

Materia soffice, colloidi e interazioni a brevissimo raggio

Jader Colombo

Dipartimento di Fisica e Matematica
Università degli Studi dell'Insubria

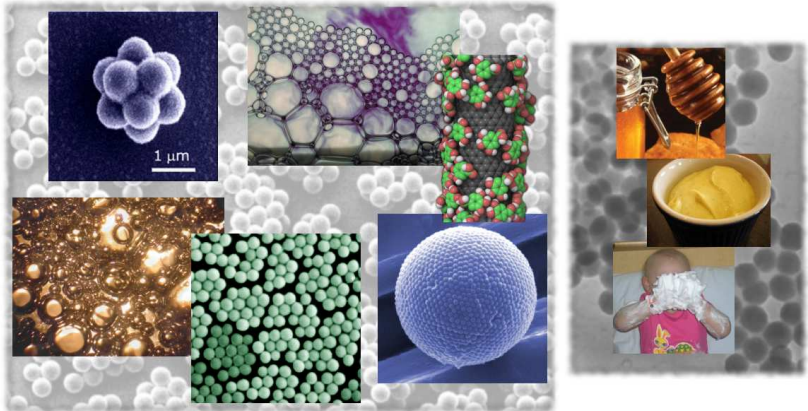
15 ottobre 2008

Contenuti

- 1 Introduzione alla materia soffice
- 2 Sistemi colloidali
 - proprietà generali
 - interazioni
 - alcuni dati sperimentali
- 3 Sfere rigide adesive
 - il modello
 - imporre la consistenza termodinamica
 - risultati
- 4 Conclusioni

Materia Soffice

Un incontro tra fisica, chimica e biologia.



Materia Soffice

Una grande varietà

- liquidi complessi
- **colloidi**
- emulsioni
- schiume
- polimeri
- gel
- mezzi granulari
- materiale biologico



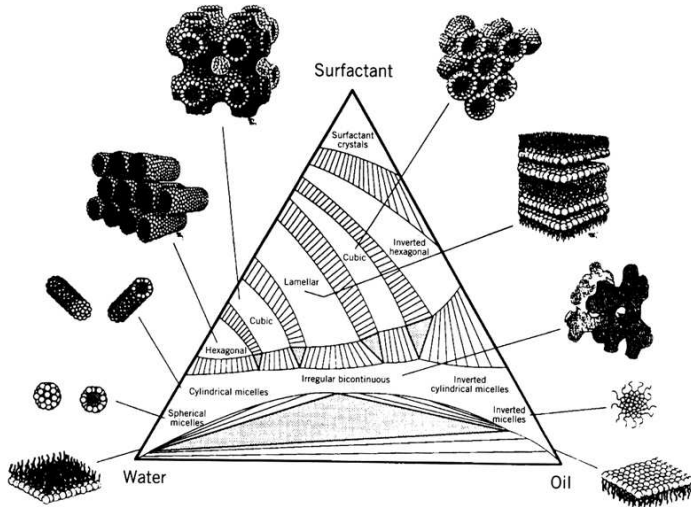
Materia Soffice

Aspetti salienti

- **scale di energia** comparabili con l'**energia termica** a temperatura ambiente
 - struttura sensibile a campi esterni
- elementi costitutivi e strutturali a **scala** spaziale **mesoscopica** ($1\text{ nm} \div 1\text{ }\mu\text{m}$)
 - descrizione classica adeguata
- tendenza alla **auto-organizzazione**, formazione di fasi fluide, solide e non convenzionali
- caratteristiche meccaniche peculiari

Proprietà di equilibrio

Diagrammi di fase complessi, fasi strutturate



Proprietà reologiche

Risposta alle sollecitazioni meccaniche

- facilmente **deformabile**

- modulo elastico estremamente ridotto

$$\text{atomi: } \frac{eV}{\text{\AA}^3} \sim GPa, \quad \text{colloidi: } \frac{k_B T}{\mu m^3} \sim Pa$$

- caratteristiche intermedie tra liquido e solido

- relazione sforzo-deformazione **non newtoniana**
- proprietà **viscoelastiche**



Motivi di interesse

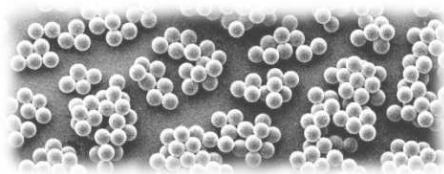
Perché studiare la materia soffice?

