

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA TRE

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

SCUOLA DOTTORALE IN FISICA

Studio del ruolo del solvente nel processo di *ageing* di un sistema colloidale carico

Candidata: Valentina Tudisca

Tesi sottomessa per il titolo di *Philosophiae doctor*
in Fisica

Relatore: Maria Antonietta Ricci

Correlatore: Barbara Ruzicka

Coordinatore: Orlando Ragnisco

A.A. 2012

Indice

1	Introduzione	7
1.1	Introduzione	7
1.1.1	Dispersioni colloidali	7
1.1.2	Transizione vetrosa e sistemi fuori dall'equilibrio	9
1.1.3	Introduzione alla laponite	17
1.1.4	Definizione di alcuni stati non-ergodici	18
1.2	Laponite in soluzione acquosa	24
1.2.1	Interazioni in sistemi colloidali carichi	28
1.2.2	Alcune questioni relative al diagramma di fase della laponite	33
1.2.3	Storia del diagramma di fase	38
1.3	Simulazioni e teoria	50
1.3.1	Modelli	50
1.3.2	Potenziali efficaci	55
1.4	Scopo della tesi	58
2	Tecniche utilizzate: diffusione della luce	60
2.1	Basi di teoria	60
2.1.1	Diffusori discreti	64
2.1.2	Sistemi diluiti	66
2.1.3	Sistemi concentrati	67
2.2	<i>Dynamic Light Scattering</i>	68
2.2.1	Funzioni di correlazione	70
2.2.2	Strumentazione e analisi dati	73

3	Tecniche utilizzate: diffusione di neutroni	77
3.1	Introduzione	77
3.2	Diffusione di neutroni	80
3.2.1	Interazione neutrone-nucleo	80
3.2.2	Sezione d'urto di diffusione	82
3.2.3	Sezioni d'urto coerente e incoerente	85
3.2.4	Diffrazione di neutroni in sistemi fluidi	86
3.2.5	La tecnica della sostituzione isotopica nella diffrazione di neutroni da fluidi molecolari	91
3.2.6	Simulazioni EPSR (<i>Empirical Potential Structure Re-</i> <i>finement</i>)	93
3.2.7	<i>Small Angle Neutron Scattering</i> (SANS)	97
3.3	Apparato sperimentale	103
3.3.1	Tecnica della diffrazione a tempo di volo (Time Of Flight, TOF)	105
3.3.2	Il diffrattometro NIMROD	107
4	Discussione dei risultati sperimentali: <i>Dynamic Light Scat-</i> <i>tering</i>	110
4.1	Preparazione del campione	111
4.2	Fenomeno di invecchiamento osservato tramite misure DLS / trattazione dei dati DLS	113
4.3	Misure preliminari	118
4.3.1	Campioni a $C_w = 3.0\%$ in D_2O	118
4.3.2	Campioni a $C_w = 2.8\%$ in D_2O	120
4.4	Risultati per i campioni ad alta e bassa concentrazione con le diverse miscele isotopiche	122
4.4.1	L'effetto della sostituzione isotopica sul tempo di <i>ageing</i> 125	
4.4.2	<i>Mean Square Displacement</i> (MSD)	132
4.4.3	Legge di <i>scaling</i>	134
4.4.4	Interpretazione dei dati nell'ambito dello schema del modello di accoppiamento <i>coupling model</i>	138
4.4.5	Conclusioni sui dati DLS	142

5	Discussione dei risultati sperimentali: <i>Neutron Scattering</i>	144
5.1	Procedimento di analisi dei dati di diffrazione di neutroni . . .	147
5.1.1	I problemi di un esperimento reale: <i>scattering</i> anelastico e <i>scattering</i> multiplo	147
5.1.2	Primo passo della correzione dati: correzione del dato grezzo tramite il programma di analisi dati Gudrun . . .	155
5.1.3	Elaborazione di un nuovo metodo di correzione dei dati per rimuovere i contributi di <i>scattering</i> multiplo e anelastico	157
5.1.4	Simulazioni EPSR (<i>Empirical Potential Structure Refinement</i>)	180
5.1.5	Conclusioni sui risultati di diffusione di neutroni . . .	200
	Bibliografia	207

Prefazione

Questo lavoro di tesi è nato dalla collaborazione tra due gruppi di ricerca: il gruppo di fisica dei liquidi dell'Università degli Studi di Roma Tre e un ramo del gruppo di fisica dei liquidi della Sapienza. L'obiettivo è stato quello di unire i diversi *background* culturali - l'esperienza più che decennale con la diffusione di neutroni e, in particolare, con lo studio dell'acqua, del primo, e l'esperienza nello studio dei fenomeni di invecchiamento e aggregazione in sistemi colloidali, tramite diffusione della luce, del secondo - per fare luce su alcuni aspetti delle sospensioni acquose di laponite. Oggetto di studio di questa tesi sono infatti sospensioni colloidali cariche costituite da particelle di laponite, un'argilla sintetica, disperse in acqua. L'aggiunta anche di pochi grammi di laponite in un bicchier d'acqua produce una dispersione liquida trasparente che, nell'arco di poche ore, effettua spontaneamente una transizione da una fase liquida a stati solidi amorfi di diversa natura, con un aumento della viscosità di diversi ordini di grandezza, senza applicare né pressione né temperatura. Questa fenomenologia ("*ageing*" o "invecchiamento") è attribuibile alla peculiare forma e distribuzione di carica delle particelle di laponite, che genera una competizione tra forze di attrazione a corto *range* e di repulsione coulombiana a lungo *range*, dando luogo ad un diagramma di fase particolarmente complesso, caratterizzato variando (anche di pochissimo) parametri come, ad esempio, la concentrazione di argilla e di sale in soluzione. Nonostante questo sistema sia studiato da molti anni [1], la struttura degli stati finali arrestati, la natura della transizione da stato ergodico a stato non-ergodico, e i meccanismi che governano questa dinamica e le scale temporali coinvolte non sono ancora del tutto chiari.

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di contribuire a fare luce su alcuni di questi aspetti, focalizzando l'attenzione su campioni a due diverse concentrazioni di argilla corrispondenti a due diverse zone del diagramma di fase: una concentrazione di argilla "alta" ($C_w = 3\%$ in peso), il cui stato arrestato è stato descritto come un vetro di Wigner, ovvero un vetro a densità molto bassa in cui le interazioni repulsive a lungo *range* impediscono alle particelle di muoversi [2]; e una concentrazione "bassa" ($C_w = 1.5\%$), il cui stato arrestato è invece un gel. In generale, i sistemi non lineari o fuori dall'equilibrio sono spesso caratterizzati da fenomenologie che richiedono un'indagine su scale spaziali e temporali diverse. I nostri campioni e la loro evoluzione nel tempo sono stati indagati sia dal punto di vista dinamico, con misure di *Dynamic Light Scattering* (DLS), che dal punto di vista statico, attraverso la diffusione di neutroni (l'indagine strutturale è l'unica che permette di distinguere gel e vetri). Attraverso il primo punto di vista si è indagato il ruolo svolto dal solvente, tramite sostituzione isotopica (utilizzando H_2O , HDO e D_2O); dal secondo punto di vista si è indagata la struttura microscopica, ampliando il *range* di Q investigato in precedenza fino alle distanze intermolecolari. Questo è stato possibile grazie all'utilizzo di un diffrattometro di ultima generazione, NIMROD, appena inaugurato presso la sorgente di neutroni ISIS, al *Rutherford Appleton Laboratory*, vicino Oxford. L'obiettivo è stato quello di correlare i cambiamenti strutturali mesoscopici con quelli su scale atomiche, e osservare, in particolare, come la struttura dell'acqua viene modificata dall'aggiunta di laponite nel processo di *ageing*.

In generale, lo studio dell'arresto dinamico nei sistemi colloidali e, in senso più ampio, nella materia soffice, ha acquistato sempre maggiore attenzione in anni recenti [3, 4, 5, 6, 7], per le sue implicazioni teoriche e tecnologiche. Ad esempio, la transizione vetrosa e il rallentamento che comporta nella diffusione giocano un ruolo centrale nella conservazione dei cibi, o nella sopravvivenza degli insetti in condizioni di siccità o di gelo. Si pensi anche che la maggior parte dell'acqua dell'universo esiste allo stato vetroso (nelle comete, formate dalla condensazione di uno stato gassoso a temperature molto basse). Pochi sistemi reali sono adatti ad essere la controparte sperimentale delle vivide speculazioni teoriche su sistemi non-lineari, complessi e

di non-equilibrio: tra questi, le sospensioni acquose di laponite, investigate in questo lavoro di tesi, mostrano una ricca fenomenologia di arresto dinamico. Le sospensioni di laponite sono in grado di coniugare un ampio interesse industriale (per modificare le proprietà reologiche in molte applicazioni, come nelle vernici o in prodotti per la cura personale) e un *appeal* tecnologico (per il design di nuovi materiali, anche in ambito biomedico [8, 9, 10]) con sfide scientifiche di fondamentale importanza.

Aver scelto di fare misure su un diffrattometro così “nuovo” come NIMROD, in funzione da neanche un anno quando ho cominciato le misure, ha significato inoltre contribuire al lavoro di *commissioning* dello strumento: ci si è resi conto che l’ampliamento del *range* di Q indagabile ha reso inutilizzabili le procedure di analisi dati “*user friendly*” usate per il diffrattometro di generazione precedente. Una parte del lavoro di tesi è quindi consistita nella revisione del metodo di analisi dati.

La tesi si articola in cinque capitoli: il primo capitolo è una contestualizzazione del problema, che permetterà di capire perché è importante studiare questo sistema; nel secondo capitolo verranno illustrate le basi di teoria della diffusione della luce e sarà descritta la strumentazione utilizzata per le misure di *Dynamic Light Scattering*; il terzo capitolo è basato sulla teoria della diffusione elastica di neutroni e su alcune tecniche di analisi dati, con la descrizione dell’apparato di misura; nel quarto e nel quinto capitolo verranno illustrati e discussi, rispettivamente, i dati relativi alle misure di *Dynamic Light Scattering* e di diffusione di neutroni.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Introduzione

Le sospensioni di laponite e acqua fanno parte della macroarea della ‘materia soffice’ (o ‘fluidi complessi’, con proprietà meccaniche intermedie tra quelle dei solidi e quelle dei liquidi), che comprende un’ampia parte della materia condensata in diversi stati fisici, spesso disordinati o amorfi. Tali materiali sono facilmente deformabili da stress esterni anche deboli (a questo comportamento è dovuto il termine ‘soffice’), che vi inducono cambiamenti drastici difficili da predire; ciò è dovuto al fatto che le energie di interazione in gioco sono comparabili con l’energia termica a temperatura ambiente. Fanno parte della materia soffice i colloidi, i cristalli liquidi, i surfattanti, i materiali biologici. Nel seguito descriverò brevemente le proprietà delle dispersioni colloidali, dal momento che il sistema studiato rientra in questa specifica classe; quindi introdurrò la fenomenologia della transizione vetrosa e infine riporterò lo stato dell’arte della ricerca sul sistema studiato, ovvero le sospensioni di laponite in acqua.

1.1.1 Dispersioni colloidali

Le sospensioni di laponite e acqua sono sistemi colloidali carichi. In generale, le dispersioni colloidali sono costituite da particelle mesoscopiche di una sostanza, il soluto, sospese in un solvente, che, per le dimensioni delle

sue molecole, può essere approssimato come un mezzo continuo. Nella vita quotidiana le ritroviamo in diverse forme: come dispersioni di fasi liquide o solide in un gas (gli aerosol, come ad esempio il fumo e la nebbia); o di un liquido in un altro liquido (le emulsioni, per esempio il latte e la maionese); o di gas in una fase liquida (le schiume, per esempio alcuni prodotti per la cura personale, o il contenuto degli estintori); o, infine, di una fase solida in una fase liquida (le sospensioni, molto abbondanti in natura e alla base di una grande varietà di sistemi di importanza scientifica e tecnologica).

La scienza dei colloidi ebbe inizio nel diciannovesimo secolo. Il termine ‘colloidale’ (dal greco ‘κολλα’) fu introdotto dal chimico tedesco Thomas Graham, che definì le proprietà di questo tipo di sistemi in pochi punti: bassa diffusività, assenza di una struttura cristallina ordinata e assenza di legami chimici di nuova formazione in seguito alla dispersione. La prima formulazione teorica delle proprietà dinamiche di questi sistemi è attribuita al botanico inglese Robert Brown, il quale, nel 1820, grazie all’ausilio di un microscopio, osservò che particelle di piccole dimensioni in un solvente liquido si muovono in modo continuo e casuale (il noto ‘moto browniano’) a causa delle collisioni con le molecole del solvente.

Le caratteristiche delle dispersioni colloidali derivano in gran parte dalla dimensione mesoscopica delle particelle colloidali, comprese tra 1 nm e 1 μm [11]. Le unità di soluto disperse nel solvente sono infatti molto più grandi rispetto alle molecole di quest’ultimo; se così non fosse, una sospensione colloidale sarebbe indistinguibile da una soluzione molecolare. Allo stesso tempo, però, le particelle colloidali sono abbastanza piccole da essere soggette a moto termico, e in questo senso si comportano come ‘grandi molecole’; questo fa sì che esibiscano alcuni fenomeni propri dei sistemi molecolari ordinari. Per questo motivo i colloidi possono essere usati per studiare questioni fondamentali di grande importanza anche per i sistemi molecolari, presentando però un vantaggio fondamentale rispetto a questi ultimi: una maggiore accessibilità sperimentale. Per lo studio dei colloidi, ad esempio, la luce visibile può sostituire i raggi X o i neutroni, consentendo l’uso del microscopio o della diffusione della luce. La dimensione delle particelle rallenta la diffusione e i processi di rilassamento della densità fino

a scale di tempo caratteristiche dell'ordine dei millisecondi o dei minuti, piuttosto che dei microsecondi o picosecondi.

D'altra parte, ci sono invece molti fenomeni che sono specifici dei sistemi colloidali e non si hanno per i sistemi molecolari. Forse il più importante è la possibilità di modulare il potenziale di interazione tra le particelle attraverso additivi o modifiche del solvente. Infatti le interazioni che caratterizzano queste sospensioni spesso non sono di natura chimica, bensì 'fisica' (nel caso delle sospensioni di laponite e acqua, ad esempio, gli stati arrestati non derivano da legami chimici tra le particelle, ma dalla competizione tra forze attrattive e repulsive), e, a seconda dei diversi tipi di interazione tra le particelle, le proprietà statiche e dinamiche delle sospensioni colloidali possono essere molto diverse. Per esempio, particelle sferiche cariche possono formare una struttura cristallina anche a basse frazioni di volume, dando luogo a un cristallo colloidale, mentre particelle cariche ma anisotrope a bassa concentrazione o sfere dure ad alta concentrazione possono formare una fase solida ma disordinata, con una struttura tipica del vetro.

Per tutti questi motivi - ovvero le analogie con i sistemi molecolari, unite ad una maggiore accessibilità sperimentale, e la modulabilità dei potenziali d'interazione - investigare la struttura e la dinamica dei sistemi colloidali è importante sia dal punto di vista della ricerca di base, che a fini industriali e di design di nuovi materiali. Considerando anche le scale temporali coinvolte e la dinamica lenta, che permette di studiare situazioni di non-equilibrio, non c'è da stupirsi del fatto che i sistemi colloidali e, in particolare, le sospensioni colloidali, negli ultimi anni abbiano cominciato ad essere considerati ottimi sistemi modello per lo studio della transizione vetrosa.

1.1.2 Transizione vetrosa e sistemi fuori dall'equilibrio

La transizione vetrosa si verifica quando un liquido ordinario viene trasformato in un solido amorfo, il vetro, a causa di un abbassamento molto rapido di temperatura o di un aumento di densità. Un vetro è caratterizzato da una struttura ordinata a corto *range* e disordinata a lungo *range*, molto simile a quella di un liquido. A livello microscopico, questo significa che il sistema non è riuscito a raggiungere la sua energia minima, corrispondente alla fase

solida cristallina, ma si è arrestato in uno stato metastabile (fuori dall'equilibrio), proprio per la rapidità della transizione [12]. Infatti la complessità dello spazio delle configurazioni, e la presenza di molti minimi secondari di energia, rendono molto poco probabile il raggiungimento dello stato di energia minima, quando la temperatura diminuisce rapidamente. Anche i vetri delle finestre sono liquidi ionici sottoraffreddati e lontani dal loro stato di equilibrio, che rilassano molto lentamente verso la fase cristallina. A livello macroscopico, la transizione vetrosa si manifesta con un aumento esponenziale della viscosità (e quindi del tempo τ caratteristico del rilassamento della densità, e inversamente proporzionale al coefficiente di diffusione). Sperimentalmente si osserva un aumento della viscosità osservabile fino a circa 15 ordini di grandezza, con il raggiungimento di valori tipici dei solidi, in corrispondenza di una diminuzione di temperatura di entità molto minore (ad esempio di un fattore 3). A livello teorico, la transizione vetrosa non rientra nella descrizione della termodinamica classica, che prevede transizioni tra fasi all'equilibrio caratterizzate da una discontinuità in qualche grandezza termodinamica. Si parla piuttosto di transizione 'cinetica': il sistema diventa così lento da non rilassare più all'equilibrio. La transizione vetrosa richiede una descrizione teorica più complessa. Ad esempio, il punto di transizione da liquido a vetro è "*ill-defined*", difficile da individuare, perché la temperatura a cui lo stato vetroso viene raggiunto (T_g) dipende fortemente dalla 'storia' del raffreddamento (in sostanza dalla velocità con cui è stato effettuato). In più, il vetro è uno stato fuori dall'equilibrio, che tende a rilassare a livello strutturale verso l'equilibrio attraverso un processo molto lento detto "*physical ageing*": a partire dal raffreddamento, al crescere dell'età del sistema si ha un rallentamento della dinamica.

Capire a livello microscopico la dinamica di *ageing* è stata a lungo una sfida. Tuttavia, nonostante i progressi fatti, non è ancora chiaro se una sola teoria possa fornire un quadro completo della dinamica e della transizione vetrosa, né se la transizione vetrosa sia un processo cinetico universale, ovvero se il rallentamento della dinamica che conduce all'arresto dinamico abbia caratteristiche comuni per vetri e gel o per altri stati non-ergodici. Esistono diverse teorie per descriverla (ad esempio, modelli a oscillatori armonici e

spin sferici per vetri forti e fragili, o una formulazione della termodinamica fuori dall'equilibrio [13]), ma forse la più completa è la teoria di *mode-coupling* (MCT) di Götze e altri [14, 15], che risale agli anni '80. La teoria di *mode-coupling*, utilizzando la meccanica statistica, si basa sul calcolo delle funzioni di autocorrelazione temporale della densità locale attraverso un sistema di equazioni integro-differenziali. Nell'ultimo decennio ha prodotto diverse previsioni per l'*ageing* e la transizione vetrosa, anche se l'uso di alcune approssimazioni incontrollate nella derivazione, oppure previsioni sbagliate, la espongono alle critiche dei detrattori. Teoria notoriamente 'difficile' dal punto di vista della trattazione matematica, essa prevede l'evoluzione temporale delle funzioni intermedie di *scattering* - informazione dinamica - risolvendo delle equazioni del moto esatte attraverso alcune approssimazioni. Utilizza come input unicamente l'informazione strutturale contenuta nel fattore di struttura statico e la densità numero del sistema (quindi il potenziale di interazione $V(r)$). L'ipotesi fondamentale della teoria consiste nel considerare un accoppiamento non-lineare (quadratico) tra coppie di fluttuazioni di densità, così che aumentare la forza di questo accoppiamento, abbassando la temperatura o aumentando la densità, porta ad un punto di instabilità dinamica per cui la struttura del liquido si arresta permanentemente. Il sistema diventa allora non ergodico: solo una parte dello spazio delle fasi disponibile al sistema può essere esplorato dalle particelle nel corso di una misura [105]. Questo implica che non sia più lecito mediare su tutto lo spazio delle fasi usando la distribuzione di Boltzmann per ricavare le medie temporali. L'andamento delle funzioni intermedie di *scattering* previsto dalla MCT nel limite di tempi lunghi è rappresentato schematicamente in figura 1.1.

