

MECCANISMI DI ARRESTO DINAMICO IN SISTEMI COLLOIDALI DILUITI

FRANCESCO SCIORTINO

Dipartimento di Fisica, Università di Roma "La Sapienza", Roma, Italia

CNR-INFM SOFT, Università di Roma "La Sapienza", Roma, Italia

Dedicato a Maria Beatrice Vittorelli

Nelle soluzioni colloidali – sistemi composti da particelle nano o microscopiche dissolte in un solvente – processi di aggregazione assai diversi producono uno stato finale *arrestato*, comunemente chiamato gel. Nonostante le particelle colloidali dissolte in soluzione occupino una frazione trascurabile del volume, il sistema acquisisce aspetti tipici dello stato solido. La formazione di gel colloidali può essere determinata da diversi processi fisico-chimici, che lasciano la loro impronta nella struttura finale del gel e nella sua dinamica. In questo articolo discuto alcuni sistemi colloidali modello che esemplificano alcuni dei percorsi che portano alla formazione dei gel colloidali, ponendo l'enfasi su come la forma e la geometria del potenziale di interazione tra le particelle determini la formazione preferenziale di stati gel.

1 Introduzione

In vicinanza di una transizione vetrosa, variando la temperatura o la pressione in un intervallo relativamente piccolo, gli atomi o le molecole che compongono il liquido rallentano la loro dinamica di più di 13 ordini di grandezza. Il tempo necessario per diffondere distanze dell'ordine delle dimensioni molecolari passa dai picosecondi alle centinaia di secondi, conferendo al liquido comportamenti tipici dello stato solido. Questo fenomeno di arresto della dinamica è stato e continua ad essere uno stimolante soggetto di studi [1-6], una palestra intellettuale in cui si allenano fisici, chimici e scienziati della materia con risultati che spesso travalicano quelli originali, fornendo idee e metodologie esportabili allo studio di altri sistemi complessi [7, 8].

Mentre nei liquidi l'arresto dinamico è associato prevalentemente alla transizione vetrosa, nelle soluzioni colloidali [9] si osservano meccanismi di arresto di varia natura. L'arresto dinamico ha luogo anche a frazioni di volume occupate dalle particelle dell'ordine di qualche per cento. In questo caso lo stato arrestato viene comunemente chiamato gel ed il passaggio dallo stato ergodico (sol), nel quale le particelle sono libere di esplorare l'intero volume del sistema, allo stato arrestato (non-ergodico) prende il nome di transizione sol-gel. Il solido che ne risulta è *soffice*, cioè

può essere deformato con estrema facilità, come sappiamo nella nostra esperienza quotidiana con sostanze gelatinose (dentifrici, detersivi, gelatine alimentari, etc.). La più ampia gamma di meccanismi di arresto che caratterizza i sistemi colloidali rispetto ai sistemi atomici e molecolari deriva dalla maggiore variabilità che caratterizza le interazioni tra le particelle colloidali, dalla possibilità di controllare con metodi chimici o fisici il potenziale di interazione tra le particelle, dalla presenza di ordine a livello sopramolecolare e dalla dipendenza della struttura del sistema da campi esterni [10]. Lo studio delle soluzioni colloidali è particolarmente facilitato dalla possibilità di misurare la struttura e la dinamica del sistema con tecniche di diffusione della luce visibile (invece che con diffusione di raggi X o neutroni, richiesta per un equivalente studio in sistemi atomici e molecolari) o, ancor meglio, con tecniche di microscopia ottica risolta nel tempo e nello spazio (microscopia confocale [11]). Questa ultima tecnica consente di misurare la posizione, e la variazione di essa nel tempo, di decine di migliaia di particelle micrometriche all'interno del volume di osservazione, fornendo di fatto la traiettoria del sistema studiato nello spazio della fasi, ovvero la quantità massima possibile di informazioni estraibile in un esperimento. Le particelle colloidali possono a buon diritto essere

considerate come dei super-atomi che consentono di studiare problemi tipici dei sistemi atomici e molecolari, ma su una scala spaziale e temporale accessibile con le moderne tecniche sperimentali. La transizione vetrosa, per esempio è stata studiata con la microscopia confocale utilizzando particelle colloidali interagenti attraverso un potenziale che di fatto riproduce il potenziale di sfera dura (cioè l'unica interazione tra le particelle è quella di volume escluso), un potenziale che consente di confrontare i risultati sperimentali [12, 13] con risultati analitici [14] e/o risultati basati su simulazioni al computer [15].

In questo articolo passo in rassegna alcuni sistemi colloidali modello sui quali si è concentrato, negli ultimi anni, lo studio sperimentale, numerico e teorico, nel tentativo di fornire una spiegazione comprensiva e forse unificante, sebbene ancora in via di sviluppo, di come sia possibile arrestare la dinamica – cioè far sì che le particelle smettano di esplorare l'intero volume e rimangano confinate nello spazio intorno a posizioni di equilibrio – nonostante la frazione di volume occupata sia piccola. La comprensione del fenomeno consentirà di stabilire la relazione tra le caratteristiche del potenziale di interazione inter-particelle ed i possibili meccanismi di arresto del sistema. Grazie ai recenti sviluppi nella sintesi delle particelle [16] e alla possibilità di controllare la forma e il *range* del potenziale di interazione, lo studio dei differenti fenomeni di arresto strutturale fornirà la chiave di volta per un *design* di nuovi materiali soffici con proprietà viscoelastiche controllabili.