- fisica della **materia condensata**
 - ricerca di base
 - ricchezza di strutture, fasi complesse
 - modello a scala mesoscopica dei sistemi atomici
 - facilità di osservazione
- **biofisica**
 - liquidi biologici, dinamica cellulare, ripiegamento delle proteine
- **applicazioni**
 - ingegneria dei materiali
 - industria chimica, alimentare, farmaceutica

Colloidi

“Ultra divided matter” (de Gennes, 1991)

- $\chi\acute{o}\lambda\lambda\alpha + \epsilon\acute{\iota}\delta\omicron\varsigma$, “sticky stuff”, Thomas Graham (1861)
- **particelle** di dimensione mesoscopica ($1\text{nm} \div 1\mu\text{m}$)
disperse in una **fase continua**
 - naturali: latte, nebbia, fumo, sangue, maionese, miele, proteine in soluzione
 - artificiali: vernici, inchiostri, colle



Un esperimento classico

Pusey e van Megen, *Nature* 1986



Caratteristiche fondamentali

Grossi, lenti e versatili

- **grossi**

- dimensioni comparabili con le lunghezze d'onda del visibile
- immagini 3D del sistema mediante *confocal microscopy*

- **lenti**

- tempo di diffusione elevato

$$\tau = a^2/D \sim \text{msec} \div \text{sec}$$

- possibilità di seguire la dinamica delle singole particelle

- **versatili**

- potenziale di interazione efficace dipendente dagli agenti in soluzione

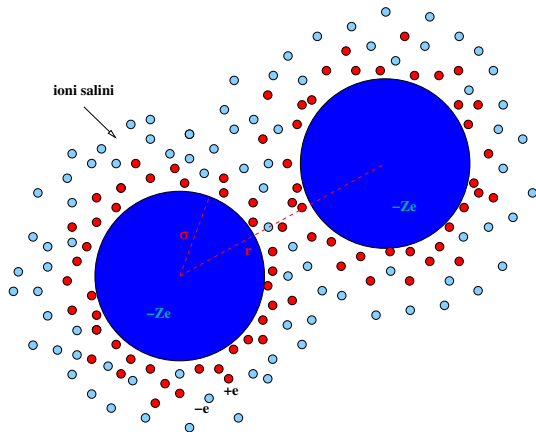
Interazioni tra colloidi

Forze nude e forze mediate dagli agenti in soluzione

- **volume escluso**
 - potenziale di sfera rigida
- forze di **van der Waals**
- interazione **elettrostatica**
 - potenziale coulombiano schermato
- forze **entropiche**
 - potenziale di *depletion* in presenza di polimeri o tensioattivi
- forze **steriche**
 - repulsione tra colloidi ricoperti di polimeri

Potenziale coulombiano schermato

Colloidi carichi in un elettrolita



- l'atmosfera ionica schermo la carica dei colloidi
- **lunghezza di schermo** di Debye-Hückel

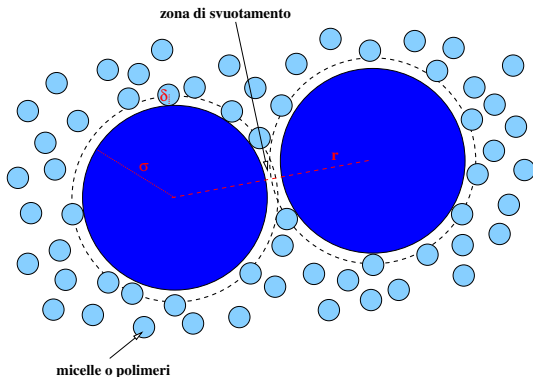
$$\lambda_{DH} = k^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{8\pi e^2 n_s}}$$

- potenziale DLVO:

$$v(r) = Z^2 e^2 \left[\frac{e^{k\sigma}}{1+k\sigma} \right]^2 \frac{e^{-kr}}{r}$$