A livello qualitativo, possiamo dire che, nel descrivere il fenomeno di *ageing*, la teoria distingue tre diversi *range* temporali. Oltre al moto microscopico a tempi brevissimi, corrispondente al moto browniano dovuto alle interazioni con le particelle del solvente (regime balistico), la MCT identifica due processi di rilassamento per i sistemi vetrosi (rilassamento a due step). Un primo processo di rilassamento veloce - il rilassamento β , caratterizzato da leggi a potenza - che è legato al rapido moto delle particelle intrappolate dentro la

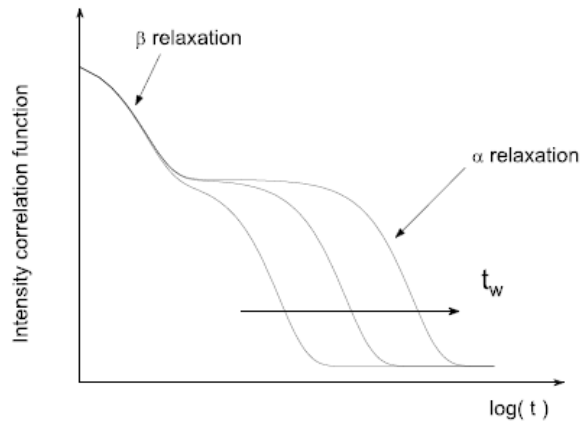


Figura 1.1: Previsione della teoria di *mode-coupling*. La funzione intermedia di *scattering* mostra un rilassamento nel tempo dato da due contributi α e β . Il modo α diventa sempre più lento, a riflettere il progressivo congelamento delle fluttuazioni di intensità del sistema con il passare del tempo t_w . La dipendenza dal tempo delle proprietà dinamiche è chiamata *ageing*.

‘gabbia’ formata dai primi vicini (a loro volta intrappolati, ovviamente), che nella funzione di correlazione corrisponde al raggiungimento di un *plateau* che si protrae sempre più a lungo al diminuire della temperatura. Un secondo tipo di rilassamento strutturale lento - il rilassamento α - avviene su scale di tempo più lunghe di diversi ordini di grandezza, nel momento in cui le particelle sono in grado di sfuggire alla gabbia. Questa possibilità è legata al riposizionamento di un gran numero di particelle circostanti, e le gabbie si possono riarrangiare collettivamente, così che la funzione di correlazione possa decadere nuovamente (questa volta il decadimento è ben descritto, empiricamente, da un esponenziale *stretched*, secondo la funzione Kohlrausch-Williams-Watts, KWW). In questo senso si può parlare di forte accoppiamento tra il moto della singola molecola e le fluttuazioni di densità del fluido. Il fatto che il riarrangiamento strutturale, al diminuire della temperatura o all’aumentare della densità o del tempo di *ageing*, sia sempre più difficile per il progressivo congelamento delle fluttuazioni di densità, si traduce in un sostanziale aumento del tempo di rilassamento (o tempo di

decadimento del processo α , che si può descrivere empiricamente con una funzione esponenziale *stretched*). In corrispondenza della transizione vetrosa (per certi valori dei parametri termodinamici) si ha una discontinuità (che si potrebbe definire una ‘singolarità cinetica’): il tempo di rilassamento α diverge - il decadimento α esce al di fuori della finestra di osservazione - e il *plateau* previsto per il regime β si prolunga indefinitamente nel tempo. Si giunge in questo modo allo stato arrestato di vetro ideale, in cui le particelle si muovono solo intorno alle loro posizioni di equilibrio dentro le gabbie, o meglio, si apre un gap enorme tra il tempo di ‘rattling’ all’interno della gabbia e il tempo di rilassamento che occorrerebbe per raggiungere l’equilibrio strutturale. Questo andamento è legato al fatto che, durante l’*ageing*, il sistema esplora le configurazioni di energia superando termicamente le barriere di potenziale per abbassare l’energia totale e raggiungere la configurazione di energia minima; più il sistema è invecchiato, più le barriere da superare diventano alte, per cui si ha un rallentamento della cinetica, fino alla caduta del sistema in un minimo secondario di energia dal quale non riesce più a uscire nel tempo di osservazione sperimentale, che è all’origine della transizione da stato ergodico a non-ergodico.

La teoria di *mode-coupling* viene tutt’ora studiata attraverso metodi numerici per applicarla a diversi sistemi. La soluzione numerica delle equazioni per la funzione di *scattering* intermedia è difficile perché quest’ultima deve essere ricavata per scale di tempo molto diverse. Tuttavia, si sono ottenuti notevoli successi, riuscendo a spiegare attraverso questa teoria diverse fenomenologie riscontrate nelle simulazioni o a livello sperimentale, come ad esempio l’esistenza di due diversi tipi di vetro (attrattivi e repulsivi) e di una transizione vetro-vetro.

Anche la gelazione, ovvero il raggiungimento di uno stato di gel, viene fatta rientrare nell’ambito della trattazione della transizione vetrosa e dei sistemi fuori dall’equilibrio [17, 18], nonostante le ormai note differenze tra gel e vetri (che descriveremo più in là). Anche i gel, dove la mobilità delle particelle costituenti è estremamente ridotta, sono soggetti a una dinamica di *ageing*: le proprietà del campione, misurate attraverso funzioni di correlazione o di risposta, cambiano continuamente nel tempo, poiché evolvono

molto lentamente verso l'equilibrio. Tuttavia al momento non esiste una teoria generale che spieghi la dinamica lenta sia per la transizione vetrosa che per la gelazione e, nonostante quest'ultima presenti un comportamento cinetico estremamente simile a quello della transizione vetrosa, essa riflette un riarrangiamento microscopico della struttura e un significato fisico totalmente diversi. Infatti, mentre i vetri si formano generalmente da fluidi densi, sostanzialmente per effetti di volume escluso - per l'“effetto cage” le particelle sono ‘intrappolate’ dalla presenza dei primi vicini e non possono raggiungere il loro stato di equilibrio; i gel si trovano a densità molto più basse e, tipicamente, il meccanismo di arresto è attribuito alla formazione di un *network* percolante di particelle tenute insieme da legami attrattivi [19]. Per completezza, dobbiamo dire che la gelazione può essere ‘chimica’, se data da legami chimici, e quindi irreversibile e ben descritta dalla teoria della percolazione; o ‘fisica’, quando i legami nascono da interazioni fisiche dell'ordine di $k_B T$, e si possono quindi sciogliere e ricreare più volte. Durante la gelazione le particelle formano un *cluster* la cui dimensione continua ad aumentare nel tempo, fino a superare la soglia di percolazione: a quel punto si forma un *network* che occupa tutto il volume a disposizione. In questa transizione, il tempo di rilassamento caratteristico tende a divergere, riflettendo la crescita del *cluster* nel tempo e il riarrangiamento dei cluster tra loro. In questo modo, nonostante i processi che guidano l'arresto dinamico siano molto diversi - l'attrazione per il gel, la repulsione per il vetro - il comportamento caratteristico della funzione di correlazione nel tempo di *ageing* risulta completamente analogo a quello della transizione vetrosa; entrambi i processi possono essere caratterizzati come una transizione da sistema ergodico a non ergodico.

Descriviamo adesso un formalismo generale per affrontare il problema di come il rilassamento di uno specifico modo dinamico venga modificato dall'accoppiamento con un ambiente complesso: il ‘modello di accoppiamento’ sviluppato da Ngai e collaboratori [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Questo modello, nato per trattare i processi di rilassamento in sistemi correlati complessi, risulta appropriato per descrivere le sospensioni acquose di laponite, che si possono considerare complesse per la presenza di una competizione tra inter-

azioni repulsive a lungo *range* e attrattive a lungo e corto *range* che causano un accoppiamento efficace tra le particelle, influenzando la loro dinamica. Abbiamo già detto che, per un sistema complesso, si registra un'ampia distribuzione di tempi di rilassamento, dovuta al forte accoppiamento tra le particelle. Secondo il modello di accoppiamento, la dinamica in un sistema complesso è caratterizzata da un tempo di *crossover* caratteristico t_c , indipendente dalla temperatura e dipendente invece dalle interazioni tra le unità soggette al rilassamento. A tempi brevi ($t < t_c$) le unità base del sistema rilassano indipendentemente e si definisce una velocità di rilassamento indipendente dal tempo $W_0 = 1/\tau_0$. In questo regime la funzione di correlazione si può descrivere attraverso un decadimento esponenziale semplice:

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau_0). \quad (1.1)$$

Per tempi successivi al *crossover* ($t > t_c$), entra in gioco la dinamica a molti corpi e la velocità di rilassamento diventa dipendente dal tempo, decrescendo con una legge a potenza $W(t) = W_0(t/t_c)^{-n}$ [26]. Di conseguenza, la funzione di correlazione si comporta come una funzione esponenziale *stretched*:

$$\Phi(t) = \exp \left[- (t/\tau^*)^{1-n} \right], \quad (1.2)$$

dove n è il parametro di accoppiamento, compreso tra 0 e 1, che dipende dall'interazione intermolecolare. Il parametro di accoppiamento è il complemento del parametro di *stretching* della funzione Kohlrausch-Williams-Watts. τ_0 e τ^* sono, rispettivamente, il tempo di rilassamento iniziale (in assenza di accoppiamento) e il tempo di rilassamento efficace. In altre parole, a tempi brevi ($t < t_c$), quando le dinamiche a molti corpi non sono ancora attive, il processo di rilassamento non è affetto dagli effetti di accoppiamento, mentre a tempi lunghi ($t > t_c$) le costrizioni dinamiche danno luogo a un decadimento con esponente frazionario della funzione di correlazione di tipo Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [27]. Considerando la *master curve* per la funzione di correlazione

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = -W(t)\Phi(t), \quad (1.3)$$

la condizione di continuità per $W(t)$ tra i due regimi a $t = t_c$ porta ad una relazione tra i tempi caratteristici τ_0 e τ^* :

$$\tau^* = [t_c^{-n}(1-n)\tau_0]^{\frac{1}{1-n}}. \quad (1.4)$$

Più è grande il parametro di accoppiamento n , più *stretched* è il rilassamento e maggiore è la separazione tra τ_0 e τ^* . Ci si aspetta che $1-n$ vada da valori intorno a 0.9 per sistemi debolmente interagenti a 0.2 per sistemi fortemente correlati. Perciò, aumentando la correlazione tra le particelle, ci si aspetta che la dipendenza di τ^* dal momento scambiato Q diventi più forte. In altre parole, a parità di τ_0 , sistemi con un accoppiamento più forte tra le unità hanno funzioni di correlazione più lente e più larghe a tempi lunghi. Inoltre, poiché τ_0 è il tempo di correlazione della diffusione di particella singola, ci si aspetta la dipendenza classica da Q^2 :

$$\tau_0(Q) = (DQ^2)^{-1}, \quad (1.5)$$

dove D è il coefficiente di diffusione. Usando questa espressione per $\tau_0(Q)$ con l'equazione 1.4, si trova una dipendenza da Q più forte per τ^* :

$$\tau^*(Q) = [t_c^{-n}(1-n)\tau_0(Q)]^{\frac{1}{1-n}} \propto Q^{\frac{-2}{1-n}}. \quad (1.6)$$

Mentre l'interazione del sistema aumenta, infatti, c'è un aumento del parametro di accoppiamento n che porta la dipendenza di τ^* da $Q^{\frac{-2}{1-n}}$ a diventare sempre più forte.

Questi risultati valgono esattamente solo per un sistema monodisperso. In realtà la polidispersità introduce una distribuzione del tempo di rilassamento iniziale τ_0 e una distribuzione del parametro di accoppiamento [28, 29, 30]. Questo approccio teorico è semiempirico perché non è in grado di predire i valori del parametro di accoppiamento, o di identificare la natura esatta delle interazioni, o il particolare meccanismo responsabile dell'accoppiamento. Tuttavia, nonostante queste limitazioni, il modello è molto generale nella descrizione dei processi di rilassamento in vari sistemi complessi [31, 28, 30] e per questo sarà ripreso nella trattazione dei dati sperimentali DLS.

In anni recenti l'arresto dinamico nei sistemi colloidali e, più in generale,

soffici, ha conquistato sempre maggiore attenzione per le sue implicazioni teoriche e tecnologiche [3, 4, 5, 6, 7]. I sistemi colloidali, infatti, sono ottimi modelli per capire il problema generale dell'arresto dinamico e gli aspetti fondamentali dei sistemi vetrosi - il cui prototipo colloidale è il vetro di sfere dure (*Hard Sphere*, HS) - nel loro senso più ampio, per la grande flessibilità che offrono rispetto ai vetri molecolari o atomici, per i quali l'arresto dinamico è associato comunemente alla transizione vetrosa. Infatti gli stati disordinati ottenuti dai sistemi colloidali abbassando la temperatura o la pressione o aumentando la *packing fraction* (ovvero il rapporto tra volume occupato dalle particelle e volume totale del campione) sono di varia natura e, come già detto, modulando le interazioni caratteristiche, si possono ottenere vetri molto simili a quelli molecolari o atomici prodotti dai liquidi sottoraffreddati, con il vantaggio che le scale spaziali e temporali caratteristiche (molto maggiori rispetto a quelle dei sistemi molecolari o atomici) consentono di studiarli con tecniche sperimentali facilmente implementabili in un laboratorio universitario, come la microscopia ottica e la diffusione della luce. In particolare, da un punto di vista sperimentale, i sistemi argilla/acqua presentano molte analogie con lo stato vetroso che si ottiene sottoraffreddando liquidi ordinari; dopo il raggiungimento di uno stato iniziale metastabile, si osserva una dinamica di *ageing* abbastanza lenta da consentire di seguirla nel tempo con le più comuni tecniche sperimentali. Tra questi, le dispersioni di laponite e acqua, che effettuano spontaneamente una transizione da liquido a stati solidi di gel o vetro, a seconda della concentrazione, sono un sistema di particolare interesse.

1.1.3 Introduzione alla laponite

Le argille disperse in acqua sono una categoria di sospensioni colloidali particolarmente versatile. Il termine 'argilla' si utilizza per descrivere un gruppo di silicati composti da microcristalli di diametro compreso tra 1 e 50 μm , con una struttura stratificata e una grande affinità con l'acqua, il che conferisce loro una notevole plasticità. Le argille colloidali sono emerse recentemente come ottimo modello per studiare sistemi complessi che presentano un diagramma di fase molto ricco, comprendente diversi stati fisici, dal liquido

a stati di gel e vetro [3, 7, 32]. Nel caso della laponite, la complessità del diagramma di fase delle sospensioni acquose di questo tipo di argilla (con aggiunta o meno di sali e polimeri) - che include stati disordinati, come gel e vetro, e ordinati, nematici, nonché la flocculazione - è il risvolto della complessità delle singole particelle di laponite. Queste sono dischetti nanometrici con un rapporto d'aspetto di 1:25 e cariche di segno opposto sulle facce (negative) e sul bordo (positive). Nonostante i numerosi studi effettuati, il diagramma di fase delle sospensioni acqua-laponite è stato a lungo discusso e controverso, a partire dal lavoro pionieristico di Thompson e Butterworth [33]. La natura degli stati non-ergodici osservati è stata oggetto di studio e di dibattito da parte di diversi gruppi di ricerca, i cui risultati furono, in un primo tempo, contrastanti, tanto da generare un certo scetticismo nei confronti della laponite in una parte della comunità scientifica. Scetticismo che è stato superato soltanto di recente grazie a tre importanti osservazioni: (i) che nell'effettuare esperimenti con la laponite è necessario adottare un protocollo standard per la preparazione dei campioni, essenziale per ottenere risultati riproducibili, con un filtraggio che elimina i grandi aggregati di particelle [34, 35]; (ii) la consapevolezza del fatto che la laponite presenta una dinamica di *ageing* [35], fenomenologia inizialmente ignorata, e che i dati devono essere quindi confrontati su scale di tempo comparabili; (iii) e del fatto che in diverse regioni del diagramma di fase possono agire meccanismi microscopici diversi. Nel momento in cui si prendono in considerazione questi punti nel confrontare diversi insiemi di dati, emerge un quadro generale [1]: nel diagramma di fase si identificano molteplici stati non-ergodici, inclusi un gel all'equilibrio a bassa concentrazione di argilla e un vetro di Wigner a concentrazione maggiore, in assenza di sale aggiunto. Prima di descrivere il diagramma di fase diamo alcune delucidazioni sulle caratteristiche più importanti degli stati che vi compaiono [3, 7].

1.1.4 Definizione di alcuni stati non-ergodici

Di solito, quando si parla di 'diagramma di fase', ci si riferisce a sistemi all'equilibrio, mentre sarebbe più corretto parlare di "diagramma di stato" quando i sistemi sono metastabili. Tuttavia, chiarita la corretta dicitura,

userò l'espressione “diagramma di fase” in senso più ampio, piuttosto che “diagramma di stato”, includendo anche le situazioni di non-ergodicità, considerando che quello di equilibrio è nella realtà un concetto relativo, poiché legato alla scala di tempo su cui si effettua la misura.

Gli stati non-ergodici sono stati metastabili in cui il sistema non è in grado di raggiungere la sua configurazione di equilibrio (cioè uno stato ordinato) per il sopraggiungere di un meccanismo di arresto. L'arresto può essere guidato da diversi tipi di interazione tra le particelle, dando luogo a una grande varietà di stati non-ergodici, come gel e vetri di varia natura (ad esempio vetri di Wigner, attrattivi, o repulsivi). Sono questi stati arrestati a caratterizzare il diagramma di fase della laponite in soluzione acquosa; essi richiedono un tempo sufficientemente lungo per formarsi (sebbene continuo sempre ad essere stati fuori dall'equilibrio, per loro stessa natura).

Gel e vetri

I gel e i vetri sono entrambi stati solidi disordinati, caratterizzati da assenza di ordine a lungo *range*. In genere si differenziano per la densità.

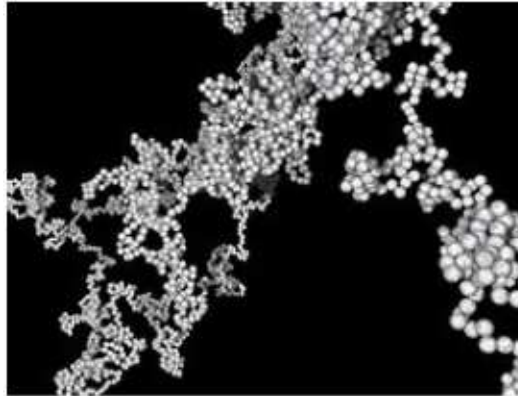


Figura 1.2: Immagine di un *network* tipico del gel ottenuto da simulazioni teoriche [36].