2 Meccanismi di gelazione: separazione di fase arrestata

Uno dei meccanismi di arresto strutturale più comune deriva da una separazione di fase interrotta dalla formazione di un vetro [17-19]. In tutti i sistemi di particelle interagenti con potenziali caratterizzati, in aggiunta all'ubiquità della parte repulsiva determinata dal volume escluso, da una interazione sferica attrattiva, appena l'energia di interazione u_0 diviene confrontabile con l'energia termica $k_B T$, la minimizzazione della energia libera impone una separazione in due fasi caratterizzate da una densità (il parametro d'ordine) notevolmente diversa. Anche nei sistemi colloidali, quando $u_0 / k_B T$ supera un valore critico, si innesca una separazione di fase, che determina la formazione di regioni rispettivamente con grande e piccola concentrazione di particelle, in piena analogia con la separazione liquido-gas che si osserva nei sistemi atomici e molecolari. La *driving force* termodinamica alla base della separazione di fase può dunque essere sfruttata per generare regioni che localmente hanno una concentrazione di particelle notevolmente maggiore rispetto alla media.

La concentrazione delle particelle nella fase densa cresce con

la profondità del *quench* (cioè con $u_0 / k_B T$), e in opportune condizioni può determinare una densità sufficientemente alta da rendere rilevanti le interazioni di volume escluso, dando vita alla formazione locale (non omogenea) di uno stato arrestato di tipo vetroso. La formazione del vetro contribuisce alla repentina diminuzione della mobilità delle particelle, con conseguente arresto sulle scale temporali osservabili sperimentalmente, del processo di separazione di fase. La competizione tra separazione di fase e formazione di un vetro determina la struttura finale del sistema. Infatti, la modulazione spaziale della densità – e per quel che riguarda la formazione del gel la interconnettività delle zone dense – è controllata dal processo di separazione di fase, e più precisamente dalla profondità del *quench*. L'interruzione del processo di *coarsening* congela il sistema in una struttura bicontinua, cioè una struttura in cui due fasi distinte ma interpenetrate coesistono, formata da una fase arrestata e da un'altra con bassa concentrazione di particelle. Poiché la fase vetrosa si estende da un capo all'altro del campione (percola) il campione assume proprietà tipiche di un solido, nonostante il volume occupato, in media, sia piccolo.

Questo scenario è illustrato schematicamente per un generico sistema in [fig. 1](#). Ai nostri fini è interessante osservare la posizione del punto in cui la curva di transizione vetrosa (definita sperimentalmente come l'insieme dei punti nei quali il tempo caratteristico di rilassamento strutturale del sistema raggiunge le centinaia di secondi) incontra la curva di instabilità termodinamica. Portando il sistema repentinamente all'interno della zona instabile, con valori di $k_B T / u_0$ minori del punto di intersezione, la fase densa di equilibrio risulterà arrestata dinamicamente e il sistema formerà un gel.

L'arresto in seguito ad una separazione di fase è un fenomeno diffuso, che caratterizza tutti i sistemi fisici per valori sufficientemente alti di $u_0 / k_B T$ ed in linea di principio osservabile anche in sistemi atomici e molecolari. Diversi motivi rendono però tale osservazione difficile in quei sistemi: i) la propensione a cristallizzare a bassa temperatura (che nei colloidali è sfavorita dalla intrinseca polidispersità nelle dimensioni delle particelle colloidali); ii) la densità dei liquidi atomici e molecolari a pressione e temperatura ambiente, un valore tipicamente confrontabile con la densità della fase liquida, maggiore della densità del punto di intersezione. In questo caso, un sistema raffreddato e che non cristallizza, dà vita a un vetro omogeneo denso; infine iii) la difficoltà a generare variazioni significative di $k_B T / u_0$, per cui spesso il *quench* risulta poco profondo ed il processo di separazione di fase arriva a completamento.

Nel caso dei sistemi colloidali non è difficile lavorare a basse concentrazioni di particelle e, ancor più importante, è possibile, modificando le proprietà chimico-fisiche della

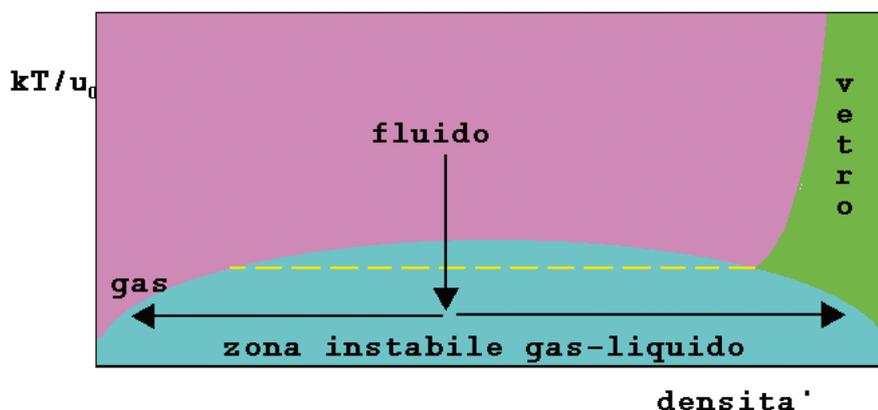


Fig. 1 Rappresentazione schematica del diagramma di fase di un sistema di particelle colloidali interagenti con un potenziale attrattivo (in aggiunta all'interazione di volume escluso) di profondità u_0 . Sono rappresentate le zone di instabilità termodinamica e di non-ergodicità (vetro). Se il sistema viene portato all'interno della zona instabile, ma sotto la curva gialla tratteggiata, la densità delle zone più dense durante il processo di separazione di fase aumenta nel tempo fino a raggiungere un valore per il quale il sistema vetrifica e la conseguente riduzione della mobilità interrompe il processo di separazione medesimo. Fasi arrestate a frazioni di volume occupate molto piccole possono essere generate con questo meccanismo.