Forze di *depletion*

Attrazione di origine entropica



- il **volume libero** per le micelle aumenta se

$$\sigma < r/2 < \sigma + \delta$$

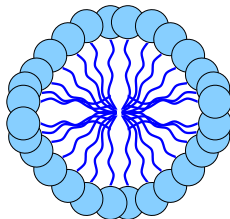
- buca di potenziale** di larghezza 2δ , ampiezza $\propto n_m$

$$v(r) = \begin{cases} +\infty & r/2 < \sigma \\ -U & \sigma < r/2 < \sigma + \delta \\ 0 & r/2 > \sigma + \delta \end{cases}$$

Il sistema

Colloidi, sale e tensioattivo

- **colloidi** sferici
 - polimetilmetacrilato (PMMA)
 - diametro 180 nm
 - carica $\sim 500e$
- **tensioattivo** Triton X-100
 - forma micelle, diametro 8 nm
 - non carico
 - agente di *depletion*
- **acqua + NaCl**
 - forze ioniche comprese tra 400 e 10 mM
 - lunghezze di schermo comprese tra 0.5 e 6 nm



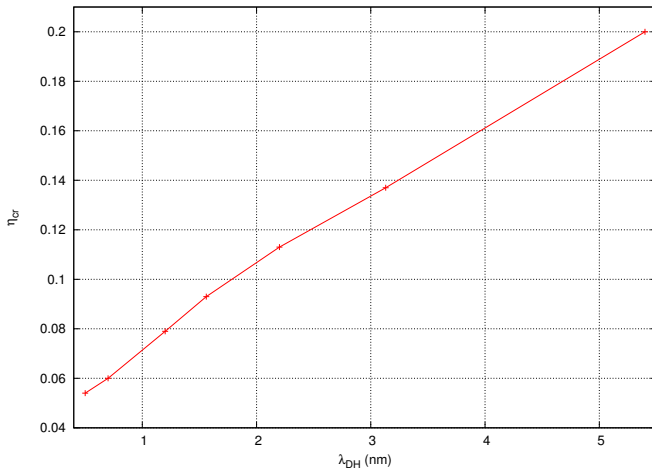
La fenomenologia

Separazione di fase e precipitazione

- esperimenti condotti a **temperatura ambiente**
- frazione di volume dei **colloidi** $\eta_c = 0.1$
- fissata la **forza ionica** della soluzione
 - assenza di tensioattivo: fase fluida omogenea
 - raggiunta una **concentrazione critica** η_t^{cr}
 - aumento torbidità
 - coagulazione e **precipitazione** dei colloidi

I dati

Piazza, Buzzaccaro e Picciani, Politecnico di Milano



L'interpretazione

Instabilità termodinamica e separazione liquido-vapore

- fissata λ_{DH} , le **proprietà di equilibrio** del sistema sono determinate dalla coppia $\langle \eta_c, \eta_t \rangle$
- η_t^{-1} gioca il ruolo di una **temperatura efficace**
- esiste una regione di **instabilità termodinamica**
 - linea **spinodale**
 - divergenza della comprimibilità isoterma
 - grandi fluttuazioni di densità
 - separazione del sistema in due fasi fluide di diversa densità
 - precipitazione della fase più densa

Costruire un modello

Gli aspetti principali del sistema

- **due contributi** fondamentali al potenziale efficace
 - **buca attrattiva** legata alla forza di *depletion*
 - interazione a **brevissimo raggio**: 5% del diametro del colloide
 - per confronto: raggio interazione forte $\simeq$ dimensioni protone
 - **coda repulsiva** dovuta all'interazione coulombiana
- cornice teorica: **teorie di stato liquido**
 - aspetto problematico: interazione a brevissimo raggio
 - obiettivo: costruire un modello affidabile per interazioni di questo tipo

Sticky Hard Spheres

Rodney James Baxter, 1968

$$\beta\phi(r) = \begin{cases} +\infty & 0 \leq r \leq 1 \\ -\log[\alpha(1+\delta^{-1})] & 1 < r < 1+\delta ; \\ 0 & r \geq 1+\delta \end{cases} \quad \delta \rightarrow 0^+$$