Come già detto, è molto difficile distinguere questi due diversi stati arrestati sperimentalmente da un punto di vista dinamico (ad esempio attraverso misure DLS). E' ben osservabile, invece, la differenza strutturale attraverso il

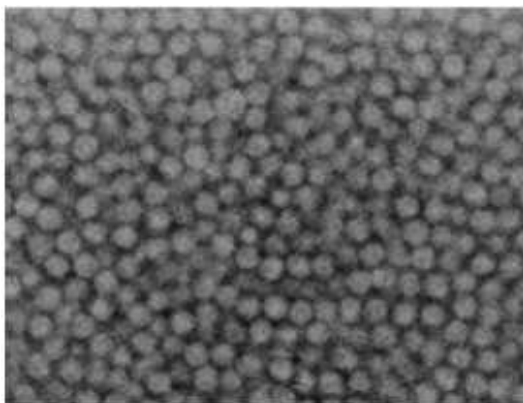


Figura 1.3: Immagine al microscopio elettronico confocale di un vetro di sfere dure [37].

fattore di struttura statico $S(Q)$. Se un gel è disomogeneo sulla scala di lunghezza di correlazione del *network* ξ (questa è una misura dell'ordine del sistema e tende a infinito se il *network* si estende all'intero volume macroscopico) ed ha un'organizzazione strutturale gerarchica, un vetro è, al contrario, essenzialmente omogeneo sulla distanza inter-particella l , maggiore, seppure dello stesso ordine di grandezza, del raggio tipico del colloide. Per il vetro colloidale ci si aspetta quindi un picco in $S(Q)$ in corrispondenza del vettore d'onda $Q = 2\pi/l$, dove l è la distanza tra le particelle. I gel invece mostrano un picco a valori di Q maggiori, a riflettere la distanza minore tra le particelle aggregate. Inoltre le fluttuazioni di concentrazione associate alla struttura a *network* e alle sue proprietà frattali danno luogo a un eccesso di *scattering* in un *range* di Q molto basso. Per $Q\xi < 1$, questo eccesso di *scattering* è descritto nella forma Ornstein-Zernike

$$S(Q) \sim \frac{1}{1 + Q^2\xi^2}.$$

Per $Q\xi \gg 1$ dovrebbe comparire una coda descritta da una legge a potenza nella parte ad alti Q di $S(Q)$, a riflettere la struttura frattale della struttura a *network*:

$$S(Q) \sim Q^{-d_F},$$

dove d_F è la dimensione frattale [19] (vedi fig. 1.2 - 1.4).

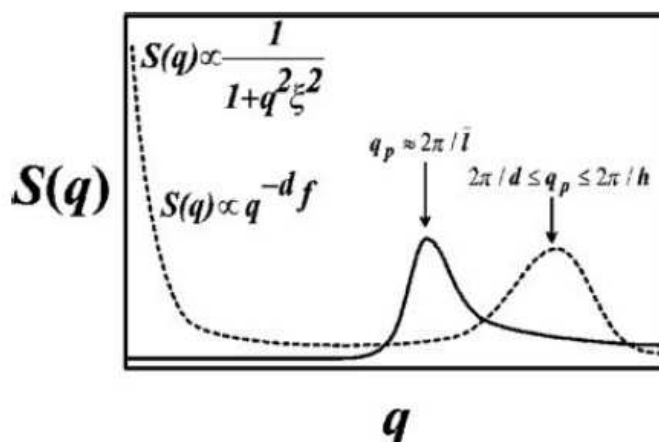


Figura 1.4: Fattori di struttura teorici per gli stati di vetro (linea continua) e di gel (linea tratteggiata)[38]. Il picco ad alti valori di q del gel, per una sospensione di laponite, si potrebbe posizionare tra $2\pi/d$ e $2\pi/h$, dove $d \sim 30$ nm e $h \sim 1$ nm sono, rispettivamente, il diametro e lo spessore dei dischetti di laponite.

Vetri di Wigner

Talvolta è possibile trovare vetri anche con densità molto bassa. In questo caso le particelle rimangono disconnesse spazialmente, arrestate in una sorta di gabbia vuota, con una lunghezza di localizzazione delle particelle molto maggiore rispetto alla dimensione delle particelle stesse [39]. Questo può essere indotto dalla presenza di una repulsione elettrostatica a lungo *range*, che impedisce alle particelle di avvicinarsi e le “intrappola” l’una lontana dall’altra. Un modo efficace per distinguere un vetro di Wigner da un gel - anch’esso a densità molto bassa - è quello di effettuare un esperimento di diluizione [7]: il vetro di Wigner, all’aggiunta di solvente, dovrebbe ritornare alla fase liquida per l’aumento di volume libero, mentre il gel dovrebbe rimanere solido, rimanendo i legami tra le particelle inalterati [40].

Vetri attrattivi

A densità alte, anche i vetri possono essere di natura attrattiva ed essere stabilizzati da legami, ma in una configurazione localmente affollata. Questo

avviene quando le interazioni di volume escluso sono affiancate da un'attrazione a corto *range*. L'estrapolazione a densità molto basse di un vetro attrattivo si potrebbe vedere come un gel, nel caso ci sia un cammino continuo che colleghi i due stati. Ma, per potenziali a simmetria sferica attrattivi a corto *range*, i gel si ottengono solo attraverso l'intervento di una separazione di fase, che dà luogo a una parte più densa del sistema che eventualmente si arresta (a temperature abbastanza basse) [41, 42], e in questo caso gel e vetri attrattivi risultano concettualmente molto diversi. Inoltre, se la lunghezza di localizzazione per i vetri attrattivi coincide con la distanza di legame, per i gel la lunghezza di localizzazione è molto maggiore, dettata dalla dimensione della rete del gel.

Presenza di interazioni in competizione

Nel caso in cui le particelle interagiscano sia attraverso interazioni attrattive che repulsive in competizione l'una con l'altra, cioè con attrazione di *depletion* a corto *range* e repulsione elettrostatica a lungo *range*, la separazione di fase macroscopica può essere preceduta da una “separazione di microfase”, cioè la formazione di *cluster* di taglia finita [43, 44]. In questo caso, il sistema mostra un tipico “picco di *cluster*” nel fattore di struttura statico [45], a distanze molto più ampie rispetto alla distanza tra le particelle prime vicine. Tali *cluster* di equilibrio, a loro volta, diventano i mattoni di costruzione di uno stato non-ergodico: a basse densità, possono dar luogo a un vetro di Wigner di *cluster* [46, 47], dove i *cluster* sono intrappolati in modo disordinato in uno stato metastabile dalla repulsione elettrostatica; all'aumentare della densità i cluster si ramificano e percolano, portando alla formazione di uno stato gel [46, 47, 48] (vedi figura 1.5).

Modelli *patchy*

Questi modelli vengono usati per descrivere particelle colloidali (tipo sfere dure) interagenti soltanto attraverso pochi punti adesivi - di attrazione di tipo buca quadrata - localizzati (*patch*) o, più in generale, con una piccola valenza fissata M (cioè il numero massimo di interazioni attrattive

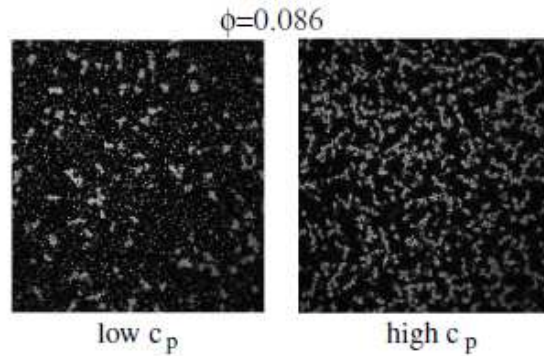


Figura 1.5: Immagini al microscopio confocale di particelle PMMA in sospensione con polimeri non-adsorbenti. A sinistra si osserva una fase fluida di cluster, mentre a destra un *network gel* congelato al crescere della forza di attrazione [49].

disponibili), come mostrato in figura 1.6. In questo caso, la regione della separazione di fase che tipicamente è legata alla formazione di un gel si restringe, al decrescere della valenza, a *packing fraction* e temperature molto basse [40, 41, 42, 46, 47], generando così liquidi vuoti, cioè stati liquidi con densità esigua, ma ancora maggiore rispetto alla densità critica. In queste condizioni gli stati gel si possono raggiungere all'equilibrio - ovvero attraverso una serie di stati di equilibrio, cioè di fasi ergodiche, in modo continuo rispetto al liquido - senza l'intervento di una separazione di fase, perché le particelle sono in grado di formare *network* legati macroscopici con vita media del legame crescente. Abbassare il numero di coordinazione medio è una condizione essenziale per spostare il punto critico a *packing fraction* sempre più basse. Questi gel vengono chiamati 'gel di equilibrio' (la definizione operativa è quella di uno stato a bassa densità con vita media del *network* percolante $> 10^2$ s), in opposizione a quelli ottenuti in sistemi con attrazione a simmetria sferica attraverso un processo di decomposizione spinodale irreversibile. In teoria, in questo tipo di gel, il *network* soddisfa tutti i legami possibili, e non è presente alcuna *driving force* che tenda ad aumentare ulteriormente la densità locale.

E' importante dire che la realizzazione sperimentale di questi sistemi (una

delle quali è data proprio dalle sospensioni di laponite e acqua a bassissime densità di argilla, come vedremo) è in una fase di grande sviluppo, attraverso l'ingegnerizzazione sofisticata di 'molecole colloidali' [50, 51, 52] o utilizzando interazioni per il design di colloidali con valenza [53] (fig. 1.6). Lo scopo di questi studi non è ovviamente limitato alla comprensione della gelazione. Infatti queste particelle offrono la possibilità di essere usate come mattoni da costruzione di strutture autoassemblate progettate con fini ambiziosi [50, 54, 55, 56, 57].

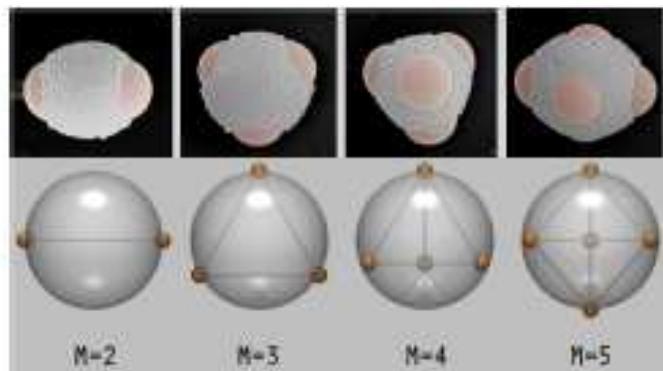


Figura 1.6: Sopra: particelle sperimentali realizzate da colloidali bidispersi in gocce d'acqua [52]. Sotto: modelli primitivi di particelle *patchy* usati in studi teorici [58].

1.2 Laponite in soluzione acquosa

Descriviamo adesso nel dettaglio il sistema studiato. La laponite è un'argilla sintetica che si presenta come una sottile polvere bianca (vedi figura 1.7). La incontriamo inconsapevolmente nel nostro quotidiano, in quanto è oggi ampiamente usata a livello industriale come additivo per modificare le proprietà reologiche di materiali in innumerevoli applicazioni tecnologiche, come coperture per superfici, smalti ceramici, colori, prodotti per la pulizia della casa e per la cura personale, o per costruire film e nanocomposti ottimizzati. L'aggiunta di laponite ad acqua a temperatura ambiente produce infatti, in seguito ad agitazione, una soluzione trasparente con una viscosità

non molto diversa da quella dell'acqua; tuttavia, con il passare del tempo, il sistema diventa sempre più viscoso, fino alla formazione di uno stato arrestato. Questa fenomenologia è strettamente legata alla peculiare natura delle particelle di laponite.



Figura 1.7: La laponite.

La struttura e la composizione chimica della laponite sono molto simili a quelle del minerale di hectorite che si trova nell'argilla naturale (questo perché la laponite è nata a fini cosmetici, per migliorare le proprietà dell'argilla naturale [59]). La sua cella elementare è caratterizzata dalla formula chimica empirica:

$Na^+ [(Si_8Mg_{5.5}Li_{0.3})O_{20}(OH)_4]^{-0.7}$, la quale, ripetuta lungo due direzioni per circa 1500 volte, dà luogo alla peculiare forma della particella di laponite, che si presenta come un disco di dimensioni ben definite, di spessore di ~ 1 nm (il medesimo della cella elementare) e un diametro di ~ 25 nm [60]. In sintesi, è un silicato di magnesio idrato stratificato appartenente alla famiglia dei fillosilicati (2:1), dove la cella elementare è costituita da uno strato di ossido di magnesio a coordinazione ottaedrica tra due strati paralleli di silice a coordinazione tetraedrica.

Dalla formula empirica si evincono la presenza di gruppi OH^- e il fatto che alcuni atomi di magnesio sono sostituiti con ioni litio, dando origine a una carica strutturale negativa (come avviene in tutte le argille smectitiche) pari a 0.7 u.d.m. per cella elementare. Questa carica negativa viene bilanciata, nel processo di sintesi, dall'adsorbimento di cationi inter-strato, prevalentemente

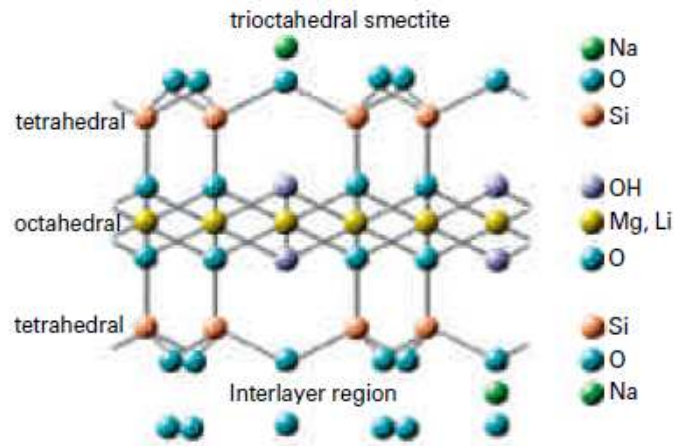


Figura 1.8: Struttura chimica ideale della cella elementare del disco di laponite. Si possono identificare sei ioni Magnesio a coordinazione ottaedrica posti tra due strati di quattro atomi di Silicio a coordinazione tetraedrica.

mente ioni sodio Na^+ , che, condivisi tra diversi cristalli di laponite adiacenti, in assenza di acqua li tengono incolonnati per interazione elettrostatica.

Esistono diversi tipi di laponite disponibili, ma i più studiati sono la laponite RD (quella usata nel presente lavoro di tesi) e la XLG, che ha un contenuto più basso di metalli pesanti.

Nel momento in cui la polvere viene disciolta in un liquido polare, come l'acqua, l'argilla si idrata e gli ioni sodio vengono rilasciati in soluzione; questo produce una dispersione colloidale di particelle discoidali cariche. Infatti i dischetti di laponite presentano una carica negativa in superficie (pari a $\sim 700e$ se tutti gli ioni sodio venissero rilasciati, ma in realtà stimata da studi teorici di un ordine di grandezza più basso [40, 61, 62]) e una positiva al bordo, dovuta alla ionizzazione o protonazione dei gruppi idrossilici OH^- . La carica positiva è debole, pari a circa il 10% della carica negativa; il suo valore dipende dal pH della soluzione, che tipicamente è ~ 10 per le soluzioni acquose di laponite [32, 63].

Descrivere l'interazione tra i dischetti di laponite non è affatto banale. Alla base della fenomenologia delle sospensioni di laponite, a parte gli effetti di

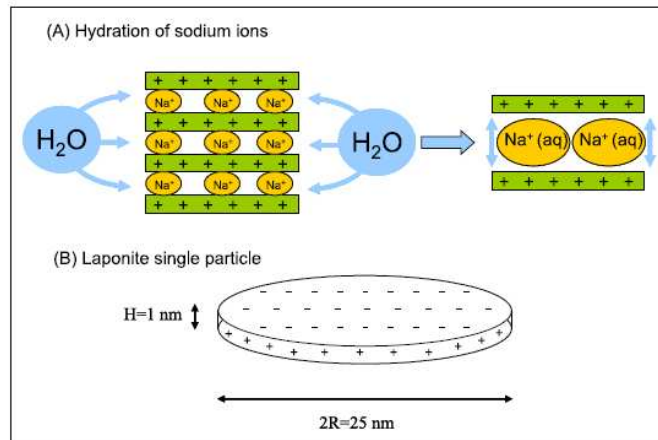


Figura 1.9: Laponite dispersa in acqua: le strutture colonnari composte da pile di dischetti in acqua si separano, per l'idratazione degli ioni Sodio che li tenevano insieme per interazione elettrostatica.

volume escluso, sono presenti l'attrazione di van der Waals e un'interazione elettrostatica complessa e anisotropa, che può essere sia repulsiva (faccia-faccia, bordo-bordo) che attrattiva (faccia-bordo). Si è arrivati a comprendere che, a seconda delle condizioni sperimentali, il sistema può essere dominato o dall'una o dall'altra. Le interazioni di van der Waals, ovviamente, diventano importanti solo quando le particelle sono molto vicine al contatto, dopo che l'attrazione elettrostatica ha guidato il processo di aggregazione; oppure a concentrazione di sale aggiunto abbastanza grande (più di $10^{-1}M$ [64]). Le forze coulombiane attrattive tra facce e bordi dei dischetti dovrebbero essere le responsabili della formazione del gel a basse densità, mentre le forze coulombiane repulsive della formazione del vetro di Wigner a densità comunque molto basse. Queste ultime, tramite la teoria delle *electric double layer forces* [65, 66, 67], si possono tradurre in un potenziale schermato di Yukawa. Descriviamo queste forze di base di seguito, per poi passare ad alcuni modelli teorici proposti finora per le sospensioni di laponite e acqua.

1.2.1 Interazioni in sistemi colloidali carichi

Forze di Van der Waals

Per forze di Van der Waals si intende un tipo debole di attrazione intermolecolare in seguito alla formazione di dipoli molecolari indotti. Le particelle colloidali disperse in un mezzo sono soggette a moto browniano per le collisioni random con le molecole del solvente, e hanno energie - cinetiche - dell'ordine di $k_B T$. Pur essendo complessivamente neutre, sono soggette ad un'interazione elettrostatica dovuta a fluttuazioni nella distribuzione delle cariche. Maggiori sono le dimensioni delle molecole o delle particelle interagenti, maggiori saranno le forze di Van der Waals in gioco, poiché aumenta il numero di elettroni che possono essere perturbati dando luogo a dipoli indotti. L'attrazione di Van der Waals (chiamata anche forza di dispersione) nasce dal fatto che un dipolo elettrico, che si forma spontaneamente su una molecola neutra, induce su una molecola vicina un altro dipolo elettrico, che tende ad allinearsi con il primo. L'attrazione di Van der Waals tra dipoli microscopici, distanti r , scala come $-r^{-6}$ per distanze intermedie e come $-r^{-7}$ a grandi distanze, per effetti di ritardo. Se consideriamo due grandi sfere di raggio R separate da una distanza centro-centro r , l'energia di interazione di Van der Waals non ritardata è data dall'espressione [68, 69]:

$$V_{VdW} = -\frac{1}{6}A \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \right],$$

dove la costante di Hamaker A dipende dalle proprietà del materiale e dalla polarizzabilità sia delle particelle colloidali che del solvente che le circonda. Il calcolo dettagliato della costante di Hamaker è difficile, tuttavia per molti fini pratici si può usare la seguente stima [70]:

$$A = \frac{3h\nu(n_1 + n_2)^2(n_1 - n_2)^2}{16\sqrt{2}(n_1^2 + n_2^2)^{3/2}},$$

dove h è la costante di Planck, ν è una frequenza caratteristica e n_1 e n_2 sono gli indici di rifrazione, rispettivamente, dei colloidali e del solvente. Perciò raccordando gli indici di rifrazione dei due materiali in modo che

$n_1 = n_2$ si può sopprimere fortemente l'attrazione di Van der Waals. L'equazione mostra che, quando due particelle colloidali sono molto vicine tra loro ($r \sim 2R$), tenderanno inevitabilmente all'aggregazione, poiché l'interazione di Van der Waals diverge negativamente. Nel punto di contatto infatti, le forze di Van der Waals (nonostante gli effetti di schermo dovuti alle forti repulsioni di Born tra gli elettroni) risulteranno comunque maggiori dell'energia termica $k_B T$, determinando così un'aggregazione irreversibile. Per piccole distanze ($r < 2R$) il comportamento delle particelle in sospensione sarà dettato da un potenziale di sfere dure. Una sintesi di entrambi questi effetti (di carica e di volume) per la descrizione delle interazioni inter-molecolari si può trovare, ad esempio, nel potenziale di Lennard-Jones.