soluzione, generare interazioni tra le particelle colloidali significativamente più intense dell'energia termica. Infine, come abbiamo accennato, è possibile controllare il *range* dell'interazione, e in particolare generare *ranges* di interazioni molto stretti tramite il meccanismo di *depletion* [20]. L'interazione di *depletion*, attrattiva, nasce quando si aggiunge in soluzione un cosoluto di dimensioni molto minori delle dimensioni della particella colloidale. Per motivi geometrici, il cosoluto dispone di un volume accessibile maggiore quando le particelle colloidali sono vicine tra loro. L'intensità di questa interazione entropica viene controllata dalla concentrazione di cosoluto ed è caratterizzata da un *range* di interazione dell'ordine delle dimensioni del cosoluto medesimo. Per interazioni attrattive con *range* molto stretto, prerogativa dei sistemi colloidali, la regione di instabilità è molto ampia in concentrazione e la curva vetrosa interseca la curva di instabilità a valori di $k_B T / u_0$ non molto diversi da quelli del punto critico [21]. È proprio un sistema modello di particelle colloidali sferiche in soluzione, a cui è stato aggiunto un polimero (non *adsorbing*) – la cui dimensione è un decimo di quello delle particelle colloidali – che è stato recentemente usato per studiare in dettaglio il fenomeno di formazione del gel colloidale [22]. Questo lavoro di microscopia confocale, preceduto e stimolato da diversi lavori teorici, numerici [23, 24] e sperimentali [25] (per una recente *review* vedi rif. [26]), ha recentemente consentito di dimostrare che per particelle in cui le interazioni di volume escluso sono complementate da una interazione (a simmetria sferica) attrattiva, la

formazione di un gel richiede sempre come prerogativa la separazione di fase, indipendentemente dal valore del *range* di interazione. La fig. 2 mostra un'immagine confocale della struttura del sistema per due valori di $k_B T / u_0$ molto simili, corrispondenti ad uno stato in cui il fluido è stabile ed uno stato in cui il sistema separa di fase e forma un gel. Numerosi gel colloidali sono prodotti nel limite di *quench* infinitamente profondo, cioè in condizioni in cui l'energia di attrazione tra le particelle è molto più grande di $k_B T$. In questi casi la separazione di fase è interamente controllata dalla cinetica di minimizzazione (locale) dell'energia e si preferisce parlare di aggregazione irreversibile (limitata dalla diffusione) più che di separazione di fase interrotta, anche se concettualmente l'aggregazione irreversibile tra le particelle è a tutti gli effetti la maniera in cui il sistema tende a minimizzare, per quanto possibile e compatibilmente con la cinetica, la sua energia libera. L'aggregazione è presente per tutti i valori di concentrazione delle particelle colloidali, anche per valori estremamente piccoli. In questo limite il sistema forma aggregati frattali che crescono per aggregazione con altri *clusters* ed il processo, studiato in gran dettaglio negli anni '80, prende il nome di DLCA (*diffusion-limited cluster-cluster aggregation*). Poiché gli aggregati hanno una dimensione frattale minore della dimensione spaziale, i *clusters* riempiono progressivamente tutto lo spazio, decretando un arresto nel processo di diffusione degli aggregati che è di fatto dettato da condizioni di volume escluso.

