

## 'Colloidi,

Una dispersione colloidale è costituita da due principali componenti: mezzo disperso e mezzo disperdente.

Diversamente dalle soluzioni in cui i due mezzi si miscelano a livello molecolare, nei colloidi il mezzo disperso presenta dimensioni microscopiche, tipicamente da alcuni nanometri ad alcuni micrometri, decisamente sopra molecolari.

Esistono molti sistemi colloidali diversi che possono essere realizzati tramite sospensioni di materiali diversi in fasi diverse (solido, liquido, gas) (→ vedi slides.)

Per gli studi di fisica di base sono particolarmente interessanti le nano sfere che rappresentano dei prototipi per studiare i fenomeni di interazione tra le particelle colloidali con eventuali formazione di fasi collettive, sia cristalline che amorfe.

I processi chimici e di nanotecnologia consentono di modificare le proprietà delle nanoparticelle (le superfici, la carica elettrica, le proprietà magnetiche) in maniera controllata. È possibile quindi modulare le proprietà di interazione tra le nano/micro-particelle consentendo di ottenere materiali con caratteristiche macroscopiche diseguate e progettate per funzioni specifiche (ad esempio: i cristalli fotonici e fononici, vetri plasmonici)

Per definire la struttura e la sua stabilità

si deve considerare che esistono forze di diverse natura che agiscono su ogni nanoparticella

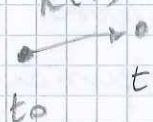
- Forze gravitazionali
- Forze stocastiche (Browmiane e viscoso / idrodinamiche)
- Forze di interparticella.
- Forze elettrostatiche



Concentriamoci sulle forze che agiscono su una singola particella.

L'osservazione sperimentale della dinamica di una singola particella microscopica fu fatta da R. Brown nel 1827 per la prima volta da cui "Moto Browniano".

Una particella microscopica immersa in un liquido, con  $T \neq 0$ , compie un moto stocastico di tipo Random Walk

$R(t)$  con  $\langle \underline{R}(t) \rangle = 0$   
  
e  $\langle \underline{R}^2(t) \rangle = \alpha t$

L'equazione di moto che regola il moto della particella può essere scritta come:  
Eq. di Einstein - Smoluchowski

$$m \frac{d^2}{dt^2} \underline{R}(t) + \zeta \frac{d}{dt} \underline{R}(t) = \underline{F}(t) \quad (1)$$

dove  $\zeta$  sono separate le forze di tipo stocastico (casuale) in due parti:

- le forze di interazione con le molecole del solvente che sono esprimibili tramite un parametro di attrito viscoso,  $\zeta$ , ovvero  $\underline{F}_v = -\zeta \underline{v}$  dove  $\underline{v}$  è la velocità

- le forze di moto indotte dalle fluttuazioni locali,  $\underline{F}_z$ , che non sono esprimibili tramite un'espressione analitica.

Il parametro di attrito viscoso è definito dalle leggi idrodinamiche che regolano il flusso di un liquido attorno a un corpo solido.

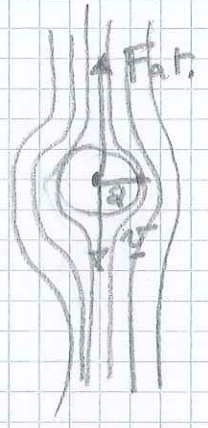
Si considerano trascurabili le forze gravitazionali e elettrostatiche.



Se consideriamo un corpo solido sferico che si muove con velocità  $\underline{v}$  in un fluido caratterizzato da flusso laminare (ovvero con basso numero di Reynolds e quindi non vorticoso) allora vale la legge di Stokes. La forza di attrito è quindi:

$$F_{at} = - \xi \underline{v} = - 6\pi \eta a v$$

dove  $a$  è il raggio della sfera  
 $\eta$  è la viscosità di taglio (shear viscosity)



L'equazione stocastica (1) è risolvibile solo se si valuta il termine in media statistica, infatti la presenza del termine di forza  $F_z$  stocastico non valutabile se non tramite le medie. Questa equazione può essere utilizzata per calcolare il coefficiente  $\alpha$  che regola il fenomeno di Diffusione della particella.

Data la simmetria del fenomeno avremo che, essendo  $\underline{R} = x\underline{i} + y\underline{j} + z\underline{k}$ , i valori medi degli spostamenti quadratici saranno equivalenti:

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle \quad \text{ovvero} \quad \langle \underline{R}^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$$

Possiamo utilizzare l'equazione di moto (1) per calcolare il valore di  $\alpha$ ; innanzi tutto riscriviamo la (1) per una componente:

$$m \frac{dx}{dt} + \zeta \frac{dx}{dt} = F_z$$

moltiplichiamo per  $x$  e sostituiamo  $x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt}$

$$m x \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{\zeta}{2} \frac{dx^2}{dt} = x F_z$$

sostituiamo  $x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left( x \frac{dx}{dt} \right) - \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$  e mediamo



$$\frac{\hbar}{2} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \langle x F_{\text{tot}} \rangle - m \frac{d}{dt} \langle x \frac{dx}{dt} \rangle + m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$$

perché posizione e forza non sono correlate quindi:

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2m \langle v_x^2 \rangle}{\hbar}$$

per il principio di equipartizione dell'energia all'equilibrio vale  $\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}$  per cui

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2}{\hbar} kT$$

Questa Hp non è banale perché suppone che la particella si comporti come un atomo/molecola

$$\frac{d}{dt} \langle R^2 \rangle = \frac{6}{\hbar} kT \rightarrow \langle R^2 \rangle = \frac{6kT}{\hbar} t$$

Si trova quindi la particella diffonde con una crescita lineare nel tempo del spostamenti quadratici medi (Mean square displacement)

La costante  $\left[ D = \frac{kT}{\hbar} \right]$  rappresenta la costante di diffusione tridimensionale.

Questa formula di Einstein è di fondamentale importanza perché:

- L'introduzione del concetto che le forze che agiscono su una micro particella, o più in generale su un elemento "mesoscopico", cioè più grande della scala atomica ma minore di quella macroscopica, possono essere suddivise in forze sistematiche ( $F = -\nabla V(x)$ ) e forze stocastiche ( $F = F_{\text{st}}(t)$ ). Le prime esprimibili tramite valori medi, le seconde intrinsecamente molecolari/atomiche



(3)

- La costante di diffusione contiene un collegamento semplice e diretto tra: alcune grandezze macroscopiche,  $D$  e  $T$  con una molecolare/atomica,  $k$ , (ricordo che  $k = R/N$   $R$  costante dei gas e  $N$  numero di Avogadro)

Se consideriamo la particella sferica in un fluido viscoso, utilizzando la legge di Stokes:

$$D_{SE} = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad \text{Stokes-Einstein eq.}$$

Usando questa semplice relazione si può verificare le ipotesi delle trattazioni riportate e misurare il valore di  $k$ .

Fu utilizzata da J. Perrin nei primi anni del '900 dando una fondamentale verifica dell'ipotesi atomica della materia. Infatti la misura di  $k = \frac{R}{N}$  indipendente semplice ed indipendente confermo' i valori trovati.

Questa formula è il primo esempio in cui si dimostra che per un sistema all'equilibrio termodinamico vale una semplice relazione tra le fluttuazioni,  $\langle R^2 \rangle$ , e la dissipazione,  $M$ . Questi concetti sono stati largamente sviluppati sia teoricamente che sperimentalmente, Negli ultimi anni la generalizzazione di questa idea a sistemi non-equilibrio rappresenta un settore di ricerca di frontiera.