Forze elettriche tra due strati carichi (electric double layer forces)

Molte specie colloidali diventano cariche quando disperse in un mezzo polare come l'acqua. Questo produce una forte interazione elettrostatica tra le particelle, che è una delle principali forze di interazione nelle dispersioni colloidali cariche, che vengono descritte attraverso la 'teoria dei doppi strati elettrici' [71], che descriviamo di seguito brevemente, riferendoci all'articolo di Hansen e Löwen [67]. Dal momento che le particelle di laponite in sospensione in acqua presentano una distribuzione di carica superficiale, le forze elettrostatiche di interesse nello studio delle dispersioni colloidali sono quelle che agiscono tra superfici cariche, sospese in un solvente polare. Detta σ la densità di carica superficiale delle particelle di laponite, per bilanciarla compariranno in sospensione dei controioni di carica opposta. La forza elettrica tra strati carichi (o doppio strato elettrico) risulta proprio dalla formazione, intorno alla particella carica, di una densità di carica di segno opposto (o 'nube'), che tende a schermare il potenziale repulsivo tra i due strati carichi. Si assume che ogni particella colloidale sia portatrice di una carica netta pari a $Z|e|$, e che in sospensione vi siano altrettanti controioni, ognuno di carica $q|e|$ rilasciati dalle particelle stesse. Tipicamente Z va da 100 a 10000 e $|q| = 1$ o 2 . In questa teoria la natura granulare del solvente non viene presa esplicitamente in considerazione; il solvente entra in gioco come un mezzo continuo con costante dielettrica ϵ . Inoltre i

controioni legati e liberi vengono trattati separatamente. L'effetto dei controioni che si legano alla superficie è quello di rinormalizzare la carica dei colloidi dal suo valore netto Z ad un nuovo valore Z^* : $Z^* < Z$. I controioni rimasti liberi in soluzione schermano invece la repulsione coulombiana netta tra i colloidi carichi, riducendone il *range* d'azione. Un'espressione comunemente usata per la repulsione coulombiana schermata è l'espressione di Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [72, 73]:

$$V_C(r) = \frac{(\tilde{Z}e)^2 \exp(-kr)}{\epsilon r},$$

dove r è la distanza tra due particelle colloidali e \tilde{Z} è una carica che include gli effetti di taglia finita delle specie elettriche in sospensione, data da

$$\tilde{Z} = Z^* \frac{\exp(kR)}{1 + kR},$$

dove R è il raggio delle particelle colloidali; k è l'inverso della lunghezza di schermo di Debye

$$k = \frac{4\pi\rho_c(qe)^2}{\epsilon k_B T},$$

dove ρ_c è la densità dei controioni liberi e q la loro valenza. Per motivi di neutralità di carica, la densità ρ delle particelle colloidali è legata a ρ_c attraverso la relazione

$$Z^* \rho + q\rho_c = 0.$$

Queste due ultime equazioni valgono solo nel caso in cui la sospensione non contenga sale aggiunto. La derivazione del potenziale schermato è basata sull'equazione di Poisson-Boltzmann per il potenziale elettrostatico [71] e descrive la carica dei macroioni come schermata dalla nuvola di controioni intorno. La sua validità è limitata a sospensioni schermate debolmente, cioè le sospensioni diluite. In presenza di sale aggiunto, dove vengono liberati ulteriori coioni e controioni in soluzione, l'espressione del potenziale elettrostatico tra due colloidi carichi rimane valida ma solo per basse concentrazioni, mentre l'inverso della lunghezza di schermo di Debye aumenta.

Chiamando q_{\pm} e ρ_{\pm} rispettivamente la valenza e la densità dei due tipi di ioni del sale, k diventa

$$\sqrt{\frac{4\pi}{\epsilon k_B T} [\rho_c (qe)^2 + \rho_+ (q_+ e)^2 + \rho_- (q_- e)^2]}.$$

La nuova equazione di neutralità sarà allora

$$Z^* \rho + q \rho_c + q_+ \rho_+ + q_- \rho_- = 0.$$

La repulsione coulombiana schermata, dunque, decade alla lunghezza di Debye caratteristica $\lambda_D = 1/k$.

Ipotesi di potenziale di interazione per le dispersioni acquose di laponite

In una sospensione diluita le particelle di laponite si separano completamente e diventano disperse come dischetti di dimensione colloidale. Ci si può aspettare che le particelle di laponite interagiscano tra loro sia attraverso un potenziale attrattivo dovuto all'attrazione coulombiana e alle forze di Van der Waals a piccole distanze sia attraverso un'interazione coulombiana repulsiva schermata. L'interazione totale tra colloidi carichi è la somma della repulsione hard per $r < 2R$, dell'attrazione di Van der Waals e della repulsione, ed è nota come potenziale Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO):

$$V_{DLVO} = \begin{cases} \infty & r < 2R \\ V_{dW}(r) + V_C(r) & r > 2R. \end{cases}$$

Questa teoria propone che la barriera di energia che risulta dalla forza repulsiva prevenga l'avvicinarsi tra due particelle e la loro adesione (fig. 1.10 e 1.11).

Ma se le particelle collidono con energia sufficiente a superare quella barriera, la forza attrattiva le farà toccare e aderiranno irreversibilmente. Perciò se le particelle hanno una repulsione abbastanza alta, la dispersione resisterà alla flocculazione e il sistema colloidale sarà stabile. Ma se un meccanismo di repulsione non esiste, allora potranno aver luogo flocculazione o aggregazione.

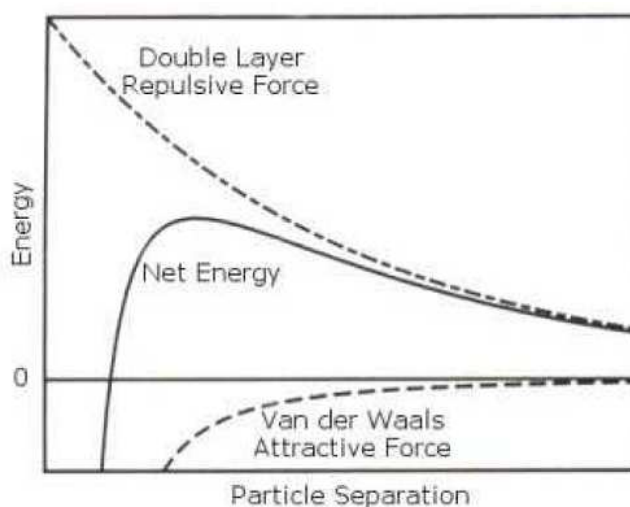


Figura 1.10: Ipotesi per l'energia libera in funzione della distanza tra le particelle secondo la teoria DLVO. L'energia netta è data dalla somma della repulsione doppio strato e le forze attrattive di Van der Waals di cui le particelle risentono quando si avvicinano.

L'interazione DLVO tra colloidali in sospensioni stabilizzate dalla carica può essere modificata dall'esterno in diversi modi. Ad esempio agendo sulla costante dielettrica del solvente, che entra in gioco sia nel termine di dispersione, attraverso la costante di Hamaker, che nel termine elettrostatico. Oppure variando la concentrazione di sale: aumentarla può ridurre il raggio d'azione del termine elettrostatico e rendere l'interazione meno repulsiva, fino alla possibilità di un'aggregazione irreversibile (con il collasso della barriera stabilizzante). Un effetto analogo si ha aumentando la valenza dei controioni. Infine, anche quantità termodinamiche come la densità e la temperatura influenzano l'interazione, poiché compaiono esplicitamente nella costante di schermo k . In questo modo è possibile creare un minimo secondario nel potenziale V , quando esiste tra le particelle un'adesione molto più debole e potenzialmente reversibile. Questi deboli 'flocchi' di precipitato sono abbastanza stabili da non essere rotti dal moto browniano, ma potrebbero dissociarsi sotto una forza esterna come un'agitazione vigorosa. Ulteriore tecnica per modificare le interazioni tra le particelle è quella di

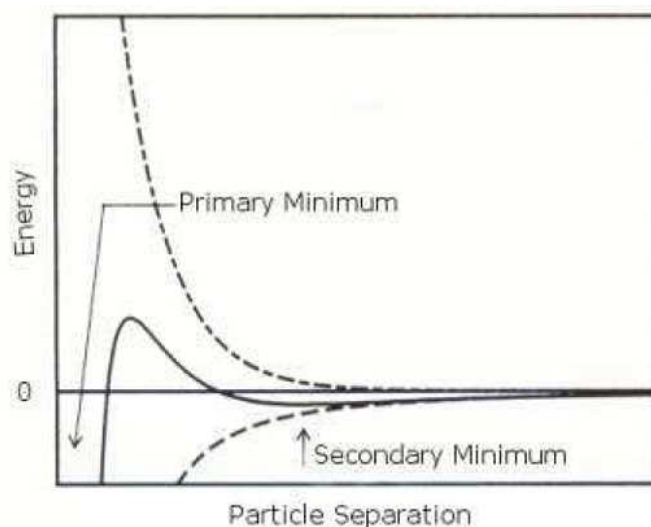


Figura 1.11: Energia libera in funzione della distanza tra le particelle a concentrazione maggiore di sale, con la possibile comparsa di un minimo secondario.

usare la stabilizzazione sterica, ricoprendo le particelle colloidali di polimeri flessibili, che nella laponite, ad esempio, modificano in modo estremamente interessante le proprietà reologiche, permettendo di indagare il fenomeno di *ageing* osservando effetti di ‘ringiovanimento’ del sistema (proprietà di thixotropia).

In generale, come si vedrà di seguito, le interazioni nelle sospensioni di laponite dipenderanno dal *range* di concentrazione in cui ci si trova.

1.2.2 Alcune questioni relative al diagramma di fase della laponite

Il diagramma di fase delle soluzioni acquose di laponite è stato ampiamente dibattuto, come già spiegato, in parte per la mancata consapevolezza dell’esistenza del fenomeno di *ageing* per questo sistema, in parte per la mancanza di un protocollo comune per la preparazione del campione. Nonostante l’acceso dibattito sul diagramma di fase, allo stato attuale si è raggiunta una convergenza, per quanto rimangano ancora dei punti da indagare.

In generale, il diagramma di fase rappresenta i vari stati in funzione della concentrazione percentuale in peso di laponite C_w , sull'asse x, e della concentrazione di sale in soluzione, C_s , o della forza ionica I , sull'asse y. Queste due ultime quantità non sono del tutto equivalenti, perché, quando la laponite viene dispersa in acqua, dai dischetti vengono rilasciati ioni sodio e la forza ionica efficace è quindi più alta di quella che si avrebbe considerando soltanto il contributo dei controioni dato da C_s . Per esempio, per le soluzioni di laponite preparate in assenza di sale (di cui tratta questa tesi) si ha $pH \sim 10$ [32], concentrazione di sale $C_s = 10^{-4}M$ e forza ionica $I \sim 2 \times 10^{-4}M$.

Affrontiamo di seguito le tematiche della dinamica di *ageing* e del problema della riproducibilità, per chiarire le due questioni principali che, negli anni, sono state responsabili delle controversie riguardo alla laponite. Mostrerò poi alcune diverse versioni del diagramma di fase presenti in letteratura, dando infine la visione che se ne ha attualmente [1].

Fenomeno di *ageing* nelle sospensioni acquose di laponite

Oggi è ben noto che tutti gli studi sperimentali sulle sospensioni di laponite devono prendere in considerazione l'*ageing*, ovvero l'evoluzione del campione nel tempo, che si verifica in un *range* molto ampio di concentrazioni di argilla e sale. Il sistema, fuori dall'equilibrio, cerca di raggiungere la sua configurazione di entropia massima effettuando una transizione di fase da stato ergodico a uno stato arrestato non-ergodico [38]. I campioni di laponite “invecchiano” passando da uno stato inizialmente liquido ad uno stato arrestato entro un tempo che, a seconda della concentrazione di argilla e di sale, può variare dai minuti, ai giorni, ai mesi, perfino agli anni [74, 75]! Dal punto di vista dinamico, indagabile attraverso misure di *Dynamic Light Scattering* (DLS), il fenomeno di *ageing* si manifesta nel decadimento della funzione di *scattering* intermedia, che, al crescere del tempo di attesa t_w , decade sempre più lentamente, finché avviene un cambiamento qualitativo. A seconda della finestra temporale misurata, si può osservare un crossover tra un decadimento completo e uno incompleto, che è la conseguenza di una transizione da uno stato liquido ergodico a uno stato arrestato dinamica-

mente, non-ergodico (vedi figura 1.12 (a) e (b)). Approfondiremo questo aspetto nella discussione dei dati sperimentali. Dal punto di vista strutturale, misure di *Small Angle X-ray Scattering* (SAXS) hanno mostrato che anche i fattori di struttura statici $S(Q)$, misurati come rapporto tra l'intensità e il fattore di forma di un singolo dischetto, evolvono nel tempo t_w .

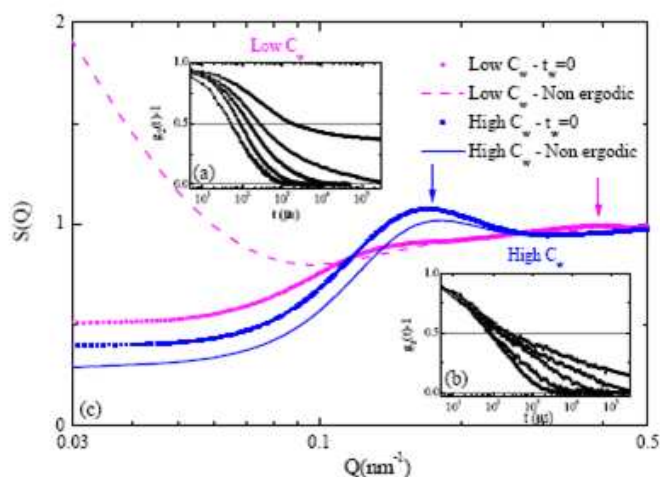


Figura 1.12: Evoluzione dovute all'*ageing* delle proprietà dinamiche e statiche delle sospensioni di laponite: funzioni di correlazione dell'intensità misurate tramite DLS per basse (a) e alte (b) concentrazioni di argilla a diversi tempi di invecchiamento t_w , fino al raggiungimento di uno stato non-ergodico (decadimento incompleto nella finestra di tempo sperimentale); (c) fattori di struttura statici $S(Q)$ da misure SAXS di nuovo per una concentrazione bassa e una alta a due diversi t_w : $t_w = 0$ (simboli) e dopo il passaggio alla non-ergodicità (linee). Le frecce indicano la posizione dei picchi relativi ai primi vicini per le due concentrazioni [1, 76, 77].

Dalla figura 1.12, che riporta la $S(Q)$ misurata sia per l'alta (3%) che per la bassa (1.5%) concentrazione di laponite in assenza di sale, si vede che, appena dopo la preparazione del campione ($t_w = 0$), la $S(Q)$ è piatta a bassi valori di Q per entrambi i campioni, a indicare un'omogeneità del sistema. Quando invece il sistema diventa non-ergodico, la $S(Q)$ mostra forti differenze tra le due concentrazioni. Al crescere del tempo di attesa

t_w , la $S(Q)$ relativa alla concentrazione più alta mostra solo una leggera decrescita a tutti i valori di Q , mentre la $S(Q)$ della concentrazione più bassa mostra una notevole crescita a bassissimi valori di Q , caratteristica dell'aggregazione gel.

Questo è uno degli esempi che hanno dimostrato che i fenomeni di *ageing* devono sempre essere presi in considerazione per i sistemi di laponite, cosa che rende necessario prestare attenzione al tempo in cui si osserva il sistema; solo misure effettuate allo stesso t_w possono essere infatti legittimamente confrontate.

Riproducibilità

Fin dal 1992 gli esperimenti pionieristici di Thompson e Butterworth [78] avevano mostrato che la preparazione del campione richiede molta cura, in particolare per evitare la dissoluzione della laponite, osservata in soluzioni acquose con $pH < 9$, come segnalato dall'aumento esponenziale della concentrazione di magnesio al decrescere del pH . In seguito Mourchid e Levitz [79] investigarono il comportamento nel corso di un anno di due insiemi di campioni, entrambi caratterizzati da $pH = 10$ e concentrazione di argilla $C_w = 1\%$, ma preparati secondo una procedura diversa: i primi trattati con N_2 dopo la preparazione, sigillati e posti in una *glove box* in atmosfera "protetta"; gli altri sigillati e lasciati in condizioni atmosferiche ambientali. Gli autori scoprirono che la quantità di Mg^{2+} nel primo caso era nulla, mentre era più di $5 \times 10^{-4}M$ nel secondo, a indicare la dissoluzione della laponite in caso di mancata conservazione dei campioni in atmosfera sicura.

Un altro punto cruciale da considerare nella preparazione è quello del filtraggio dei campioni. Sia Bonn [80] che Nicolai [34] hanno mostrato, rispettivamente per un campione ad alta concentrazione ($C_w = 3.5\%$, $C_s = 10^{-4}M$ a $t_w = 500 s$, in stato arrestato) e per un campione a concentrazione molto bassa ($C_w = 0.2\%$, $C_s = 10^{-4}M$ e $t_w = 1$ giorno, nello stato liquido), che c'è una notevole differenza tra campioni filtrati e non filtrati, nel senso che questi ultimi mostrano una forte crescita della luce diffusa a basso Q , assente nei primi. Questo può essere spiegato con la presenza di una frazione considerevole di aggregati, che dominano lo *scattering* a piccoli vettori d'onda.

Gli esperimenti di diffusione che hanno utilizzato campioni non filtrati non possono quindi essere considerati attendibili.

Inoltre, più recentemente, Cummins ha effettuato un'attenta analisi di campioni preparati in diverse condizioni, come filtraggio e pH [32]. L'autore ha osservato che l'*ageing* che avviene tra il tempo del mescolamento della sospensione e il tempo del filtraggio non è completamente annullato da quest'ultimo. Anche questo è quindi in grado di influenzare i risultati e il confronto tra diversi studi: il tempo a cui avviene il filtraggio influenza l'evoluzione successiva del campione. Diversi studi hanno ulteriormente mostrato che le proprietà e le fenomenologie di campioni 'freschi' e campioni "ringiovaniti" sono molto diverse [81, 82]. Quindi, se si vuole seguire l'evoluzione di un campione "fresco" (e non 'ringiovanito'), questo deve essere filtrato subito alla fine del processo di mescolamento, e la durata del mescolamento deve essere costante per ogni campione. Sebbene secondo Cummins la procedura di preparazione del campione influenzi talmente il comportamento di *ageing* da rendere impossibile confrontare i risultati di esperimenti in cui la preparazione è stata diversa; secondo un'interpretazione più recente [1], anche se un confronto quantitativo dei tempi di *ageing* non è possibile, le fenomenologie osservate a diverse concentrazioni di argilla e sale si possono comunque confrontare, ed emerge un accordo tra i risultati di diversi gruppi di ricerca. Questo punto è stato discusso in un lavoro recente di Jabbari e collaboratori [83], che hanno mostrato che, nonostante la differenza nella velocità di invecchiamento, probabilmente dovuta all'uso di tipi diversi di laponite o a diverse procedure di preparazione del campione, la dipendenza dalla concentrazione della rottura di ergodicità trovata da gruppi diversi è confrontabile in un *range* molto ampio di concentrazioni di laponite. In figura 1.13 sono riportati, per esempio, i risultati ottenuti da diversi gruppi in assenza di sale [35, 77, 83].

In ogni caso, è auspicabile che nei futuri esperimenti ci si attenga ad un protocollo comune di preparazione del campione, come, ad esempio, quello proposto in [1], che è stato utilizzato per questo lavoro di tesi.