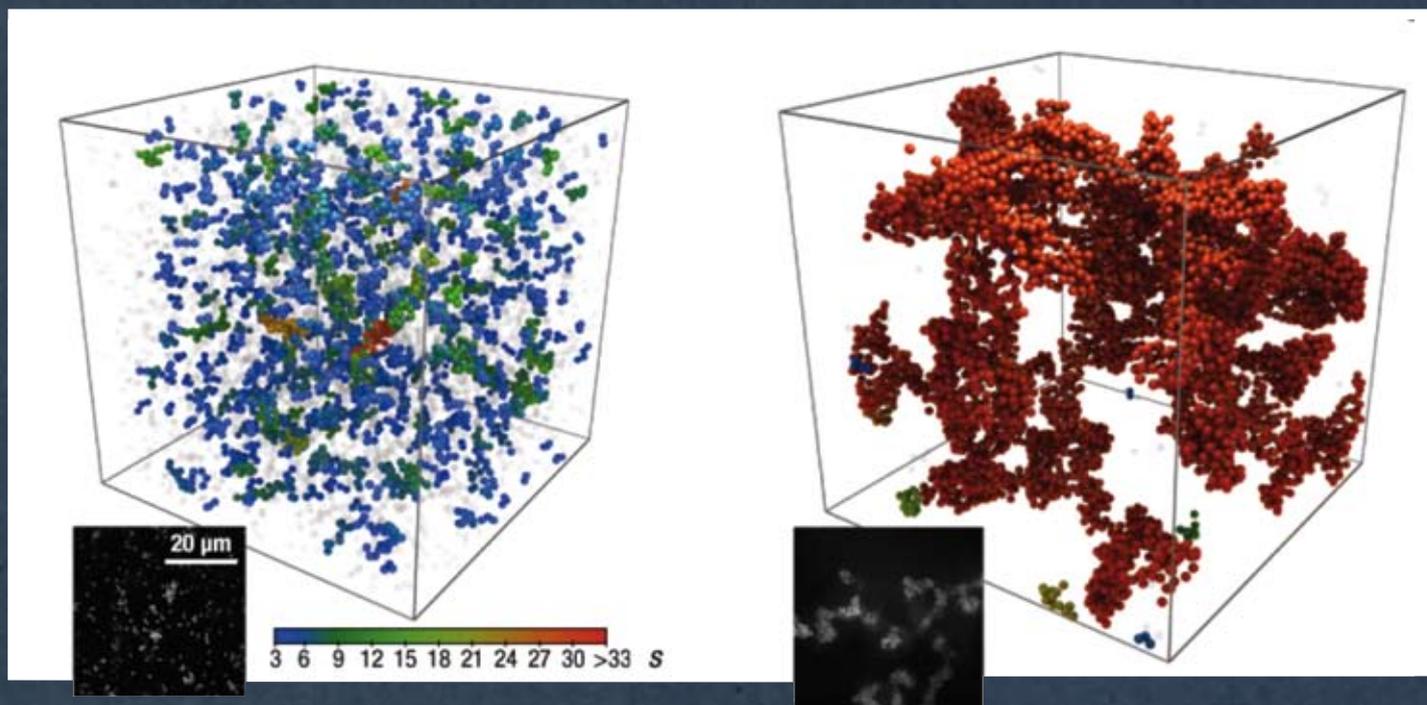


Fig. 2 Immagini confocali (ricostruite con programmi di *rendering*) della struttura di un gel colloidale ottenuto tramite separazione di fase seguita da arresto cinetico. L'immagine a sinistra mostra la struttura del sistema nella regione omogenea. L'immagine a destra mostra la struttura finale arrestata di un campione portato all'interno della zona instabile. Il colore delle particelle indica la dimensione dei *clusters*. Le immagini in bianco e nero mostrano i dati della misura confocale su un piano specifico, prima della ricostruzione tridimensionale e del *rendering*. Immagine riprodotta da *Nature* 2008, vedi rif. [22].

3 Meccanismi di gelazione: interazioni competitive

È spontaneo domandarsi se sia possibile individuare dei meccanismi di arresto diversi da quello discusso nella sezione precedente capaci di congelare la dinamica delle particelle anche se la frazione di volume occupata è piccola, cioè in assenza di fenomeni di ingabbiamento. Formulando la stessa domanda in un maniera alternativa, possiamo chiederci se sia possibile che, diminuendo $k_B T / u_0$, un sistema si arresti prima ancora di incontrare la separazione di fase. Affinché sia possibile arrestare la dinamica a bassa densità, senza utilizzare la disomogeneità spaziale prodotta dalla separazione, è necessario che le particelle vengano confinate nello spazio dalle interazioni attrattive con le poche particelle vicine. Alla densità tipica della fase liquida ogni particella è in media circondata da dodici vicini mentre a densità molto più basse il numero di vicini è significativamente inferiore. Se chiamiamo "legate" due particelle che oscillano intorno al minimo del potenziale di interazione e τ_b il tempo di vita di questo legame, possiamo immaginare che l'arresto (sulla scala delle osservazioni sperimentali) coincida con un tempo di vita dei legami τ_b confrontabile con i tempi di osservazione, *i.e.* superiore ai minuti. In queste condizioni la rete dei legami presente nel sistema, se percolante, sarebbe sufficiente a garantire un comportamento elastico, sebbene soffice, sulla scala temporale sperimentale; la

struttura del sistema non evolverebbe sul tempo dei minuti ed il sistema sarebbe a tutti gli effetti in uno stato solido arrestato. Considerando una coppia arbitraria di particelle interagenti, la condizione $\tau_b \sim 100$ s implica che $u_0 / k_B T$ debba essere molto grande, poiché in prima approssimazione $\tau_b \sim \tau_0 \exp(u_0 / k_B T)$, dove τ_0 è un tipico tempo microscopico, che per particelle colloidali può essere assunto dell'ordine dei microsecondi. Occorre dunque lavorare a temperature molto piccole tali che τ_b sia grande, cioè con valori di $k_B T / u_0$ per i quali è tipicamente osservata la separazione di fase. Queste considerazioni ci portano ad una terza formulazione del medesimo quesito, cioè quali siano gli aspetti del potenziale di interazione tra particelle che destabilizzano la separazione di fase o la confinano in una regione limitata del diagramma di fase. Infatti, in assenza di separazione di fase e nell'ipotesi che la cristallizzazione possa essere evitata, diviene possibile "raffreddare" il sistema in modo continuo e progressivo, incrementando a piacere τ_b e stabilizzando progressivamente la rete dei legami. In queste condizioni, a temperatura sufficientemente bassa il sistema sarà caratterizzato da uno stato arrestato disordinato, anche a frazioni di volume trascurabili.

Come dunque sopprimere la separazione di fase? Lo studio di modelli di particelle interagenti con interazioni competitive [27-31], cioè in cui in aggiunta alla interazione di volume