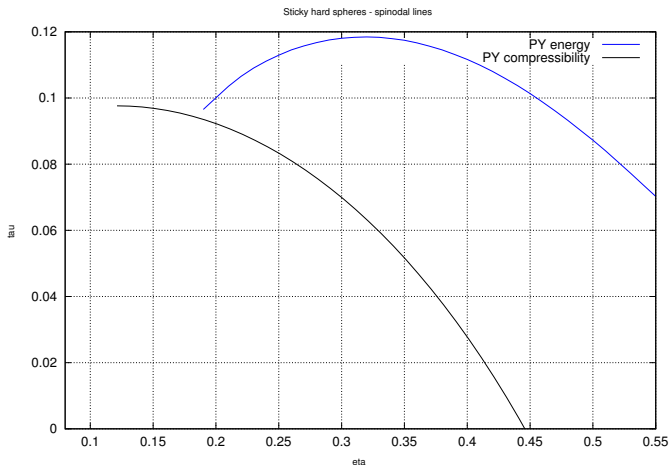
- sfera rigida + **buca rettangolare**
- limite di **larghezza nulla e profondità infinita**
- temperatura efficace $\tau = \frac{1}{12\alpha}$
- secondo coefficiente del viriale finito



$$B_2(\alpha) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} (e^{-\beta\phi(r)} - 1) = B_2^{\text{HS}}(1 - 3\alpha)$$

L'approssimazione Percus-Yevick

Rodney James Baxter, 1968



Funzioni di distribuzione

Alcuni concetti di teoria dello stato liquido

- funzione di **distribuzione** $g(r)$

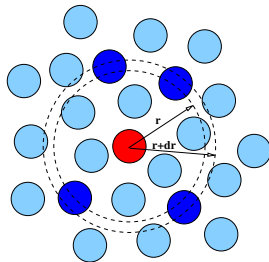
$$N_{r,r+dr} = 4\pi r^2 \rho g(r)$$

- funzione di **correlazione totale** $h(r)$

$$h(r) = g(r) - 1$$

- funzione di **correlazione diretta** $c(r)$, definita dalla relazione di Ornstein-Zernike

$$h(r) = c(r) + \rho \int d\mathbf{r}' h(r') c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$



Il limite adesivo

Funzioni di distribuzione e termodinamica per $\delta \rightarrow 0^+$

Se la funzione di **correlazione diretta** si annulla al di là del raggio di azione del potenziale, allora nel limite adesivo le **funzioni di distribuzione** sono **determinate** a meno di un parametro scalare $\lambda(\tau, \eta)$

- **energia libera** e **compressibilità isoterma**

$$\frac{\beta A}{N} = \frac{\beta A_{\text{HS}}}{N} - \eta \int_0^t dt' \frac{\lambda}{t'}, \quad t \doteq \tau^{-1}$$

$$\frac{\chi_T^{\text{id}}}{\chi_T} = a^2, \quad a \doteq \frac{1 + 2\eta}{(1 - \eta)^2} - \frac{\lambda \eta}{1 - \eta}$$

Determinare il parametro λ

Equazione di evoluzione e condizioni al contorno

- relazione di **consistenza termodinamica**

$$\frac{\chi_T^{\text{id}}}{\chi_T} = 1 + \eta \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \left(\eta \frac{\beta A}{N} \right)$$

- **equazione di evoluzione** per il parametro $\lambda(t, \eta)$

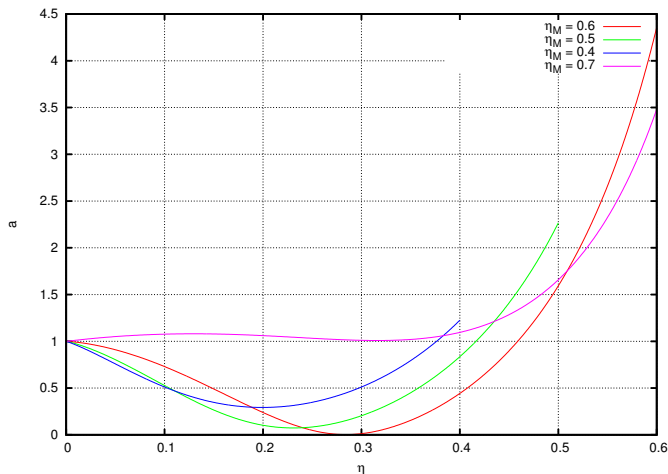
$$\boxed{\frac{2a}{1-\eta} t \dot{\lambda} = (\eta^2 \lambda)''}$$