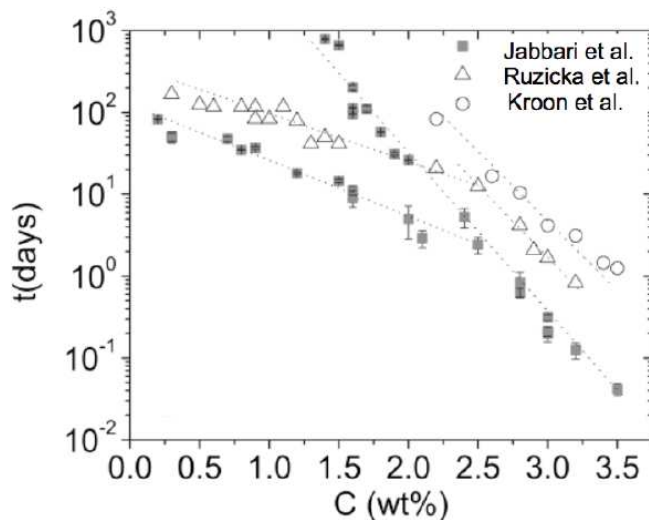


Figura 1.13: Riproducibilità dei risultati sulla laponite: il tempo di rottura di ergodicità t_{eb} da Jabbari et al. [83] (quadrati), Kroon et al. [35] (cerchi) e Ruzicka et al. [77] (triangoli, usando $t_w^\infty \propto t_{eb}$) in funzione della concentrazione di laponite in acqua pura.

1.2.3 Storia del diagramma di fase

Il primo diagramma di fase delle dispersioni di laponite e acqua, mostrato in figura 1.14, è da attribuire a Mourchid e collaboratori [84, 79], che nel 1995 riportarono l'osservazione di una ricca fenomenologia a diverse concentrazioni di argilla e forze ioniche attraverso misure reologiche, osmometriche e di birifrangenza. Furono identificate diverse fasi: un liquido isotropo (IL) a bassi valori di forza ionica e basse concentrazioni di laponite C_w ; al crescere di C_w un gel isotropo (IG) e poi un gel nematico (NG); infine a forza ionica più alta si osservò flocculazione per tutte le concentrazioni di argilla investigate. Questi primi studi, nonostante trascurassero l'*ageing* dei campioni (cosa che portò a una sbagliata interpretazione della regione IL [77]), aprirono comunque la strada alle successive indagini sperimentali e teoriche. La regione IG della figura 1.14 è stata interpretata abbastanza presto nel modo in cui la si considera tutt'ora, come un vetro di Wigner. Una volta compresa l'esistenza del fenomeno di *ageing* - ovvero che i campioni, inizial-

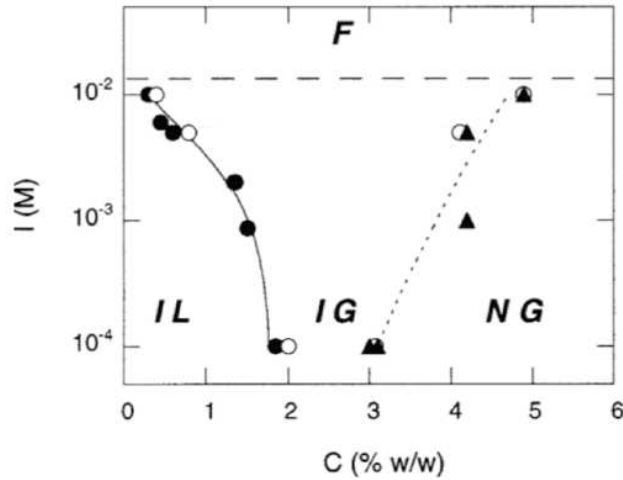


Figura 1.14: Diagramma di stato elaborato da Mouchid et al. [79]. F , floculazione; IL , liquido isotropo; IG , gel isotropo; NG , gel nematico. I punti sperimentali sono ottenuti da misure reologiche (cerchi pieni), osmometriche (cerchi aperti) e di birifrangenza (triangoli).

mente liquidi, evolvevano verso uno stato finale non-ergodico in un tempo dipendente dalla concentrazione di argilla [35] - Bonn e collaboratori [85] hanno effettuato esperimenti DLS e osservato che, nella regione IG , l'intensità di segnale diffuso era indipendente da Q (sistema omogeneo). Considerando la densità estremamente bassa del sistema (tradotta in *packing fraction*, $\Phi = 0.014$, ossia molto più bassa di quella necessaria, ad esempio, a colloidi di sfere dure per formare un vetro, che è ~ 0.50), interpretarono questo stato non-ergodico come un vetro di Wigner. Inoltre, se si considerano anche le interazioni elettrostatiche o la forma a disco delle particelle piuttosto che soltanto la loro dimensione, si può stimare una lunghezza di schermo di Debye di circa 30 nm a $C_s = 10^{-4} \text{ M}$ (assenza di sale aggiunto). Questa, sommata allo spessore del disco carico di laponite, porta ad una frazione di volume effettiva del sistema $\Phi \sim 0.43$, molto maggiore di quella realmente occupata dalle particelle di laponite e confrontabile con quella di un sistema colloidale vetroso di sfere dure. Questo permetterebbe di attribuire così la transizione al tipico effetto 'caging', con una scala di

lunghezza tipica dell'ordine della distanza tra le particelle.

Riguardo alla regione del diagramma a $C_w < 2\%$, ci si accorse ben presto - soprattutto per i campioni con aggiunta di sale - che non si trattava di uno stato all'equilibrio, ma dipendente dall'età del campione, e ci fu una controversia riguardo alla natura di gel [86, 87, 88] o vetro di Wigner [88] degli stati arrestati osservati. Nicolai e collaboratori sono stati i primi ad effettuare misure di *scattering* della luce per concentrazioni di argilla molto basse e hanno osservato che il comportamento di tipo gel non si manifesta immediatamente dopo la preparazione del campione, ma si sviluppa lentamente al crescere del tempo di attesa, con un tempo di gelazione che aumenta fortemente al decrescere delle concentrazioni di sale e di laponite. Investigando l'evoluzione della luce diffusa al variare sia della concentrazione di sale - a ridurre la repulsione elettrostatica tra i dischetti - che di laponite, a un certo tempo di invecchiamento, gli autori hanno osservato per alcuni campioni una dipendenza da Q descrivibile attraverso una legge a potenza. Ciò suggerisce la formazione di aggregati frattali, concludendo che l'origine della formazione di quegli stati non-ergodici è la gelazione. La struttura di tali aggregati potrebbe essere di tipo 'castello di carte', con mattoncini dati dai legami a T tra bordo carico positivamente e superficie carica negativamente dei dischetti di laponite. In assenza di sale la regione a basse C_w ($< 2\%$) fu invece considerata più a lungo come un liquido all'equilibrio. Questo punto fu smentito da Ruzicka e collaboratori, attraverso uno studio DLS della dinamica di *ageing* dei campioni di laponite in un *range* ampio di concentrazioni di argilla ($C_w = (0.3 - 3.1)\%$) in assenza di sale aggiunto [77]. Questi autori infatti hanno dimostrato che l'*ageing* verso uno stato arrestato finale non-ergodico si ha per tutte le concentrazioni di argilla. Il motivo per cui quella regione era stata a lungo interpretata come fase liquida è il tempo di attesa molto lungo necessario alla formazione di uno stato arrestato (fig. 1.15).

Analizzare i dati DLS tramite la funzione di fit proposta da Abou et al. [89], che comprende due termini di rilassamento (uno veloce, microscopico, e uno lento, come vedremo nel capitolo di analisi dei dati), ha infine permesso di capire che, a seconda della concentrazione di laponite in soluzione,

esistono due diversi stati arrestati, per la presenza di due diverse *master curve* dei parametri di fit per $C_w < 2.0\%$ (alle quali corrisponde uno stato arrestato non-ergodico IG1, ipotizzato essere un gel) e $C_w \geq 2.0\%$ (alle quali corrisponde un altro stato arrestato IG2, ipotizzato essere un vetro di Wigner).

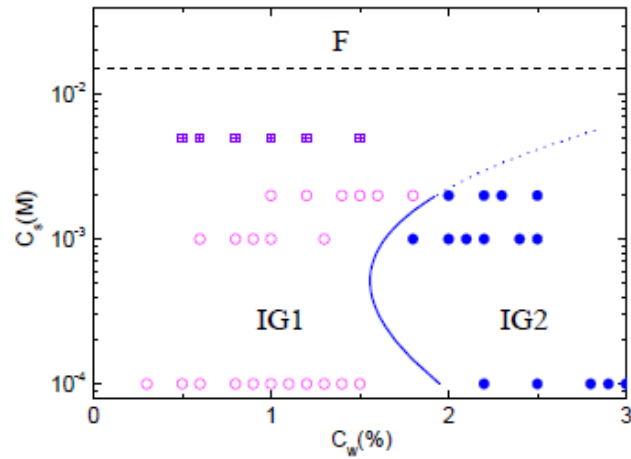


Figura 1.15: Diagramma di stato proposto da Ruzicka et al. [90]. La linea tratteggiata separa i due diversi stati arrestati IG1 e IG2 rispettivamente per le basse (cerchi aperti) e le alte (cerchi pieni) concentrazioni di argilla. Per alte C_s non si osserva una chiara transizione e la natura dello stato non ergodico non è chiara (quadrati).

Per distinguere i due stati non-ergodici, Ruzicka et al. [91] hanno portato avanti un'indagine sistematica SAXS dell'evoluzione nel tempo del fattore di struttura in entrambi i *range* di concentrazione, seguendo l'invecchiamento di campioni per diversi mesi. Le proprietà strutturali del sistema, nelle due diverse regioni non-ergodiche, evolvono in effetti in modo diverso (fig. 1.12). Al crescere di t_w , la $S(Q)$ per i campioni ad alta concentrazione mostra un andamento lievemente decrescente a tutti i valori di Q , cosa che esclude la formazione di aggregati più grandi. Infatti il picco principale si trova a $Q \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$, corrispondente ad una scala spaziale di $\sim 40 \text{ nm}$, ben maggiore del diametro delle particelle, a indicare una struttura omogenea

disconnessa, punto a favore dell'ipotesi del vetro di Wigner. D'altra parte, la $S(Q)$ per le basse concentrazioni mostra una crescita notevole a bassi Q all'aumentare del tempo, a indicare lo sviluppo di una struttura disomogenea del sistema, compatibile con una fase gel. Ulteriore evidenza dei legami attrattivi che si verrebbero a formare in questo regime è la comparsa di un picco di contatto a $Q \geq 0.4 \text{ nm}^{-1}$, corrispondente a una scala di lunghezza $\leq 15 \text{ nm}$, valore compatibile con la formazione di legami a T tra i dischetti, punto a favore dell'ipotesi della formazione di un *network* a 'castello di carte' a bassa concentrazione, questione che, però, è ancora oggetto di dibattito. Allo stesso tempo, anche Jabbari e collaboratori confermarono questi risultati per le sospensioni di laponite e acqua in assenza di sale [76], effettuando misure DLS mediate sull'ensemble anche nel regime non-ergodico e trovando che l'evoluzione col tempo di attesa del parametro di non-ergodicità, cioè del valore del plateau nel momento in cui la funzione di *scattering* intermedia non decade più a tempi lunghi, di nuovo cade su due diverse *master curves*. Queste misure sono state anche affiancate da una misura del coefficiente di diffusione a tempi brevi nelle due regioni, che viene trovato circa costante per le alte C_w , mentre risulta decrescente con t_w per le basse C_w . I due comportamenti sono caratteristici rispettivamente del moto di *rattling* nella gabbia nella fase vetrosa e del lento ma sempre maggiore impedimento causato dalla formazione di un gel percolante. Inoltre, al crescere di t_w , l'intensità diffusa a basso Q mostra una crescita a bassa C_w rispetto ad un andamento circa costante per le alte C_w . Secondo Jabbari e collaboratori, inoltre, per un *range* di C_w intermedio ($C_w = (1.1 - 2.4)\%$), la transizione d'arresto può essere verso entrambi gli stati non-ergodici, senza la possibilità di saperlo a priori, motivo per cui hanno definito questi campioni 'esitanti'. Dopo avere esteso l'analisi a campioni contenenti sale, hanno proposto il diagramma di fase di fig. 1.16, che mostra un buon accordo con i risultati di Ruzicka e collaboratori, se si escludono i campioni esitanti. Riportiamo, infine, gli ultimi risultati di Ruzicka et al. [75, 58, 92, 39, 40] riguardo alle sospensioni di laponite in assenza di sale, supportati da simulazioni numeriche che saranno discusse nel paragrafo successivo. Il primo risultato riguarda la natura vetrosa dello stato arrestato ad alta C_w . Effet-

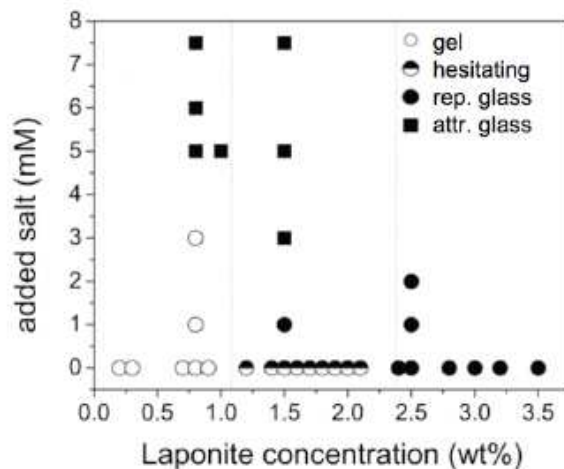


Figura 1.16: Diagramma di stato proposto da Jabbari et al. [83].

tuando un semplice esperimento di diluizione, viene mostrato che lo stato non-ergodico ad alte C_w ritorna allo stato liquido aggiungendo solvente, scenario compatibile con l'ipotesi del vetro di Wigner: l'aggiunta di altro solvente determina un riarrangiamento delle particelle in sospensione, che risulteranno in media più distanti. Se tale distanza è maggiore della lunghezza di schermo del potenziale, il *range* di interazione ne risulta modificato e la configurazione arrestata non è più quella di equilibrio, per cui il sistema fluidifica nuovamente.

Allo stesso tempo, per i campioni ad alta concentrazione ($2 < \%C_w < 3\%$), un confronto del fattore di struttura statico ricavato attraverso misure SAXS con curve calcolate teoricamente e risultati di simulazioni Monte Carlo per sistemi puramente repulsivi, governati da un potenziale di tipo Yukawa, ha confermato l'ipotesi del vetro di Wigner [40].

Per le basse C_w , al contrario, aggiungere solvente alla fase arrestata non ne cambia la natura, a indicare la presenza di legami tra le particelle che non risentono dell'aggiunta di acqua (fig. 1.17).

Questi studi hanno permesso di concludere che le interazioni che dominano l'arresto e caratterizzano la struttura dello stato arrestato per i campioni

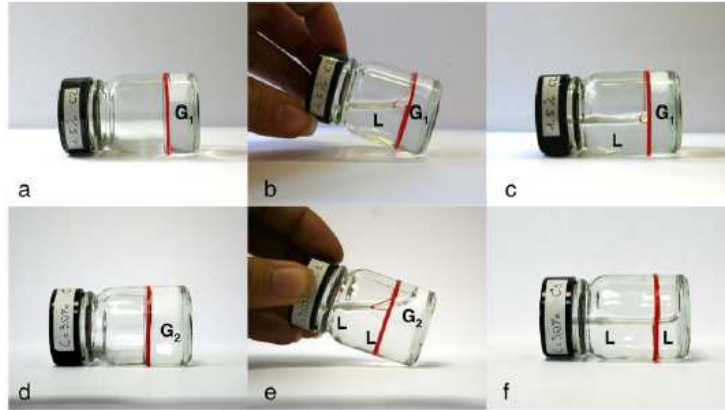


Figura 1.17: Foto dell'esperimento di diluizione. Stati iniziali (a)-(d), intermedi (b)-(e), e finali (c)-(f) dei campioni arrestati a bassa concentrazione ($C_w = 1.5\%$) e alta concentrazione ($C_w = 3.0\%$). L'aggiunta di acqua non perturba la fase gel arrestata G_1 , mentre induce a tornare in fase liquida il vetro di Wigner G_2 [40].

ad alta e bassa concentrazione sono di due tipi: rispettivamente, interazioni repulsive e attrattive.

In un secondo momento si è scoperto qualcosa di nuovo sulle basse concentrazioni ($C_w < 2.0\%$). Estendendo la finestra di osservazione temporale fino a diversi anni si è osservata una nuova fenomenologia [75]. Se precedentemente si era arrivati alla conclusione che i campioni a bassa concentrazione evolvono verso una fase gel nell'arco di migliaia di ore, si è invece capito, aumentando ulteriormente il tempo di attesa, che l'arresto, per concentrazioni di argilla molto basse, è solo apparente, nel senso che si verifica un ulteriore riarrangiamento. Tutti i campioni al di sotto di una soglia di concentrazione ben definita ($C_w < 1.0\%$) presentano infatti un processo estremamente lento di separazione di fase. Due fasi, rispettivamente 'clay-poor' e 'clay-rich', diventano visibili come un fluido trasparente nella parte superiore del campione e un gel opaco nella parte inferiore. La separazione di fase termina improvvisamente a $C_w \sim 1.0\%$, oltre la quale il sistema rimane indefinitamente in uno stato di gel. Questo comportamento è illustrato in figura 1.18, dove fotografie di campioni a diverse C_w , prese tre anni dopo la preparazione,

mostrano la formazione di due diverse fasi distinte - un fluido trasparente sopra e un gel opaco sotto - per $C_w < 1.0\%$ e il permanere di uno stato arrestato trasparente omogeneo al di sopra di questa concentrazione.

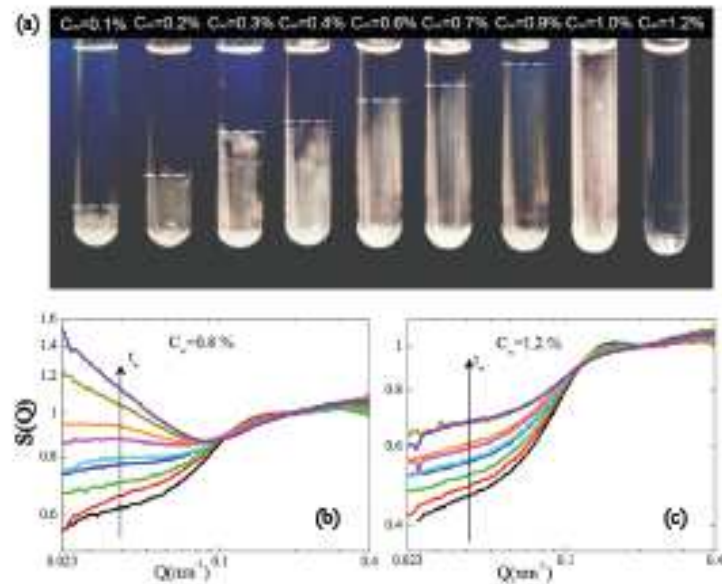


Figura 1.18: (a) Fotografie dei campioni per concentrazioni basse, $C_w < 1.2\%$ a tempi di osservazione molto lunghi ($t_w \sim 30000$ h). I campioni a $C_w < 1.0\%$ mostrano una separazione di fase, mentre il campione gel a $C_w = 1.2\%$ rimane omogeneo a tutti i tempi. (b) Evoluzione della $S(Q)$ nel tempo per $C_w = 0.8\%$, (c) lo stesso per $C_w = 1.2\%$. Le curve, dal basso verso l'alto, corrispondono a tempi di osservazione di $t_w = 500, 900, 1600, 2700, 3400, 4700, 6000, 8700, 11000$ hours [75].

Si può osservare come il volume occupato dalla fase 'colloid-rich' (indicata dalla linea tratteggiata) aumenti progressivamente con la concentrazione di laponite, fino a riempire l'intero campione a $C_w \sim 1.0\%$, che è la concentrazione che definisce la soglia al di sotto della quale avviene la separazione di fase. La torbidità è dovuta alle forti fluttuazioni di densità, generate durante il processo di separazione di fase, le cui scale di lunghezza sono confrontabili con quelle della luce visibile (opalescenza).