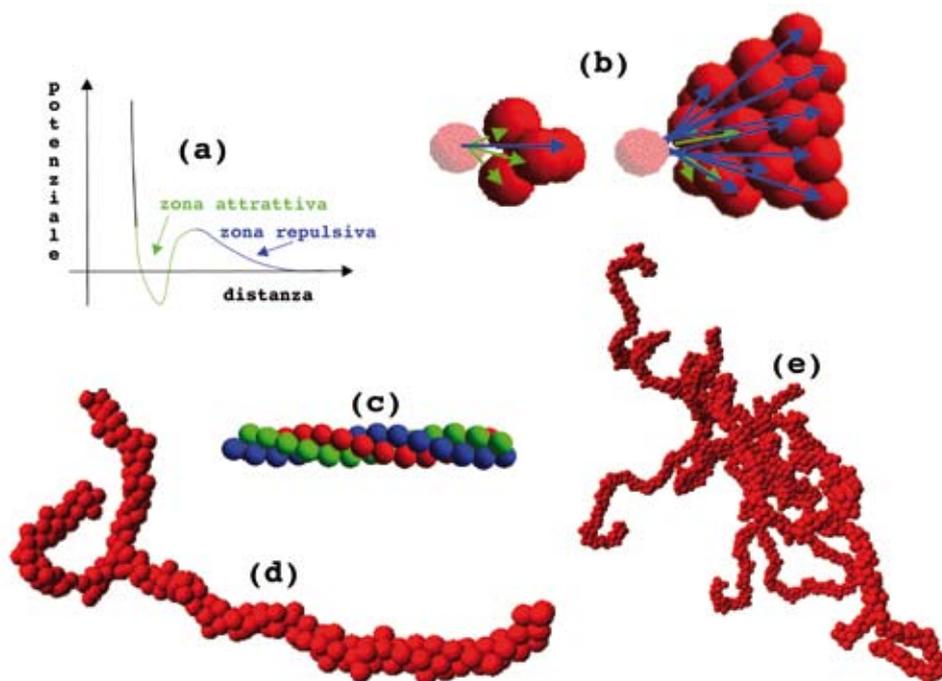


Fig. 3 Descrizione qualitativa del processo di formazione di un gel per particelle interagenti con interazioni competitive. (a) Forma tipica del potenziale di interazione che, oltre alla parte repulsiva a piccole distanze, è caratterizzato da una parte attrattiva a distanze intermedie e da una parte repulsiva dominante a distanze più grandi. (b) Visualizzazione del processo di aggregazione di un monomero ad un *cluster* preesistente. Nel caso di adesione ad un *cluster* piccolo, la parte attrattiva dell'interazione domina. Nel caso di adesione ad un *cluster* già grande, la parte repulsiva domina, impedendo la crescita ulteriore dell'aggregato. (c) Struttura di minima energia per il potenziale definito in (a), con opportuni parametri. Tale struttura prende il nome di spirale di Bernal. (d) Struttura a temperatura finita, in cui il disordine termico determina deformazioni della struttura ideale e biforcazioni della spirale. (e) Immagine della struttura tridimensionale di una parte del sistema arrestato.

escluso è presente una attrazione a corto *range* che compete con una debole repulsione a lungo *range* (tipicamente elettrostatica), mostra che effettivamente la separazione di fase può essere soppressa (a livello macroscopico) e sostituita dalla formazione a bassa temperatura di aggregati compatti (ma di equilibrio). Schematicamente, la formazione di questi aggregati può essere vista (fig. 3) come un processo di aggregazione, indotto dalla parte attrattiva del potenziale, che viene però interrotta dalla componente repulsiva del potenziale quando la dimensione degli aggregati diviene confrontabile con il *range* del potenziale repulsivo. La competizione favorisce una crescita essenzialmente unidimensionale degli aggregati [30] (essendo la geometria lineare quella che minimizza la repulsione tra le particelle), crescita affetta sporadicamente da difetti locali che agiscono da diramazioni, e che determinano la struttura finale tridimensionale. Se la densità del sistema consente la percolazione degli aggregati, a bassa temperatura il sistema diviene un gel. Nei sistemi colloidali, la componente attrattiva del potenziale può essere indotta con le interazioni di *depletion* descritte precedentemente, mentre la parte repulsiva viene generata sfruttando interazioni elettrostatiche schermate [32]. Mentre la presenza di carica netta sulle particelle colloidali è inducibile facilmente agendo sulla chimica del metodo di preparazione delle particelle o

alterando il *pH* del solvente, è necessario ricorrere a solventi a bassa costante dielettrica per far sì che la lunghezza di schermo sia maggiore del *range* attrattivo. Questo vincolo è realizzabile molto più facilmente quando le particelle colloidali hanno dimensioni nanometriche, come nel caso di soluzioni di proteine globulari, che possono a tutti gli effetti essere interpretate con un approccio colloidale. Recenti esperimenti del gruppo di Schurtenberger [33, 34] hanno mostrato come interazioni competitive descrivono quantitativamente le interazioni tra proteine di lisozima in condizioni di bassa salinità e *pH* opportuno, suggerendo la possibilità di interpretare alcuni dei gel proteici con lo stesso linguaggio dei gel colloidali.

4 Meccanismi di gelazione: potenziali non sferici a valenza limitata

Un'ulteriore possibilità per destabilizzare la fase liquida (e dunque sfavorire la instabilità termodinamica gas-liquido) nasce dalla riduzione della superficie attrattiva, ovvero il caso in cui particelle spazialmente vicine interagiscono in modo attrattivo solo per opportune orientazioni relative. Quando il numero massimo di particelle "legate" è significativamente minore del numero di legami caratteristico di interazioni a simmetria sferica si parla di valenza limitata. Recenti lavori

teorici e numerici [35-37] hanno affrontato lo studio di come il punto critico liquido-gas e la associata curva di coesistenza tra le due fasi dipendano dalla superficie attrattiva e dalla non-sfericità del potenziale. Da questi lavori appare chiaro che è la valenza, cioè il numero massimo di interazioni attrattive instaurabili – più che la frazione totale di superficie attrattiva – l'elemento chiave che controlla il diagramma di fase.