- **condizioni al contorno**

- temperatura infinita: $\lambda(0, \eta)$
- bassa e alta densità a temperature finite: $\lambda(t, 0)$, $\lambda(t, \eta_M)$

Risoluzione numerica della PDE

Sensibilità alle condizioni al contorno ad alta densità ($\tau = 0.11$)



Espansione in potenze della temperatura

Trasformare la PDE in un insieme di ODE

- espansione di λ in **potenze della temperatura** inversa

$$\lambda(t, \eta) = \sum_{n=0}^{\infty} t^n \psi_n(\eta)$$

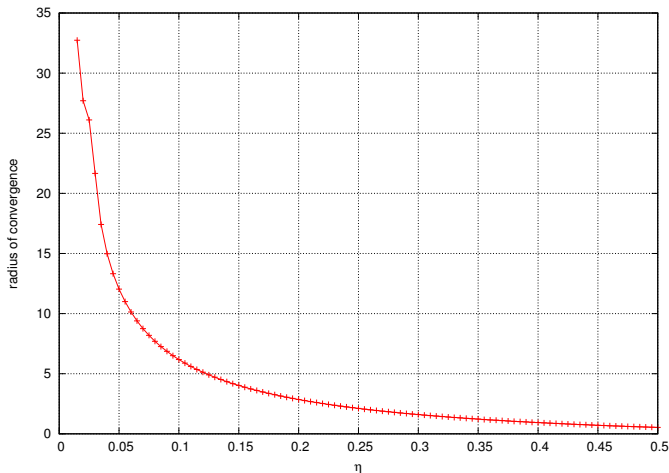
- la PDE è equivalente a una **sequenza di ODE**

$$\psi_n'' = -\frac{4}{\eta} \psi_n' + \frac{1}{\eta^2} \left\{ \left[-2 + nP(\eta) \right] \psi_n + Q(\eta) \sum_{j=0}^n j \psi_j \psi_{n-j} \right\}, \quad n=0,1,2,\dots$$

- necessarie soltanto **condizioni iniziali** a bassa densità

Raggio di convergenza della serie

La regione di instabilità termodinamica non viene raggiunta



Metodo di risommazione di Borel

Sommare una serie divergente

Data una **serie** (possibilmente divergente)

$$\mathcal{S} = \sum_n a_n$$

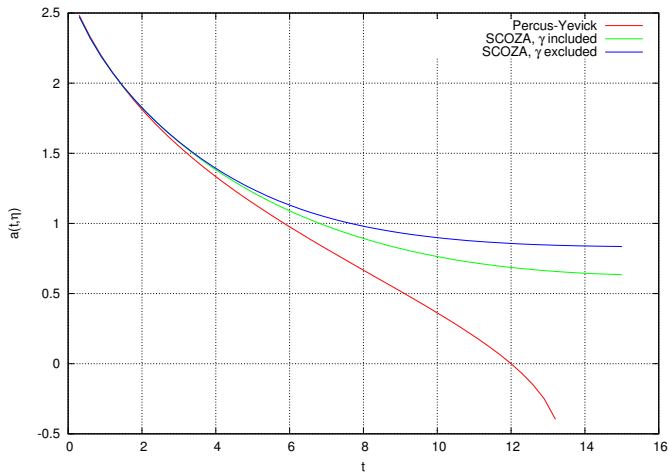
essa può essere **formalmente riscritta** come

$$\mathcal{S} = \int_0^\infty ds e^{-s} \mathcal{S}_B(s), \quad \mathcal{S}_B(s) \doteq \left(\sum_n \frac{a_n s^n}{n!} \right)$$

- la **serie di Borel** in molti casi converge pur divergendo la serie originale

Risommazione di Borel: risultati

Assenza di transizione



Conclusioni

- **materia soffice**: ambito di ricerca al confine tra fisica, chimica e biologia
- **sistemi colloidali**: difficile prevedere il ritratto di fase in presenza di **interazioni a brevissimo raggio**
- l'approccio SCOZA sembra fallire
 - motivi fondamentali o errori numerici?
 - richiesto approfondimento