A questo punto anche su campioni in questo *range* di C_w sono state effet-

tuare misure SAXS, nell'arco di un anno, in particolare per due campioni: uno a $C_w = 0.8\%$, soggetto alla separazione di fase, e un altro a $C_w = 1.2\%$, che non la presenta. In figura 1.18 è mostrato il comportamento della $S(Q)$ nel tempo: per entrambi i campioni si osserva una crescita iniziale in Q al crescere di t_w , a indicare l'aggregazione aspettata, ed uno spostamento del picco che, a $t_w = 0$, si sposta da $\sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$, corrispondente a una distanza di $\sim 40 \text{ nm}$ - a indicare dischetti separati per la repulsione elettrostatica - verso valori di Q maggiori (dischetti a contatto). Ma, con il procedere della dinamica di *aging*, si notano delle differenze. Per il campione a C_w più bassa (fig. 1.18 (b)), l'intensità a basso Q continua a crescere indefinitamente (fino al tempo di osservazione considerato), a segnalare l'evoluzione ancora in corso verso la separazione di fase. D'altra parte, per il campione a C_w più alta (fig. 1.18 (c)) l'intensità a basso Q satura ad un valore finito a tempi dell'ordine di un anno, a indicare che il sistema è arrivato alla sua struttura di equilibrio, cioè ad un *network* stabile in cui la maggior parte dei possibili legami sono soddisfatti, situazione spiegabile con la bassa valenza dei dischetti. Per la bassa densità del sistema, questo gel non è molto compatto, come segnalato dal valore finito di $S(Q)$ a bassi valori di Q . Durante l'intero processo, per $C_w > 1\%$, il sistema rimane sempre trasparente, confermando che, in questo caso, non si sviluppano fluttuazioni di densità su una scala di lunghezza confrontabile con la lunghezza d'onda della luce.

Queste evidenze sperimentali, considerate le interazioni anisotrope che governano il comportamento della laponite, possono essere interpretate nel contesto delle particelle "*patchy*", che permettono di mimare la forte attrazione faccia-bordo e la tendenza della laponite a formare strutture aperte. In questo senso la laponite offre la prima realizzazione sperimentale di liquidi vuoti (*network* sparsi di particelle legate a densità molto bassa) e di gel di equilibrio (liquidi vuoti arrestati, che non richiedono una separazione di fase per formarsi), nella regione intermedia $1.0\% < C_w < 2.0\%$, aprendo nuove prospettive per usare le particelle colloidali come mattoni da costruzione anisotropi per il design di nuovi materiali e l'auto-assemblaggio [92].

In seguito a questi studi è stato proposto così un nuovo diagramma di fase in funzione di t_w per i campioni in assenza di sale, rappresentato in figura

1.19.

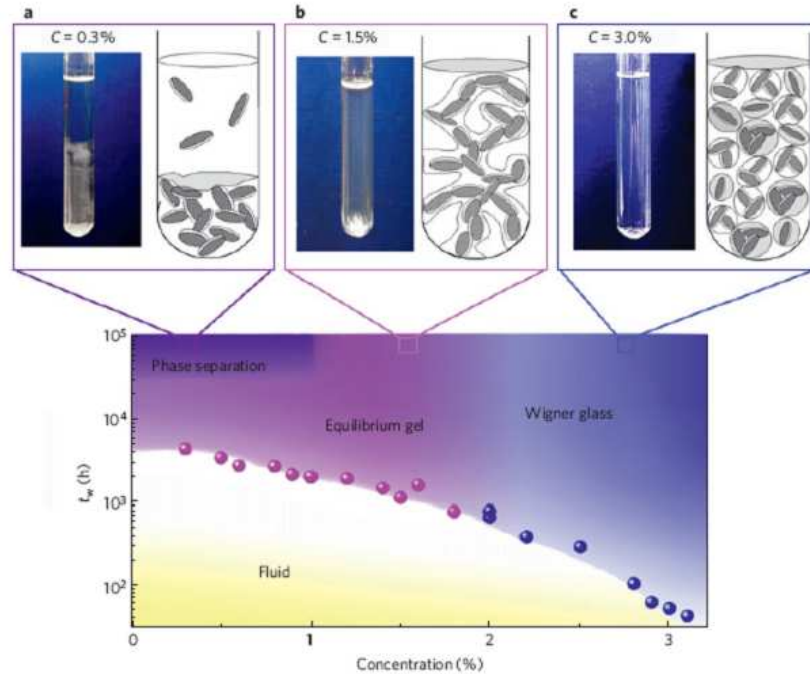


Figura 1.19: Nuova proposta per il diagramma di fase in assenza di sale nel piano t_w - C_w da indagini sperimentali e numeriche [75].

Diagramma di fase sperimentale in sintesi, il punto

Una volta appurato che le contraddizioni tra risultati sperimentali di diversi gruppi sono dovute sostanzialmente ad un confronto poco attento dei dati, all'aver trascurato l'*ageing* e non aver adottato un ben definito protocollo per la preparazione dei campioni, possiamo affermare che, una volta noti la concentrazione di argilla, di sale e i tempi di osservazione, si può individuare la posizione del campione nel diagramma di stato e aspettarsi una certa fenomenologia, per quanto la posizione delle diverse transizioni possa dipendere leggermente dal tipo di laponite, dalla partita industriale e dalla preparazione del campione. Nonostante si tratti di un sistema complesso, le sue proprietà fisiche, estremamente interessanti, non sono compromesse da

effetti spuri o incontrollati.

In figura 1.20 è mostrata la versione più aggiornata del diagramma di stato nel piano (C_s, C_w) [1] basato sul confronto dei risultati di diversi gruppi, a tempi di osservazione lunghi.

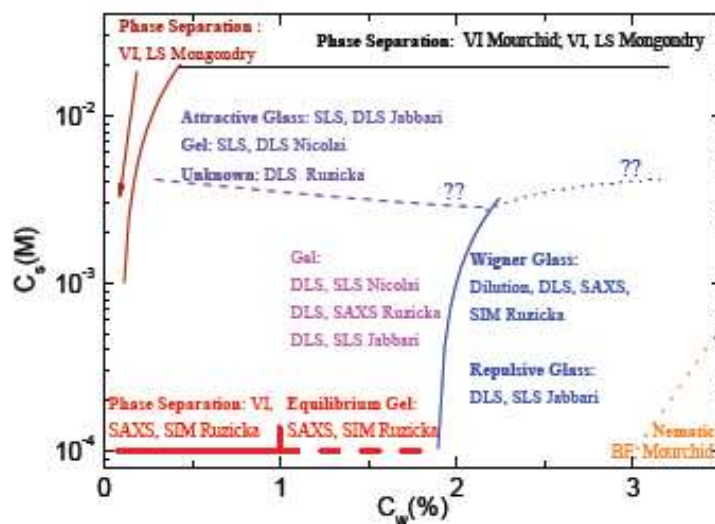


Figura 1.20: Nuovo diagramma di fase per le sospensioni di laponite che comprende dati di diversi autori ottenuti con diverse tecniche per tempi abbastanza lunghi da non osservare più mutamenti macroscopici. SIM vuol dire simulazioni numeriche [1].

La parte del diagramma che ci interessa di più ai fini di questo lavoro di tesi è quella in assenza di sale aggiunto ($C_s = 10^{-4}$ M), nella quale si possono distinguere quattro regioni a seconda della concentrazione di argilla. (i) Per $C_w \leq 1.0\%$ si ha, a tempi estremamente lunghi, una separazione di fase tra fasi *clay-rich* e *clay-poor* [75]. (ii) Per $1.0\% < C_w < 2.0\%$ si ha uno stato di gel originato dalle interazioni attrattive tra i dischetti [77, 83, 88], in tempi dell'ordine dei mesi. L'evidenza della separazione di fase, misure SAXS e simulazioni numeriche hanno permesso di identificare l'anisotropia delle interazioni attrattive come responsabili di questo comportamento a basse C_w e di interpretare questi gel come gel all'equilibrio. (iii) Per $C_w \geq 2.0\%$ si trova, dopo un tempo t_w dell'ordine dei giorni, uno stato vetroso dominato

da interazioni repulsive, interpretato come vetro di Wigner [40]. (iv) Per $C_w \geq 3.0\%$ si ha, infine, la formazione di una fase nematica [79].

Per quanto riguarda le due fasi di interesse per questa tesi, l'origine dei due stati arrestati gel e vetro può essere attribuita, rispettivamente, al dominio delle interazioni attrattive o di quelle repulsive, entrambe presenti. Il fatto che, aumentando C_w , si passi da un *network* gel a bassa concentrazione a un vetro di Wigner a concentrazione più alta - situazione opposta a quello che si trova per le sospensioni colloidali sferiche - si può attribuire alla presenza di scale di tempo separate che controllano le interazioni e i due processi di arresto. Mentre la repulsione viene percepita immediatamente una volta preparato il campione, l'attrazione, per la sua natura anisotropa e la presenza di una barriera repulsiva efficace, si sviluppa su scale di tempo più lunghe. Questo sarebbe confermato anche dall'esperimento di diluizione effettuato per la fase arrestata dei campioni ad alta concentrazione a cui abbiamo accennato sopra [40]. Infatti se vi si aggiunge solvente a una settimana dall'arresto, piuttosto che poco dopo, il sistema, considerato un vetro di Wigner, non ritorna più allo stato liquido, ma assorbe l'acqua gradualmente. Questo potrebbe essere interpretato come dovuto al sopraggiungere di forze attrattive, che, richiedendo più tempo per agire, inizialmente non sono presenti nella fase arrestata e non ostacolano quindi il riarrangiamento del sistema con l'aumento di volume libero disponibile.

Introducendo come variabile anche la concentrazione di sale, l'attrazione diventa dominante, e porta alla formazione di vetri attrattivi [83] e ad una separazione di fase macroscopica (chiamata anche "flocculazione" o "sedimentazione").

Alcune regioni del diagramma di fase richiedono ancora un'attenta indagine: ad esempio, bisognerebbe comprendere meglio la transizione tra le due diverse fasi arrestate, per capire quand'è che l'interazione dominante passa da attrattiva a repulsiva, anche rispetto all'osservazione dei campioni 'esitanti'.

1.3 Simulazioni e teoria

Per questo tipo di sistemi è molto importante che le misure sperimentali trovino complemento nelle simulazioni e nei lavori teorici e numerici. La descrizione teorica delle sospensioni di argilla è molto ardua, per la doppia sorgente di anisotropia che è presente nel sistema. Infatti sia la forma a disco delle particelle di laponite sia l'interazione direzionale (faccia-bordo) colloca la laponite, con altre argille, tra i prototipi delle particelle anisotrope, che sono considerate i blocchi di costruzione del futuro per nuovi materiali auto-assemblanti [92]. Inoltre, per la laponite, si aggiunge una dinamica di *ageing* non banale. La complessità del problema rende necessario, per una descrizione teorica, affrontare un aspetto alla volta, e, una volta compreso a sufficienza un particolare aspetto, passare ad altro, per poi arrivare, nella migliore delle ipotesi, ad un modello onnicomprensivo. Al momento non c'è un approccio unificato che comprenda una descrizione allo stesso tempo del regime a bassa concentrazione di laponite C_w , dominato dalle interazioni attrattive, e quello ad alta C_w , dominato da quelle repulsive. Però recentemente sono stati fatti progressi per descrivere lo stato di vetro di Wigner, per $C_w > 2\%$ [40] o la separazione di fase e la gelazione che avvengono a basse densità [75].

Di seguito descriviamo alcuni modelli microscopici che sono stati proposti recentemente per le sospensioni di laponite, e i potenziali efficaci investigati attraverso simulazioni e metodi teorici come le equazioni integrali di stato per i liquidi.

1.3.1 Modelli

L'elaborazione di modelli per le sospensioni di argilla è cominciata poco dopo i primi risultati sperimentali sulla laponite [84]. Il primo obiettivo di questi studi fu di spiegare lo stabilirsi di un *network* gel a concentrazioni molto basse, cioè al di sotto di quelle che, per dischi neutri, avrebbero portato a una transizione nematica del primo ordine [93, 94]; la prima idea per spiegarlo fu la formazione di una struttura a “castello di carte”, a partire da legami a T (faccia-bordo) [95].

Uno dei modelli più realistici per descrivere le interazioni elettrostatiche sia a corto *range* che a lungo *range* è stato proposto da Hansen e collaboratori [96]. Il dischetto di laponite viene rappresentato come un disco esagonale rigido con siti di carica discreti. Si è soliti distinguere un modello A e un modello B: nel primo i dischetti non presentano cariche al bordo, quindi il loro potenziale di interazione è puramente repulsivo; il secondo prende invece in considerazione anche le forze attrattive, dovute alla presenza di cariche positive posizionate ai bordi del dischetto. Nel modello A viene distribuita sulla superficie del dischetto una carica totale di $-700e$; nel modello B una carica positiva pari al 10% della carica totale viene aggiunta esternamente. L'energia di interazione tra due dischetti è rappresentata come la somma di interazioni coulombiane schermate sito-sito di tipo Yukawa,

$$V_{\alpha,\beta}^Y = \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \frac{q_{i\alpha} q_{j\beta}}{\epsilon r_{i\alpha j\beta}} \exp(-r_{i\alpha j\beta}/\lambda_D),$$

dove $r_{i\alpha j\beta} = |\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\beta}|$ è la distanza sito-sito tra siti i, j situati su due dischetti ($\alpha \neq \beta$), $\epsilon = 78$ è la costante dielettrica dell'acqua a temperatura ambiente, $q_{i\alpha}$ è la carica elettrica di ogni sito e λ_D è la lunghezza di Debye. C'è inoltre un contributo *soft* al potenziale, che mima le interazioni di volume escluso

$$V_{\alpha,\beta}^S = \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \frac{C}{r_{i\alpha j\beta}^6},$$

dove C è una costante arbitraria regolata in modo che l'interazione totale $V^{TOT} = V^Y + V^S$ tra una carica positiva e una negativa a contatto sia circa $k_B T$.

Il modello originario è stato ripreso più volte e modificato [67, 72, 73, 64]; in particolare modulando lunghezza di Debye, frazione di volume (le densità sono comunque sempre maggiori di quelle sperimentali) e numero di siti considerati, si osserva sempre un rallentamento della dinamica al crescere della frazione di volume, attraverso lo studio del coefficiente di diffusione o delle funzioni di autocorrelazione della densità. Per il modello A si ottengono delle strutture come, ad esempio, il vetro di Wigner, mentre per il modello B si osservano legami a T, a formare clusters e *network*, e una

configurazione che vede i dischetti ‘parallel, partially overlapped’ (PPO), con una distanza tra i centri di massa dei dischi di circa 21 nm. Quindi i risultati sono compatibili sia con la formazione del vetro di Wigner (modello A) suggerita dai dati sperimentali ad alte concentrazioni ($2\% < C_w < 3\%$), che con la formazione del *network* dovuto a legami attrattivi per le basse concentrazioni, compatibilmente con l’osservazione di configurazioni date da legami a T e PPO (fig. 1.21) ($C_w < 2\%$), nel modello B.

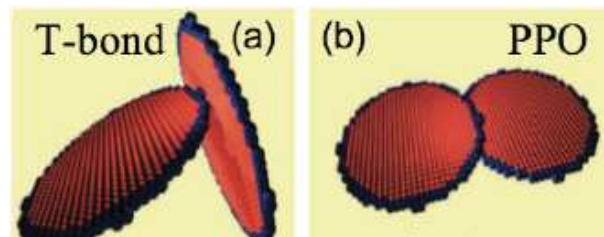


Figura 1.21: Modello di due dischetti di laponite composti da siti carichi discreti positivi sul bordo (blu) e negativi sulla faccia (rosso) nelle configurazioni di legame a T (a) e PPO (b) [64].

Dunque il modello B può essere usato per descrivere il sistema a basse concentrazioni di argilla, dove le interazioni attrattive dominano, mentre il modello A, in prima approssimazione, può essere usato per descrivere le interazioni dominanti ad alte concentrazioni di argilla, quelle repulsive, trascurando la presenza dei bordi carichi.

Recentemente è stato proposto da Zaccarelli et al. [75] un modello *patchy* per la laponite per descrivere il comportamento delle sospensioni a basse concentrazioni di argilla, in ottimo accordo con gli ultimi risultati sperimentali. In questo modello, che vuole riprodurre il comportamento a basse densità di un sistema a bassa valenza (ossia con un numero ridotto di punti adesivi, o punti di interazione direzionale privilegiati), l’interazione elettrostatica repulsiva viene trascurata, mentre l’attrazione elettrostatica tra cariche opposte faccia-bordo viene condensata su siti attrattivi *short-ranged* situati al centro delle facce di ogni singolo cristallo di laponite. Il dischetto di laponite viene descritto come un disco rigido ‘duro’ senza siti carichi, ma

decorato con tre siti al bordo e uno al centro di ogni faccia (cinque siti in totale). Poiché si possono formare solo legami faccia-bordo, un'attrazione a buca quadrata *patch* viene attivata solo tra i siti della faccia e del bordo (i siti faccia-faccia e bordo-bordo non interagiscono); e la natura a corto *range* di questa attrazione assicura che ogni sito sia coinvolto al più in un legame a T. L'ipotesi alla base di questa modellizzazione è che l'anisotropia dovuta alla forma dei dischetti e alla direzionalità delle interazioni favorisca la formazione di *network* a basse densità. In effetti la laponite forma *network* macroscopici a densità talmente basse da potersi considerare praticamente vuoti, con pochi legami per particella. Il diagramma di fase relativo a questo modello è stato studiato attraverso simulazioni Gibbs Ensemble Monte Carlo (GEMC), per valutare la regione di coesistenza gas liquido nel piano densità ridotta ρ^* e temperatura ridotta T^* .

La figura 1.22 (c) mostra una linea binodale, che è il luogo dei punti che separano stati omogenei e stati con separazione di fase (dove solo la fase densa è arrestata), e una linea di percolazione, definita come la linea che separa una fase fluida di cluster finiti (fig. 1.22 (d)) dalle configurazioni caratterizzate dalla presenza di un cluster (transiente) esteso infinito. Le figure 1.22 (e) e (f) mostrano istantanee del sistema simulato alla linea di percolazione. C'è un'ampia regione di densità in cui il sistema può essere raffreddato a basse T senza incontrare la separazione di fase, dando luogo così a uno stato di liquido vuoto, che consiste in un *network* percolante con molti legami nella fase arrestata di gel di equilibrio.

Stabilito questo, in ottimo accordo con i risultati sperimentali, è stata studiata anche la dinamica non all'equilibrio del sistema abbassando la temperatura fuori e dentro la regione di separazione di fase e monitorando l'evoluzione del sistema nel tempo. Per mimare il protocollo sperimentale, si agisce sulla temperatura come se fosse equivalente al tempo di *ageing* t_w , considerando $t_w = 0$ un raffreddamento istantaneo. La configurazione finale dopo un raffreddamento dentro e fuori la regione di separazione di fase è sempre caratterizzata da un singolo cluster esteso che incorpora tutte le particelle (fig. 1.22 (g) e (h)), ma la sua struttura è disomogenea nel primo caso e omogenea nel secondo.