Nel caso di particelle interagenti con potenziali attrattivi a simmetria sferica, come discusso in fig. 1, la curva di transizione vetrosa incontra la curva di coesistenza sul suo lato di destra, rendendo impossibile generare a bassa temperatura stati arrestati senza l'intervento della separazione di fase. La riduzione della valenza offre invece un meccanismo efficace per ridurre la regione di coesistenza gas-liquido, aprendo una ampia regione a densità intermedie, come mostrato in modo schematico in fig. 4 [35, 36]. Questo è stato dimostrato teoricamente, applicando la teoria perturbativa di Wertheim [38] e confermato numericamente tramite simulazioni di modelli a valenza limitata, in cui le particelle interagiscono attraverso un potenziale di sfera dura complementato da un numero fissato di interazioni attrattive tra siti, che decorano la superficie della particella. L'ampiezza della regione liquido-gas si riduce progressivamente diminuendo la valenza, scomparendo quando la valenza media si avvicina a due. Questa ampia diminuzione della regione di instabilità termodinamica è particolarmente interessante nel nostro contesto. Infatti diviene possibile raggiungere basse temperature senza incontrare la separazione di fase, in condizioni in cui l'arresto non è indotto dal volume escluso. Questa regione di basse temperature (ovvero in legami di lunga durata) e di bassa densità (cioè in

condizioni in cui il volume escluso non gioca alcun ruolo) non è realizzabile con potenziali sferici o potenziali che non limitino la valenza, a causa della presenza della separazione di fase. Nel caso di particelle interagenti con valenza limitata, a bassa temperatura la maggior parte delle particelle è legata (tutti i possibili legami sono realizzati) e non è presente alcuna *driving force* che spinga nella direzione di aumentare ulteriormente la densità locale. Nel caso di potenziali sferici, la formazione del massimo numero di legami non è controllata dalla valenza bensì dalla geometria dell'impacchettamento delle particelle, e dunque ogni particella tende a circondarsi dal numero massimo di possibili vicini, favorendo stati con alta densità locale, risolto microscopico dell'ampia regione di instabilità liquido-gas.

Il restringimento della regione instabile dipende dalla valenza media. Come abbiamo accennato, nel limite di valenza media che tende a due (caso che può essere realizzato per esempio con una miscela binaria di particelle con due e tre siti attrattivi, nel limite di piccola concentrazione di particelle trivalenti), la regione di instabilità scompare. In queste condizioni, lo stato fluido disordinato è lo stato stabile per essenzialmente tutte le densità. La struttura del sistema è composta da lunghe catene composte dalle particelle bivalenti, connesse dalle particelle trivalenti, come visualizzato in fig. 5. Una discussione dettagliata di questo caso può essere trovata nella ref. [37]. Dal punto di vista sperimentale, la sintesi di particelle colloidali dotate di valenza, chiamate in inglese *patchy particles*, è al centro di numerosi sforzi. Lo scopo principale di questo intenso lavoro è quello di generare super-atomi – atomi a livello nanoscopico o microscopico – capaci di riprodurre ed estendere il comportamento atomico e molecolare su scale spaziali maggiori.

Infatti, i colloidi *patchy* o le particelle funzionalizzate con interazioni di natura biologica chiave-serratura sono tra i più promettenti candidati per la generazione di nuovi materiali (congelati in stati arrestati disordinati), le cui proprietà chimico-fisiche possono essere ingegnerizzate.

5 Conclusioni

In questo articolo ho cercato di mostrare come l'arresto strutturale a bassa densità in sistemi colloidali possa avvenire attraverso diversi percorsi e di come la forma e la geometria del potenziale di interazione tra le particelle entrino nella formazione preferenziale di stati gel.

La struttura finale del gel e la dinamica di esso possono differire notevolmente a causa del diverso processo di formazione. Abbiamo visto come una prima classe di sistemi colloidali formi gel solo dopo che una separazione di fase ha prodotto zone sufficientemente dense. In questo caso, la struttura è disomogena, conservando il ricordo della profondità del *quench* nella modulazione spaziale della densità. In questi sistemi, non è possibile osservare un rallentamento progressivo dei tempi caratteristici, che mostrano invece un brusco cambiamento alla transizione di fase.

Diversa è la situazione per i gel di equilibrio, cioè per quei sistemi in cui la valenza ridotta o la competizione tra attrazione e repulsione a lungo *range* determina una riduzione della *driving force* termodinamica verso uno stato denso. In questi sistemi le configurazioni locali in cui l'energia potenziale della singola particella raggiunge il minimo assoluto (avendo saturato tutti i legami, o avendo raggiunto il bilanciamento tra attrazione e repulsione) sono caratterizzate da bassa densità locale. In questi sistemi la dinamica può essere modulata con

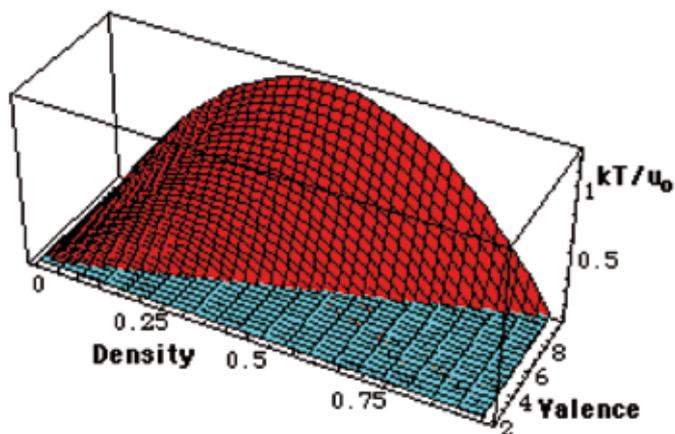


Fig. 4 Rappresentazione schematica della evoluzione della regione di instabilità gas-liquido al progressivo ridursi della valenza. È importante notare come ad alte valenze la regione di instabilità copre l'intero arco di valori della densità mentre a valenza tendente a due non si osserva instabilità. Con bassa valenza si genera dunque una regione a intermedie e basse densità in cui non è presente, neanche a temperature basse, separazione di fase. Questo spiega perché sistemi a bassa valenza sono ottimi candidati per la formazione di gel.

