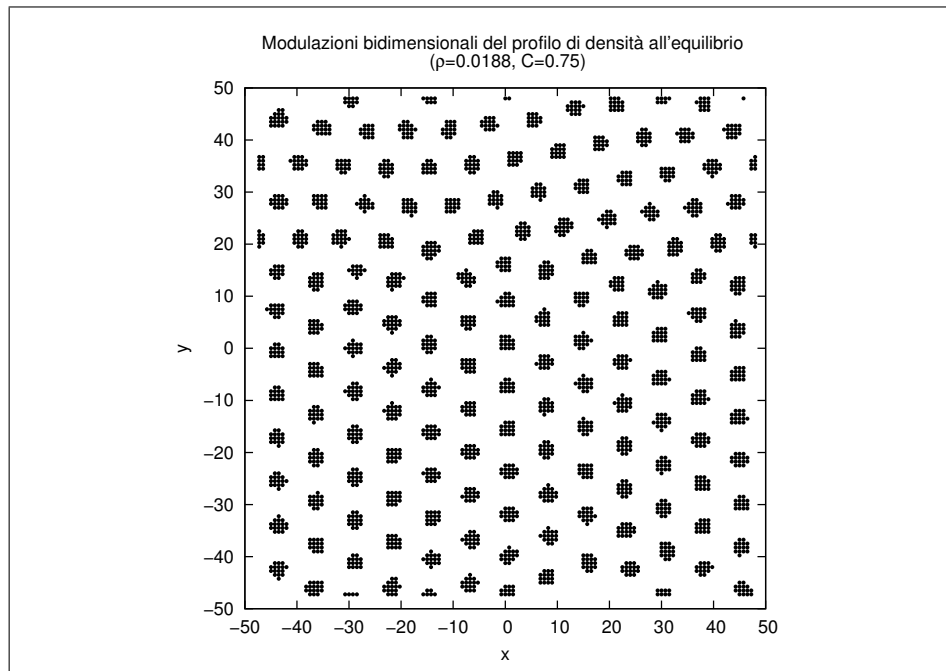


(b)

Figura 4.6: Modulazioni del profilo densità: (a) andamento di $\rho(x, y)$; (b) struttura reticolare.



(a)



(b)

Figura 4.7: Modulazioni del profilo densità: (a) andamento di $\rho(x, y)$; (b) struttura reticolare.

Conclusioni

Miscele colloidali

Lo studio del primo sistema (una miscela di due specie colloidali in presenza di un polimero in soluzione) è stato svolto al variare di alcuni parametri del modello, considerando sia il caso poco asimmetrico (rapporto tra i diametri dei colloidi uguale a 1.2) che il caso molto asimmetrico (rapporto tra i diametri dei colloidi uguale a 2.5).

Per ciascuna scelta dei parametri si è poi costruito il diagramma che mostra - al variare di η - quale delle possibili transizioni di fase è prevista (quella a fasi macroscopicamente estese o quella ad una fase non omogenea). In generale si è trovato che il passaggio a fasi non omogenee è favorito per i valori di η più alti. Si riportano i valori η_0 al di sopra dei quali la transizione favorita è quella ad una fase non omogenea:

ξ	σ_2/σ_1	x	η_0
0.05	1.2	0.300	0.27
0.05	1.2	0.025	0.25
0.05	2.5	0.300	0.35
0.05	2.5	0.025	0.26

Si è poi valutata - nelle zone in cui $\eta > \eta_0$ - la lunghezza caratteristica media λ_{mid} della fase inomogenea, trovando i seguenti risultati:

ξ	σ_1	σ_2	$\lambda_{\text{mid}}/\sigma_2$
0.05	1.0	1.2	0.818
0.05	1.0	2.5	0.836

Questi valori indicano che la disomogeneità del sistema non corrisponde alla formazione di cluster di colloidi (per i quali $\lambda_{\text{mid}}/\sigma_2$ assumerebbe valori significativamente maggiori) ma alla presenza di una struttura cristallina. Proprio per questo motivo lo studio delle miscele colloidali non è proseguito con l'analisi basata sulla tecnica del funzionale densità; infatti la forma del

funzionale considerata non è adatta a studiare sistemi che si strutturano per effetti di volume escluso, in particolare a causa dell'uso dell'approssimazione di densità locale per il contributo di sfere rigide.

Soluzioni polimeriche

A differenza del caso precedente, lo studio del secondo sistema (una soluzione di dendrimeri e catene polimeriche più piccole) ha invece portato a risultati secondo cui per alcuni stati è prevista la formazione di cluster.

Alcuni parametri del modello (i coefficienti A e B del potenziale (4.2)) sono stati fatti variare al fine di ricercare le condizioni più favorevoli alla formazione di fasi modulate. Dopodiché si è scelta la condizione $\{A = 3.5; B = 0.5\}$ e si è condotto lo studio del sistema al variare della densità ρ dei dendrimeri e dell'intensità C della perturbazione Fermi-like.