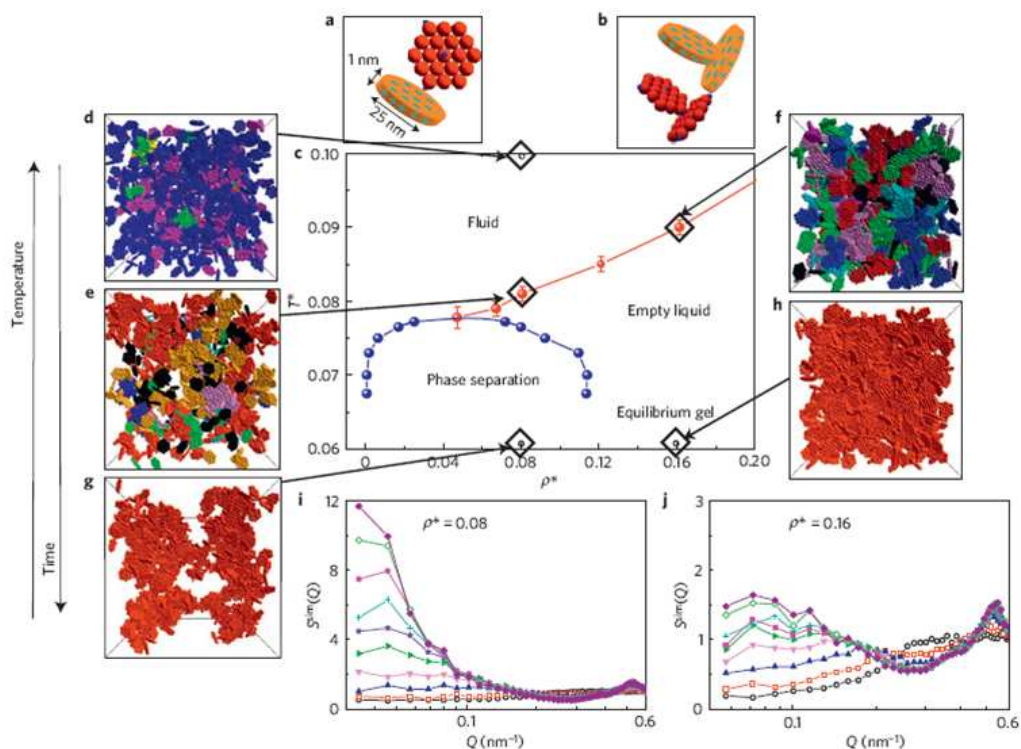


Figura 1.22: Diagramma di fase per il modello *patchy* delle sospensioni di laponite [75]. (a) Dischetto di laponite modellizzato come un disco rigido composto da 19 siti (sfere rosse) con cinque punti adesivi attrattivi (sfere blu piccole), tre sul bordo e uno al centro di ogni faccia. (b) Configurazione di legame a T per due dischetti e la sua realizzazione nelle simulazioni. (c) Diagramma di fase numerico: linee binodale (curva blu) e di percolazione (curva rossa) nel piano ρ^*-T^* , dove ρ^* è la densità numero scalata con la densità close-packing, e T^* è l'energia termica scalata con la forza del legame. (d-h) Foto tridimensionali delle simulazioni Monte Carlo in differenti punti. Diversi colori corrispondono a diversi cluster, e il colore rosso è del cluster percolante. (d) Fase di fluido all'equilibrio. (e,f) Configurazione di equilibrio alla percolazione. (g,h) Configurazioni dei gel finali dopo un raffreddamento a bassa T rispettivamente dentro e fuori la regione di separazione di fase. Tutti i dischetti sono connessi in un singolo cluster (gel), che è disomogeneo (omogeneo) dentro (fuori) la regione binodale. (i,j) Evoluzione dei fattori di struttura simulati fuori e dentro la regione di separazione di fase.

Infine, attraverso simulazioni Monte Carlo, è stata ricavata la $S(Q)$ in fun-

zione del tempo (in passi Monte Carlo), in buon accordo qualitativo con quella trovata sperimentalmente a tempi lunghi: dentro la regione della separazione di fase la crescita di $S(Q)$ a basso Q continua indefinitamente, mentre per i punti fuori da questa regione la crescita si arresta dopo un tempo finito, non evolvendo più. In figura 1.22 sono mostrate delle istantanee delle configurazioni finali dentro e fuori la regione di coesistenza di fase. La configurazione finale è sempre caratterizzata da un cluster esteso che comprende tutte le particelle, la cui struttura, però, è disomogenea dentro la regione di coesistenza e omogenea nella regione di liquido vuoto. I legami permangono oltre il tempo della simulazione, quindi il sistema forma un gel. Questi risultati possono essere facilmente interpretati nel contesto delle particelle *patchy*. A bassa densità la separazione di fase è necessaria per raggiungere una fase più densa dove sono soddisfatti la maggior parte dei legami possibili. Al di sopra di una certa densità, il sistema non ha più bisogno della separazione di fase per raggiungere lo stato fondamentale di energia, poiché la bassa valenza favorisce lo stabilirsi di un *network* pienamente connesso. In questa regione il sistema, a temperature abbastanza basse, non cambia ulteriormente la sua struttura, perché il numero di legami non può crescere ulteriormente, per cui si tratta di un gel all'equilibrio. Anche in questo caso la densità considerata è sempre molto maggiore di quella sperimentale (di un fattore 8), ma questo difetto potrebbe essere lenito aggiustando la valenza o il rapporto d'aspetto, o, infine, reintroducendo la repulsione elettrostatica.

1.3.2 Potenziali efficaci

Nonostante i modelli microscopici abbiano il vantaggio di prendere in considerazione la natura anisotropa della forma del dischetto e delle interazioni, talvolta è difficile capire quali siano gli ingredienti principali da includere in questi modelli. Infatti, partendo dalla formula chimica dei dischetti e raggruppando i gradi di libertà irrilevanti (solitamente l'acqua e i controioni), dovrebbero rimanere i parametri giusti per modellare il comportamento della laponite in condizioni di *bulk*. A questo servono gli studi teorici. Per esempio, invece di una carica negativa di $\sim -700e$ per ogni dischetto di laponite, si dovrebbe usare una carica più piccola, per tener conto della

condensazione di controioni, che limita il rilascio di ioni sodio in soluzione, come indicato da recenti misure di conducibilità [83]. La carica residua (media) su un singolo dischetto potrebbe allora variare a seconda del sale, del pH e della concentrazione di argilla. Di conseguenza, anche il valore della lunghezza di Debye varierà. Perciò, insieme ai modelli microscopici, è importante che venga portata avanti anche un'indagine teorica della laponite, allo scopo di stabilire i parametri efficaci che governano le interazioni elettrostatiche in soluzione. Quindi, calcoli effettuati con potenziali efficaci e il loro confronto diretto con gli esperimenti possono essere davvero cruciali (riprenderemo questo discorso nel capitolo della trattazione dei dati), per assicurare che parametri più realistici siano considerati quando si guarda di nuovo ai modelli microscopici. Inoltre, l'uso di equazioni integrali può essere di grande aiuto, permettendo di ottenere informazioni utili sulla struttura. Per queste ragioni indagini di questo tipo sono state effettuate in parallelo con le simulazioni di diversi modelli microscopici, come detto nel paragrafo precedente.

Per cominciare, per esempio, Trizac e collaboratori [97, 98, 61] hanno applicato la teoria DLVO standard a particelle a forma di disco, includendo anche gli effetti non lineari della condensazione dei controioni (rinormalizzazione di carica), per derivare un potenziale a coppie efficace anisotropo tra i dischetti orientati tra loro in modo arbitrario. Hanno dimostrato così che un potenziale di Yukawa efficace è ancora in grado di descrivere le interazioni, con un prefattore che dipende sia dalla carica rinormalizzata che dalle orientazioni dei due dischetti, con un'energia repulsiva massimizzata per dischi coplanari (massima sovrapposizione di 'doppi strati elettrici') e minimizzata quando i dischi sono coassiali e paralleli, mentre un'energia elettrostatica intermedia corrisponde alla configurazione con dischi perpendicolari a T.

La situazione a $2\% < C_w < 3\%$ è stata chiarita da E. Zaccarelli [40] confrontando il fattore di struttura SAXS con le previsioni di equazioni integrali per oggetti puramente repulsivi, come mostrato in figura 1.23.

In questo caso la forma delle particelle non è stata considerata, e si è ipotizzata un'interazione efficace tra i centri di massa degli oggetti diffusori. Le interazioni sono sferiche e non molto forti, così che la $S(Q)$ ottenuta con

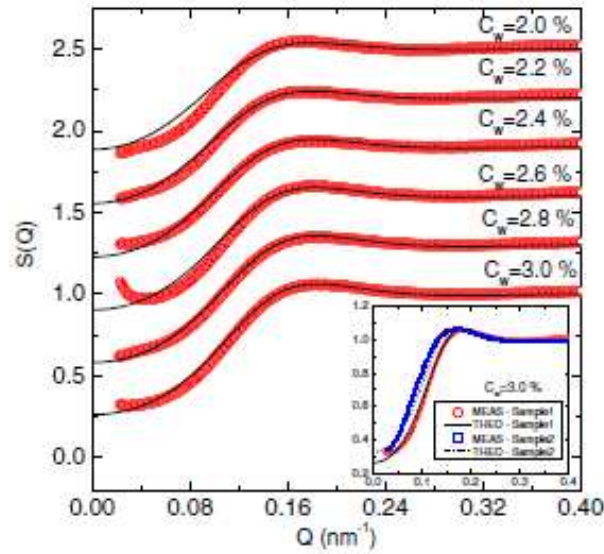


Figura 1.23: $S(Q)$ da misure SAXS (simboli) e calcolati teoricamente (linee) per soluzioni acquose di laponite senza sale aggiunto. Inset: confronto con simulazioni Monte Carlo di dischi carichi [40].

una chiusura Percus-Yevick (PY) è virtualmente identica a quella ottenuta da simulazioni dirette per lo stesso potenziale di Yukawa. Per massimizzare l'accordo con i dati sperimentali, sono stati fissati due parametri principali nel *range* di concentrazioni considerato: la carica effettiva ($Z_{eff} = 60$), che risulta molto più piccola della carica netta, e la densità numero degli oggetti diffusori, che risulta minore di quella corrispondente alla concentrazione in peso nominale di un fattore ~ 0.4 . Questo si può attribuire al fatto che i dischetti si potrebbero trovare in una distribuzione di cluster, soprattutto monomeri e dimeri. La lunghezza di Debye, calcolata da questi parametri, viene tra gli 8 e i 10 nm diminuendo la concentrazione, mentre per la forza di repulsione si è trovato un aumento di un fattore ~ 2 . Per convalidare questi risultati basati su interazioni sferiche, sono state anche effettuate simulazioni Monte Carlo di dischetti carichi, per mostrare che la $S(Q)$ è compatibile con quella di dischetti carichi in assenza di interazioni attrattive. A questo scopo è stato usato il modello A con 19 siti discreti, con una differenza rispetto al

modello originario nel valore della Z_{eff} . E' stato trovato così un ottimo accordo tra teoria, esperimenti e simulazioni. Questo studio, oltre a sostenere l'ipotesi del vetro di Wigner per le alte concentrazioni (nella descrizione si considera solo la repulsione elettrostatica) rafforza l'idea che trattamenti efficaci semplici sono molto potenti nel determinare i parametri efficaci rilevanti, da incorporare successivamente in modelli microscopici.

Ovviamente c'è ancora tanto da fare sia dal punto di vista delle simulazioni che della teoria. Ad esempio sarebbe interessante poter considerare, per le alte concentrazioni, anche il ruolo delle interazioni attrattive, che sembrano entrare in gioco a tempi maggiori rispetto a quello di arresto dinamico [40]; l'obiettivo finale sarebbe quello di ottenere una descrizione unificata dei due regimi dominati da attrazione e repulsione. Le numerose problematiche legate alla laponite - l'interferenza di diversi meccanismi fisici, l'esistenza di stati non-ergodici multipli, l'esistenza di diverse scale temporali che governano le interazioni attrattive e repulsive, la forma anisotropa e la direzionalità delle interazioni faccia-bordo - la rendono sicuramente un buon candidato per fare luce su diversi aspetti della fisica della materia soffice (per fare un esempio, la laponite è stata studiata da diversi gruppi sperimentali [99, 100] per studiare la violazione del teorema di fluttuazione e dissipazione).

Nella discussione dei risultati sperimentali ritorneremo su alcune delle tematiche affrontate in questo capitolo.

1.4 Scopo della tesi

L'obiettivo di questo lavoro di tesi, come accennato nell'introduzione, è stato quello di dare un ulteriore contributo alla comprensione del diagramma di fase delle sospensioni acquose di laponite in assenza di sale aggiunto, con particolare attenzione al ruolo svolto dal solvente. In particolare, sono state scelte due concentrazioni ben precise, $C_w = 3\%$ e $C_w = 1.5\%$, assegnate a due diverse regioni del diagramma di fase: per l'alta concentrazione lo stato arrestato è interpretato come un vetro di Wigner, mentre per la bassa concentrazione come un gel. Dal punto di vista dell'indagine strutturale, per

questi campioni, come raccontato in questo capitolo, sono presenti in letteratura delle misure SAXS, che sono state in grado di dare informazioni sulla natura degli stati arrestati, indagandone la struttura su distanze ‘grandi’ (dell’ordine delle decine di nm). Si è pensato allora di completare l’indagine strutturale di questi campioni attraverso la diffrazione di neutroni, approfittando della disponibilità di un diffrattometro di ultima generazione, NIMROD, appena reso disponibile dal Rutherford Appleton Laboratory presso la sorgente di neutroni ISIS, vicino Oxford. L’attrattiva principale di questo diffrattometro è la capacità di fornire misure su un *range* di momenti scambiati Q - e quindi di distanze - molto ampio, un *range* che, tipicamente, sarebbe coperto da due diversi esperimenti, di diffrazione e di *Small Angle Neutron Scattering*. L’obiettivo delle misure con questo nuovo strumento è stato quindi quello di correlare la caratterizzazione strutturale su distanze interatomiche, dell’ordine dell’ \AA , con quella su distanze maggiori, dell’ordine del nm. Poiché la misura di *scattering* di neutroni utilizza, per semplificare l’interpretazione dei dati, la tecnica della sostituzione isotopica, è stato necessario effettuare ulteriori indagini di *Dynamic Light Scattering* - la tecnica principe per poter seguire il fenomeno di *ageing* - su campioni con i diversi solventi considerati - oltre all’ H_2O , il D_2O e la miscela equimolare HDO - per capire quale effetto avesse la sostituzione isotopica del solvente sulla dinamica di *ageing*. Abbiamo introdotto così una nuova variabile nell’indagine delle sospensioni di laponite, la sostituzione isotopica nel solvente; è stato un passo necessario, considerando la ‘non-linearità’ di questo sistema, per il quale anche un piccolo cambiamento - nella concentrazione di laponite, nella concentrazione di sale, nella preparazione del campione, e così via - è in grado di produrre cambiamenti drastici, come è normale succeda nella materia soffice.

Capitolo 2

Tecniche utilizzate: diffusione della luce

L'obiettivo delle misure di *Dynamic Light Scattering* sulle sospensioni di laponite è stato studiare l'effetto della sostituzione isotopica nel solvente sulla dinamica di *ageing*. Descriviamo di seguito i principi di base dello *scattering* della luce.

2.1 Basi di teoria

Quando la luce irradia la materia, il campo elettrico induce una polarizzazione oscillante degli elettroni nelle molecole, che di conseguenza agiscono a loro volta come sorgente di luce (campo elettrico) secondaria (*scattering* o diffusione). Le variazioni in frequenza, distribuzione angolare, polarizzazione e intensità della luce diffusa sono determinate da dimensione, forma e interazioni molecolari nella materia. Un tipico esperimento di *scattering* è mostrato in figura 2.1.

In un esperimento di *scattering* della luce, la luce prodotta da un laser, dopo aver attraversato un polarizzatore, incide sul campione. Parte della radiazione passa inalterata, parte viene diffusa. L'angolo di *scattering* θ è definito dalla posizione del *detector* - che misura l'intensità $I(\theta, t)$ della radiazione diffusa dal campione a quel dato angolo - rispetto al campione.

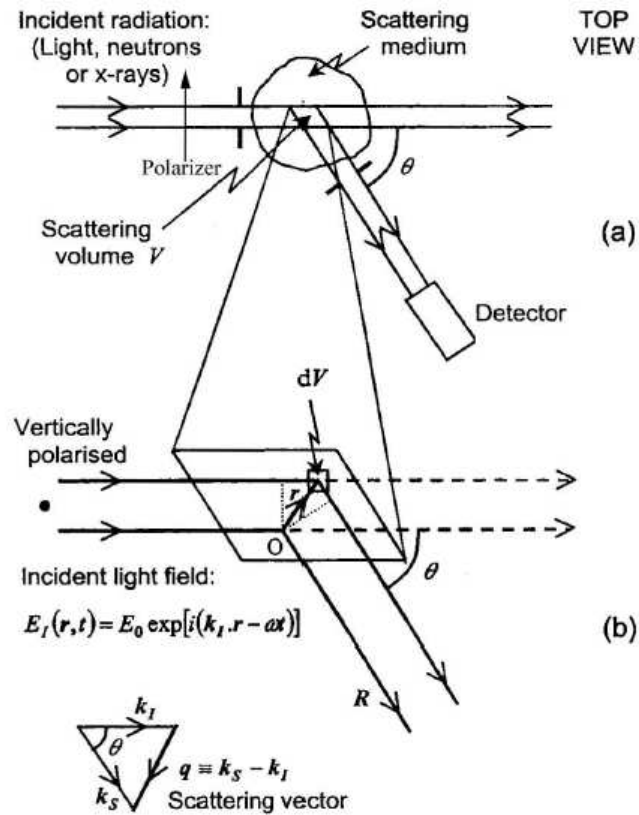


Figura 2.1: a) Tipico esperimento di *scattering* visto dall'alto. b) Zoom sul volume di *scattering*, che mostra la luce diffusa all'origine O e da un elemento di volume dV in posizione \mathbf{r} .

Un insieme di lenti, fenditure e polarizzatori agiscono sui fasci incidente e diffuso. La regione del campione illuminata dal fascio incidente la cui luce diffusa viene acquisita dal *detector* è definita 'volume di *scattering*'.

In generale, gli esperimenti di *scattering* si dividono in due grandi categorie: quelli statici, in cui si misura la dipendenza dall'angolo dell'intensità media diffusa; e quelli dinamici, o di *scattering* quasi-elastico (il nostro caso) o anelastico, nei quali si studia la dipendenza dal tempo delle fluttuazioni della radiazione diffusa (o di cambiamenti in frequenza o energia). Per un sistema

diluito, dal primo tipo di esperimenti si ricavano informazioni strutturali, per esempio sulla forma delle particelle e sul loro arrangiamento strutturale. Dal secondo si ricavano invece informazioni dinamiche, ad esempio sul moto browniano delle particelle in soluzione e la fluttuazione delle loro configurazioni.