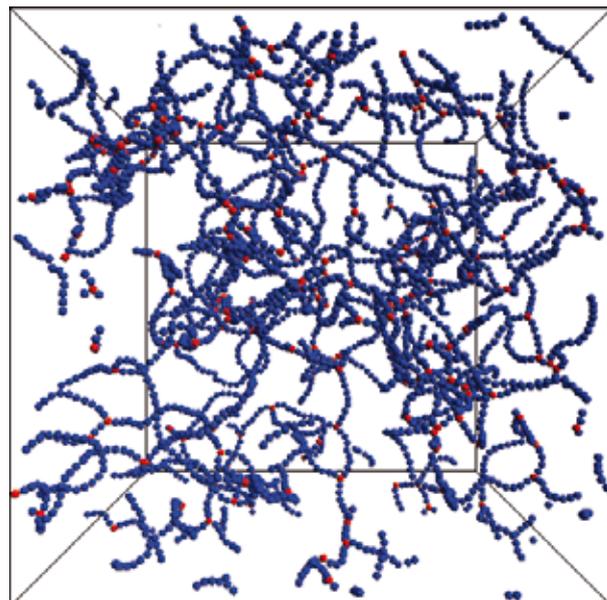


Fig. 5 Visualizzazione della struttura di un gel colloidale (simulato) formato da particelle con valenza due (in concentrazione maggioritaria, colorate in blu) e con valenza tre (in rosso). È interessante notare che nonostante la frazione di volume occupata sia molto piccola, le particelle sono tutte aggregate in un unico cluster che si estende per l'intera scatola studiata (percolazione). È importante anche osservare che essenzialmente tutti i possibili legami sono formati e che dunque la configurazione mostrata è rappresentativa dello stato fondamentale del sistema.

continuità, osservando un progressivo rallentamento al diminuire della temperatura. Questi gel possono essere chiamati ideali o di equilibrio, per indicare che – differentemente dal caso dei gel prodotti da separazione di fase interrotta – è possibile avvicinarsi allo stato gel (dal lato del sol) in modo continuo.

Dal punto di vista teorico, appare inoltre che i gel ideali costituiscono dei sistemi in cui lo stato fondamentale è noto (corrispondente alla formazione di tutti i possibili legami) e che tale stato fondamentale può essere essenzialmente raggiunto in condizioni di equilibrio. In questo senso, i gel ideali costituiscono un esempio di sistemi in cui l'arresto strutturale non richiede una transizione dinamica né una temperatura finita a cui l'entropia configurazionale si annulla. Nei modelli che sono stati studiati fino ad ora, questa differenza termodinamica sembra anche essere associata ad una differenza dinamica. In vicinanza della

transizione gel ideale la dipendenza della dinamica dalla temperatura è di tipo attivato (cioè il logaritmo dei tempi tipici del sistema dipende in modo lineare dall'inverso della temperatura). In vicinanza della transizione vetrosa, si osserva sia il comportamento attivato (liquidi forti) sia una dipendenza più intensa (liquidi fragili). Queste osservazioni suggeriscono che liquidi forti e liquidi fragili non sono altro che gruppi di sistemi in cui il rallentamento della dinamica è controllato dall'avvicinarsi ad una transizione vetrosa controllata dal volume escluso od a una transizione verso uno stato di gel ideale. Non è un caso infatti, che i liquidi forti siano *network forming*, cioè sistemi atomici o molecolari a valenza limitata [39].

Un'ultima osservazione concerne le differenze tra gel fisici e gel chimici. Questi ultimi differiscono dai gel fisici fino ad ora discussi per la irreversibilità del processo di formazione dei legami, la cui energia (legami covalenti) è

molto maggiore della energia termica. In questo senso i gel chimici possono essere pensati come dei sistemi fisici in cui però il rapporto $k_B T / u_0$ tende a zero. La formazione di gel chimici può in alcuni casi essere interpretata come un processo di equilibrizzazione di un gel fisico a bassa temperatura. L'evoluzione del gel chimico nel tempo può avvenire tramite una sequenza di stati di quasi-equilibrio simili a quelli campionati in equilibrio ad una corrispondente temperatura o può seguire percorsi cinetici, in cui tale corrispondenza non è osservata. Una linea aperta di ricerca riguarda proprio l'individuazione dei modelli per i quali la dinamica di formazione del gel chimico avvenga tramite il passaggio progressivo attraverso stati di equilibrio, una idea maturata originariamente nello studio dei fenomeni di invecchiamento dei vetri [40-42]. Molti gel chimici sono caratterizzati da processi di aggregazione che coinvolgono unità a valenza limitata

[43, 44]. Per questi sistemi, la possibilità di applicare tale corrispondenza consentirebbe di utilizzare le informazioni sulla posizione della regione di instabilità termodinamica ottenute applicando la meccanica statistica di equilibrio per interpretare la stabilità e le proprietà strutturali dei gel chimici.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti i colleghi e gli studenti che hanno collaborato in questi anni a sviluppare le idee che ho esposto in questo articolo, e in particolar modo E. Bianchi, C. De Michele, G. Foffi, S. Mossa, J. Russo, P. Tartaglia ed E. Zaccarelli. Ringrazio anche A. Sciortino che ha rivisto il testo italiano.