Si è costruito il luogo dei punti (ρ, C) per cui il fattore di struttura mostra una divergenza, che quindi corrispondono a stati sicuramente non omogenei. Questa linea separa correttamente la regione degli stati modulati da quella degli stati uniformi, ma i dati a disposizione non hanno permesso di dedurre che è esattamente il luogo dei punti corrispondenti agli stati in cui avviene la transizione di fase. Esistono alcune indicazioni del fatto che la linea di transizione reale sia spostata verso valori di ρ minori [Lenz et al., 2011].

La ricerca del profilo di densità all'equilibrio in stati per i quali è prevista una fase non omogenea ha effettivamente portato ad osservare la presenza di microfasi. La scelta di aver cercato solo modulazioni bidimensionali è stata dettata principalmente da ragioni di semplicità computazionale, ma non risulta essere una limitazione eccessiva. Infatti il fatto che tali modulazioni corrispondano ad un gran potenziale inferiore a quello della fase omogenea indica che ciascuno degli stati per i quali si sono descritte le modulazioni bidimensionali è sicuramente modulato, a prescindere dal numero di dimensioni delle modulazioni. Uno studio ulteriore potrebbe mostrare quale tipo di modulazioni è il favorito per quanto riguarda la minimizzazione del gran potenziale.

Rimanendo alle modulazioni bidimensionali, la struttura inomogenea che si è osservata è un reticolo esagonale e la distanza caratteristica tra due aggregati di dendrimeri è risultata confrontabile con quella che era stata prevista cercando il vettore d'onda per cui la trasformata di Fourier del potenziale tra dendrimeri assumeva un minimo. Questa distanza non ha mostrato una dipendenza significativa né dalla densità ρ dei dendrimeri né dall'intensità C della perturbazione Fermi-like.

Bibliografia

- S. Asakura and F. Oosawa. On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules. *Journal of Chemical Physics*, 22(1255), 1954. doi: 10.1063/1.1740347.
- S. Asakura and F. Oosawa. Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules. *Journal of Polymer Science*, 33:183–192, 1958. doi: 10.1002/pol.1958.120331261.
- J. P. Barrat and J. P. Hansen. *Basic concepts for simple and complex liquids*. Cambridge University Press, 2003.
- J. M. Brader. *Statistical Mechanics of a Model Colloid-Polymer Mixture*. PhD thesis, University of Bristol, August 2001.
- M. Camargo and C. N. Likos. Unusual Features of Depletion Interactions in Soft Polymer-Based Colloids Mixed with Linear Homopolymers. *Physical Review Letters*, 104(7), FEB 19 2010. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.104.078301.
- M. Dijkstra, R. van Roij, and R. Evans. Direct simulation of the phase behavior of binary hard-sphere mixtures: Test of the depletion potential description. *Physical Review Letters*, 82(1):117–120, JAN 4 1999. ISSN 0031-9007.
- D. Gazzillo, R. Fantoni, and A. Giacometti. Phase behaviour of polydisperse sticky hard spheres: analytical solutions and perturbation theory. *Molecular Physics*, 104(22-24):3451–3459, NOV-DEC 2006. ISSN 0026-8976. doi: 10.1080/00268970601050892.
- E. W. Grundke and D. Henderson. Distribution functions of multi-component fluid mixtures of hard spheres. *Molecular Physics*, 24(2):269–281, 1972. doi: 10.1080/00268977200101431.
- J. P. Hansen and Ian R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Elsevier, 3rd edition, 2006.

- L. Lee and D. Levesque. Perturbation theory for mixtures of simple liquids. *Molecular Physics*, 26(6):1351–1370, 1973. doi: 10.1080/00268977300102531.
- D. A. Lenz, B. M. Mladek, C. N. Likos, G. Kahl, and R. Blaak. Monomer-Resolved Simulations of Cluster-Forming Dendrimers. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(22):7218–7226, JUN 9 2011. ISSN 1520-6106. doi: 10.1021/jp109132m.
- C. N. Likos. Effective interactions in soft condensed matter physics. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 348(4-5):267–439, JUL 2001. ISSN 0370-1573.
- F. Lo Verso, M. Tau, and L. Reatto. Star polymers: study of fluid-fluid transitions in a system with a repulsive ultrasoft-core. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 15(10):1505–1520, MAR 19 2003.
- A. A. Louis, R. Finken, and J. P. Hansen. Crystallization and phase separation in nonadditive binary hard-sphere mixtures. *Phys. Rev. E*, 61(2): R1028–R1031, Feb 2000. doi: 10.1103/PhysRevE.61.R1028.
- B. M. Mladek, G. Kahl, and C. N. Likos. Computer assembly of cluster-forming amphiphilic dendrimers. *Physical Review Letters*, 100(2), JAN 18 2008. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.028301.