Bibliografia

- [1] K. Binder e W. Kob, *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to their Statistical Mechanics* (World Scientific Singapore) 2005.
- [2] W. Götze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A mode-coupling theory* (Oxford University Press Inc., Oxford) 2008.
- [3] Editorial, *Science*, 309 (2005) 78.
- [4] J. C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.*, 78 (2006) 953.
- [5] M. Mezard e G. Parisi, *J. Chem. Phys.*, 111 (1999) 1076.
- [6] F. Sciortino, *J. Stat. Mech. Theory Exp.*, 5 (2005) 15.
- [7] D. Battaglia, M. Kolař e R. Zecchina, *Int. J. Mod. Phys. B*, 20 (2006) 2814.
- [8] A. Montanari, G. Parisi e F. Ricci-Tersenghi, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 37 (2004) 2073.
- [9] W. B. Russel, D. A. Saville e W. R. Schowalze, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, Cambridge) 1991.
- [10] F. Sciortino e P. Tartaglia, *Adv. Phys.*, 54 (2005) 471.
- [11] A. van Blaaderen e P. Wiltzius, *Science*, 270 (1995) 1177.
- [12] P. N. Pusey e W. van Meegen, *Nature*, 320 (1986) 340.
- [13] E. R. Weeks e D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002) 095704.
- [14] J. L. Barrat, W. Götze e A. Latz, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1 (1989) 7163.
- [15] G. Foffi, W. Götze, F. Sciortino, P. Tartaglia e T. Voigtmann, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003) 085701.
- [16] S. C. Glotzer e M. J. Solomon, *Nat. Mat.*, 6 (2007) 557.
- [17] R. Bansil, J. Lal e B. L. Carvalho, *Polymer*, 33 (1992) 2961.
- [18] M. Leone, F. Sciortino, M. Migliore, S. L. Fornili e M. B. Palma-Vittorelli, *Biopolymers*, 26 (1987) 743.
- [19] F. Sciortino, L. Bansil, H. E. Stanley e P. L. Alstrom, *Phys. Rev. E*, 47 (1993) 4615.
- [20] S. Asakura e F. Oosawa, *J. Polym. Sci.*, 33 (1985) 183.
- [21] M. A. Miller e D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003) 135702.
- [22] P. J. Lu, E. Zaccarelli, F. Ciulla, A. B. Schofield, F. Sciortino e D. A. Weitz, *Nature*, 453 (2008) 499.
- [23] E. Zaccarelli, F. Sciortino, S. V. Buldyrev e P. Tartaglia, *Short-ranged attractive colloids: What is the gel state?* (Elsevier, Amsterdam) 2004, pp. 181-194.
- [24] G. Foffi, C. De Michele, F. Sciortino e P. Tartaglia, *J. Chem. Phys.*, 122 (2005) 224903.
- [25] S. Buzzaccaro, R. Rusconi e R. Piazza, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 098301.
- [26] E. Zaccarelli, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 (2007) 323101.
- [27] F. Sciortino, S. Mossa, E. Zaccarelli e P. Tartaglia, *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004) 055701.
- [28] A. Coniglio, L. D. Arcangelis, E. D. Gado, A. Fierro e N. Sator, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) S4831-S4839.
- [29] A. Imperio e L. Reatto, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 3769.
- [30] S. Mossa, F. Sciortino, P. Tartaglia e E. Zaccarelli, *Langmuir*, 20 (2004) 10756-10763.
- [31] F. Sciortino, P. Tartaglia e E. Zaccarelli, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 21942.
- [32] A. I. Campbell, V. J. Anderson, J. van Duijneveldt e P. Bartlett, *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 208301.
- [33] A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W. C. K. Poon, S. U. Egelhaaf e P. Schurtenberger, *Nature*, 432 (2004) 492.
- [34] F. Cardinaux, A. Stradner, P. Schurtenberger, F. Sciortino e E. Zaccarelli, *Europhys. Lett.*, 77 (2007) 48804.
- [35] E. Zaccarelli, S. V. Buldyrev, E. L. Nave, A. J. Moreno, I. Saika-Voivod, F. Sciortino e P. Tartaglia, *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 218301.
- [36] E. Bianchi, J. Largo, P. Tartaglia, E. Zaccarelli e F. Sciortino *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 168301.
- [37] E. Bianchi, P. Tartaglia, E. La Nave e F. Sciortino, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 11765.
- [38] M. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, 35 (1984) 19.
- [39] F. Sciortino, *Eur. Phys. J. B*, 64 (2008) 505.
- [40] R. O. Davies e G. O. Jones, *Adv. Phys.*, 2 (1953) 370.
- [41] L. Cugliandolo, J. Kurchan e L. Peliti, *Phys. Rev. E*, 55 (1997) 3898.
- [42] F. Sciortino e P. Tartaglia, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 107.
- [43] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press) 1971.
- [44] S. Corezzi, D. Fioretto e J. M. Kenny *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 065702.

Francesco Sciortino

Francesco Sciortino è ordinario di struttura della materia all'Università di Roma "La Sapienza" e direttore del Centro INFN-CNR SOFT "Complex Dynamics in Structured Systems", con sede a Roma. È attualmente l'Editor della sezione *Liquids and Biological Physics* di *Journal of Physics: Condensed Matter*.

Ha studiato (laurea e dottorato in fisica) a Palermo, per poi trasferirsi a Boston, Cagliari ed infine a Roma.

Durante la sua carriera si è interessato alla termodinamica di liquidi *network-forming*, alla transizione vetrosa in vetri strutturali e colloidali e più recentemente ai fenomeni di *self-assembly* e gelificazione in sistemi colloidali, coniugando modellizzazione teorica con calcolo numerico. Informazioni dettagliate sul suo CV e sulle sue pubblicazioni sono disponibili all'indirizzo <http://glass.phys.uniroma1.it/sciortino/>