Di seguito descriviamo la teoria della diffusione della luce [101]. Il campo della luce incidente $E_I(\mathbf{r}, t)$ si può considerare come un'onda piana monocromatica, ben descritta da

$$\mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) \equiv \mathbf{E}_0 \exp [i(\mathbf{k}_I \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \quad (2.1)$$

dove \mathbf{E}_0 è il vettore campo elettrico incidente polarizzato perpendicolarmente rispetto alla direzione di propagazione, \mathbf{k}_I è il vettore d'onda della luce incidente, con modulo $|\mathbf{k}_I| = k_s = 2\pi/\lambda$, λ è la lunghezza d'onda della luce nel mezzo e ω è la sua frequenza angolare. Luce con la stessa polarizzazione viene rilevata all'angolo θ . Assumiamo che il comportamento dielettrico del mezzo sia di tipo 'scalare' piuttosto che 'tensoriale' e che lo *scattering* sia debole, così che:

- 1) la maggior parte dei fotoni passi attraverso il campione senza subire deviazioni;
- 2) la probabilità di eventi di urto a due o più fotoni sia trascurabile (ipotesi di mezzo diluito, o approssimazione di Born);
- 3) il fascio incidente non sia distorto in modo significativo dal passaggio nel mezzo (prima approssimazione di Born o, nel contesto specifico dello *scattering* della luce, approssimazione di Rayleigh-Gans-Debye);

Il processo di *scattering* viene descritto come 'quasi elastico', ovvero la variazione in frequenza subita dal campo incidente è talmente piccola da poter considerare $|\mathbf{k}_I| = 2\pi/\lambda = |\mathbf{k}_s| = k$, dove \mathbf{k}_s è il vettore d'onda della luce diffusa. Appliciamo le equazioni di Maxwell al problema di un'onda elettromagnetica piana che si propaga in un mezzo con una costante dielettrica

locale $\epsilon(\mathbf{r}, t)$ in posizione \mathbf{r} rispetto a un'origine arbitraria O a un tempo t . L'ampiezza $E_s(\mathbf{Q}, t)$ del campo elettrico della radiazione diffusa su un punto del detector a grande distanza \mathbf{R} dal volume di *scattering* (limite di campo lontano) è data da:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k^2 E_0 \exp[i(kR - \omega t)]}{4\pi R} \int_V \left[\frac{\epsilon(\mathbf{r}, t) - \epsilon_0}{\epsilon_0} \right] \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3r. \quad (2.2)$$

dove ϵ_0 è la costante dielettrica media del mezzo, V è il volume di *scattering* e il momento scambiato \mathbf{Q} è dato dalla differenza tra i vettori di propagazione della luce diffusa e incidente:

$$\mathbf{Q} \equiv \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i \quad Q \equiv |\mathbf{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2). \quad (2.3)$$

L'equazione 2.2 si può riscrivere come la somma delle ampiezze dei campi $dE_s(\mathbf{R}, t)$ diffusi da elementi di volume $dV \equiv d^3r$

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \int_V dE_s(\mathbf{R}, t), \quad (2.4)$$

dove

$$dE_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k^2 E_0 \exp[i(kR - \omega t)]}{4\pi R} \left[\frac{\epsilon(\mathbf{r}, t) - \epsilon_0}{\epsilon_0} \right] \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3r. \quad (2.5)$$

L'equazione 2.5 descrive la radiazione emessa da un dipolo puntiforme oscillante distante R da un'origine O scelta arbitrariamente. Nell'interazione tra un campo incidente (per esempio di modulo E_0 e vettore d'onda k) e il campione, il campo induce nell'elemento di volume dV , colpito in una data posizione \mathbf{r} e a un dato tempo t , un momento di dipolo. Tale momento di dipolo ha un'ampiezza proporzionale a $E_0(\epsilon(\mathbf{r}, t) - \epsilon_0)$ e oscilla a frequenza ω . Questo dipolo elementare irradia luce in tutte le direzioni. Il primo fattore nell'equazione 2.5 descrive un'onda sferica diffusa dall'origine O . Il termine finale, $\exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})$, deriva dal fatto che la radiazione diffusa dall'elemento di volume in posizione \mathbf{r} è shiftata in fase rispetto a quella diffusa da un elemento nell'origine O . Riferendoci alla figura 2.1 (b), la geometria mostra che la differenza di percorso tra le due radiazioni è pari a $(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})/k$ che, in base all'equazione 2.3, corrisponde a una differenza di fase di $-\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}$

radianti. L'equazione 2.2 racchiude tutta la fisica fondamentale della diffusione della luce. Il campo della luce diffusa è un'onda sferica emanata dai volumi di *scattering* con un'ampiezza dipendente dall'angolo o da Q , ed è la trasformata di Fourier spaziale delle variazioni istantanee della costante dielettrica del campione. Dall'equazione 2.2 si nota infatti immediatamente che la diffusione della radiazione (per $\mathbf{Q} \neq 0$) è dovuta alle fluttuazioni spaziali delle proprietà dielettriche del mezzo, poiché quando il mezzo è totalmente omogeneo ($\epsilon(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0$) non c'è diffusione. Qualsiasi variazione nel tempo della costante dielettrica locale si riflette direttamente nelle variazioni temporali dell'ampiezza e dell'intensità del campo diffuso, e quindi dell'intensità diffusa. Come verrà descritto in seguito, è proprio l'intensità della radiazione diffusa mediata nel tempo a fornire informazioni sulla struttura del campione e sulle correlazioni spaziali delle particelle.

2.1.1 Diffusori discreti

Consideriamo il caso in cui a diffondere la luce siano oggetti discreti sospesi in un liquido. Per semplicità li chiameremo 'particelle', termine che potremmo riferire a una molecola polimerica, una micella e così via, comprese le particelle colloidali. Consideriamo N particelle sospese nel volume di *scattering* V , i cui centri di massa al tempo t sono descritti da vettori posizione $\{\mathbf{R}_j(t)\}$. Se $\mathbf{r}_j(t)$ è la posizione dell'elemento di volume $dV_j = d^3r_j$ nella particella j rispetto al suo centro di massa, dopo alcuni calcoli l'equazione 2.2 diventa

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k^2 E_0 \exp[i(kR - \omega t)]}{4\pi R} \times \sum_j \left\{ \int_V \left[\frac{\epsilon(\mathbf{r}_j, t) - \epsilon_L}{\epsilon_0} \right] \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) d^3r_j \right\} \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)], \quad (2.6)$$

che si può scrivere in modo più compatto come

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -E_0 \frac{\exp[i(kR - \omega t)]}{R} \times \sum_j \left[\int_{V_j} \Delta\rho(\mathbf{r}_j, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) d^3r_j \right] \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)], \quad (2.7)$$

dove V_j è il volume della particella j e $\Delta\rho(\mathbf{r}_j, t)$ è definita come

$$\Delta\rho(\mathbf{r}_j, t) = \frac{k^2}{4\pi} \left[\frac{\epsilon_P(\mathbf{r}_j, t) - \epsilon_L}{\epsilon_0} \right]$$

e si può considerare come una misura della “densità di *scattering* locale del materiale”. $\epsilon_P(\mathbf{r}_j, t)$ è la costante dielettrica locale nella posizione \mathbf{r}_j nella particella j , ϵ_L è la costante dielettrica media del liquido e ϵ_0 è la costante dielettrica media dell’intera sospensione.

Notiamo che l’intensità della diffusione dipende dalla differenza tra le proprietà dielettriche della particella e del liquido, avendo assunto che lo *scattering* di ‘*background*’ dovuto a fluttuazioni spontanee di densità nel liquido stesso sia trascurabile.

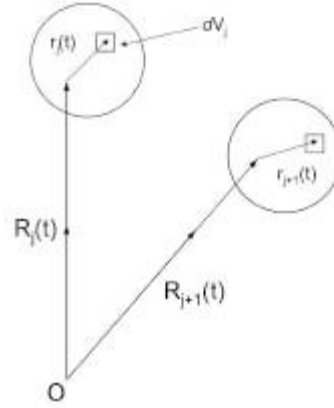


Figura 2.2: Coordinate per diffusori discreti. Rispetto a un’origine arbitraria O , $\mathbf{R}_j(t)$ è la posizione del centro di massa della particella j al tempo t e $\mathbf{r}_j(t)$ è la posizione dell’elemento di volume dV_j nella particella j , rispetto al centro di massa.

L’equazione 2.7 si può riscrivere come

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -E_0 \frac{\exp [i(kR - \omega t)]}{R} \sum_j b_j(\mathbf{Q}_j, t) \exp [-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)], \quad (2.8)$$

dove b_j è la ‘lunghezza di *scattering*’ della particella j , definita come

$$b_j(\mathbf{Q}, t) = \int_{V_j} \Delta\rho(\mathbf{r}_j, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) d^3r_j. \quad (2.9)$$

Il campo elettrico diffuso locale è dunque la somma dei campi diffusi dalle singole particelle, ognuno dei quali è il prodotto di una lunghezza di *scattering*, dipendente dalla distribuzione istantanea di materiale all'interno della particella, e un fattore di fase determinato dalla posizione istantanea della particella nel campione. Di solito è possibile misurare direttamente l'intensità diffusa, piuttosto che il campo elettrico vero e proprio. Intensità e campo sono legati dalla relazione $I(\mathbf{Q}, t) = |E(\mathbf{Q}, t)|^2$. Così, dall'equazione 2.8 possiamo ottenere un'espressione per l'intensità diffusa istantanea:

$$I_s(\mathbf{Q}, t) = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{Q}_j, t) b_k^*(\mathbf{Q}_j, t) \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t)]\}. \quad (2.10)$$

L'informazione strutturale si può ottenere dalla media sull'ensemble dell'intensità - equivalente alla media temporale se il mezzo diffusore è ergodico - indicata da $\langle \dots \rangle$:

$$\langle I_s(\mathbf{Q}) \rangle = \frac{E_0^2}{R^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{Q}) b_k^*(\mathbf{Q}) \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k]\} \right\rangle. \quad (2.11)$$

L'equazione 2.11 è il risultato generale per l'intensità media diffusa da un insieme di particelle discrete. Consideriamo adesso alcuni casi specifici.

2.1.2 Sistemi diluiti

In un sistema diluito le particelle individuali sono, in media, molto distanziate, così che i loro comportamenti sono scorrelati. Omettendo per semplicità i prefattori, l'equazione 2.11 si può scrivere

$$\begin{aligned} \langle I_s(\mathbf{Q}) \rangle &= \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{Q})|^2 \rangle + \\ &+ \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle b_j(\mathbf{Q}_j) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)) \rangle \times \\ &\times \langle b_k^*(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_k(t))) \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Poiché, nel tempo, la particella j può occupare qualsiasi posizione nel campione, indipendentemente dalla posizione delle altre particelle, i fattori esponenziali si possono considerare distribuiti in modo random intorno a zero e $\langle b_j(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j(t))) \rangle = 0$. Così, nel limite di sistema diluito, sopravvive solo il primo termine dell'equazione 2.12, con il risultato che l'intensità diffusa media è semplicemente la somma delle intensità medie diffuse dalle singole particelle.

Considerando che l'intensità media diffusa da particelle identiche è uguale per ognuna di esse (per cui $b_j(\mathbf{Q}) = b(\mathbf{Q})$), l'equazione 2.12 diventa

$$\langle I_s(Q) \rangle = N \langle |b(\mathbf{Q})|^2 \rangle; \quad (2.13)$$

l'equazione 2.13 si può riscrivere come

$$\langle I_s(Q) \rangle = N \langle |b(\mathbf{0})|^2 \rangle P(\mathbf{Q}) \text{ con } P(\mathbf{Q}) = \frac{\langle |b(\mathbf{Q})|^2 \rangle}{\langle |b(\mathbf{0})|^2 \rangle}. \quad (2.14)$$

$P(\mathbf{Q})$ è detto 'fattore di forma' della particella ed è definito in modo che $P(\mathbf{Q}) \rightarrow 1$ per $Q \rightarrow 0$. Esso dà informazioni su dimensione e forma delle particelle, mediate sulle orientazioni e sulla distribuzione delle loro dimensioni e forme.

2.1.3 Sistemi concentrati

Consideriamo adesso il caso più generale di sistema non diluito e calcoliamo l'intensità media diffusa da un insieme di particelle discrete, a partire dall'equazione 2.12. Per semplicità assumiamo che le particelle siano sfere omogenee identiche; dall'equazione 2.14, dopo alcuni passaggi, si ottiene

$$\langle I_s(Q, t) \rangle = N \langle |b(\mathbf{0})|^2 \rangle P(Q)S(Q), \quad (2.15)$$

dove $S(Q)$ - che è l'unico termine che fa la differenza rispetto al caso diluito - è il fattore di struttura statico, definito come

$$S(Q) \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t))] \rangle. \quad (2.16)$$

L'equazione 2.15 descrive l'intensità della luce diffusa da parte di N particelle correlate, e il fattore di struttura rappresenta le modifiche dell'intensità dovute alle correlazioni spaziali delle particelle. Per ottenere sia il fattore di struttura che il fattore di forma basterebbe, in teoria, fare un esperimento con un sistema concentrato e poi uno con un sistema diluito. Chiaramente, in un sistema diluito, in cui le posizioni delle particelle sono scorrelate, i termini "cross" $i \neq j$ nell'equazione 2.16 scompaiono e $S(Q) = 1$.

2.2 *Dynamic Light Scattering*

Se consideriamo un mezzo diffusore con distanze o dimensioni caratteristiche confrontabili con la lunghezza d'onda della luce visibile, come ad esempio una sospensione di particelle colloidali, illuminato da luce coerente, la luce diffusa che si osserva è caratterizzata da una figura di diffrazione 'a macchie' (fig. 2.3 (a)). Ad ogni istante l'interferenza tra la luce diffusa dalle singole particelle produce regioni di massime e minime intensità, dovute a interferenza costruttiva o distruttiva. Poiché le posizioni delle particelle $\mathbf{R}_j(t)$ cambiano nel tempo per il moto browniano, la fase della radiazione diffusa cambia di conseguenza, e la figura di interferenza fluttua in modo random nel tempo. La fluttuazione dell'intensità diffusa $I(Q, t)$ in un certo punto nel campo lontano racchiude quindi in sé l'informazione sul moto delle particelle - più veloce sarà il loro movimento, più rapidamente fluttuerà l'intensità della luce diffusa (fig. 2.3 (b)) - e sulle fluttuazioni di densità, quindi sulle loro configurazioni, sulla dinamica e sui fenomeni di rilassamento.

Con la tecnica DLS si estraggono informazioni proprio dalle variazioni dell'intensità della radiazione diffusa nel tempo, a partire dai singoli conteggi. Si costruisce la funzione di correlazione temporale dell'intensità come

$$\langle I(\mathbf{Q}, 0)I(\mathbf{Q}, \tau) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt I(\mathbf{Q}, t)I(\mathbf{Q}, t + \tau). \quad (2.17)$$

Questa quantità confronta il segnale $I(\mathbf{Q}, t)$ con sé medesimo ritardato nel tempo di una quantità τ , $I(\mathbf{Q}, t + \tau)$, per tutti i tempi iniziali t e per un range di tempi di ritardo τ . E' una misura della memoria del sistema. Il

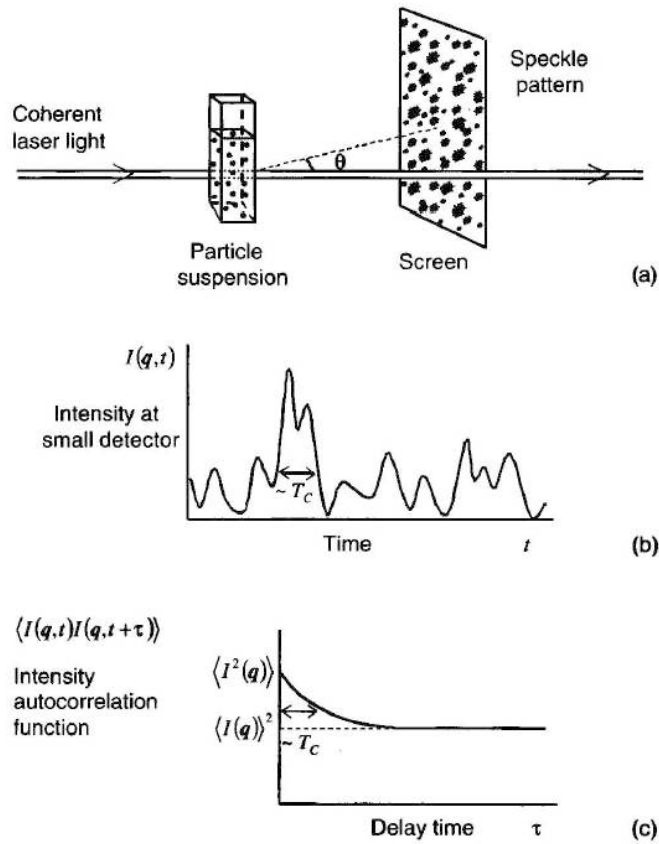


Figura 2.3: a) La luce coerente diffusa da una sospensione di particelle colloidali genera un pattern di diffrazione random o speckle nel far field. b) Fluttuazioni di intensità osservate da un detector con la dimensione di circa 1 speckle. c) La parte dipendente dal tempo della funzione di correlazione decade secondo una costante di tempo T_C uguale al tempo di fluttuazione tipico della luce diffusa.

tipico comportamento della funzione di correlazione dell'intensità è mostrato in figura 2.3 (c). A ritardo nullo l'equazione si riduce a

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(\mathbf{Q}, 0)I(\mathbf{Q}, \tau) \rangle = \langle I(\mathbf{Q})^2 \rangle, \quad (2.18)$$

dove $\langle \rangle$ sta a indicare la media temporale. Per ritardi molto maggiori del tempo di fluttuazione tipico T_C dell'intensità, $I(\mathbf{Q}, 0)$ e $I(\mathbf{Q}, t + \tau)$ sono

scorrelate, così la media si può separare in due contributi:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(\mathbf{Q}, 0)I(\mathbf{Q}, \tau) \rangle = \langle I(\mathbf{Q}) \rangle \langle I(\mathbf{Q}, \tau) \rangle = \langle I(\mathbf{Q}) \rangle^2. \quad (2.19)$$

La funzione di correlazione dell'intensità decade quindi dalla media dell'intensità al quadrato, per piccoli ritardi, al quadrato dell'intensità media per grandi ritardi. Il tempo T_C caratteristico di questo decadimento è una misura del tempo di fluttuazione tipico dell'intensità.

Di seguito consideriamo le proprietà del campo diffuso e delle funzioni di correlazione associate, alla base della teoria dello *scattering* della luce dinamico [102, 103, 104].

2.2.1 Funzioni di correlazione

Per investigare le proprietà del campo diffuso fluttuante consideriamo la semplice situazione di una sospensione diluita di particelle sferiche uguali, per cui $b_j(\mathbf{Q}, t) = b(\mathbf{Q})$.

In questo caso l'espressione per l'ampiezza istantanea del campo 2.8 si può scrivere (omettendo i prefattori):

$$E(\mathbf{Q}, t) = \sum_j \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)). \quad (2.20)$$

Il campo diffuso totale $E(\mathbf{Q}, t)$ è dato dalla somma dei vettori individuali $\exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t))$ che formano un angolo $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)$ con l'asse reale. Poiché le N particelle sono distribuite in modo casuale nel campione, allora gli angoli di fase sono distribuiti in modo random tra 0 e 2π , e così il campo $E(\mathbf{Q}, t)$ si può rappresentare come un random-walk bidimensionale di N vettori. A causa del moto delle particelle, le posizioni $\mathbf{R}_j(t)$ e gli angoli di fase $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)$ cambiano e il campo totale diffuso è soggetto a fluttuazioni che diventano totalmente scorrelate su tempi tali che gli angoli di fase cambino di $\sim 2\pi$. In tali condizioni, il valor medio del campo diffuso $\langle E(\mathbf{Q}, t) \rangle = 0$. Il valor medio dell'intensità diffusa è invece

$$\langle I(\mathbf{Q}, t) \rangle = \langle |E(\mathbf{Q}, t)|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t)]\} \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_j 1 + \sum_{j \neq k} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)] \rangle \times \\
&\times \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_k(t)] \rangle = N, \tag{2.21}
\end{aligned}$$

dove, mediando i termini ‘cross’ separatamente, abbiamo sfruttato l’assunzione che la sospensione sia diluita, cioè che le posizioni delle particelle siano scorrelate. Se il numero N di particelle nel volume di *scattering* è molto grande, il campo elettrico diffuso $E(\mathbf{Q}, t)$ è una variabile casuale (bidimensionale) complessa con una distribuzione di probabilità gaussiana.

Definiamo la funzione di correlazione temporale normalizzata del campo diffuso:

$$g^{(1)}(Q, \tau) \equiv \frac{\langle E(\mathbf{Q}, 0) \rangle \langle E^*(\mathbf{Q}, \tau) \rangle}{I(\mathbf{Q})}. \tag{2.22}$$

Nel caso di campioni isotropi - come, nel nostro caso, di una sospensione liquida - la quantità media $g^{(1)}(Q, \tau)$ dipende solo dal modulo Q del vettore di *scattering*. Per sistemi ergodici, inoltre, la media usata, che sarebbe di ensemble, coincide con la media temporale. Sostituendo l’equazione 2.20 in 2.22, dopo alcuni passaggi, si ha

$$\begin{aligned}
g^{(1)}(Q, \tau) &= N^{-1} \sum_j \langle \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau)]\} \rangle = \\
&= \langle \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau)]\} \rangle. \tag{2.23}
\end{aligned}$$

L’ultimo passaggio è possibile quando le particelle sono identiche.

La funzione di correlazione temporale normalizzata del campo diffuso $g^{(1)}(Q, \tau)$ si può misurare direttamente solo con un set-up sperimentale in modalità ‘eterodine’, mescolando il fascio diffuso e una porzione del fascio incidente sulla superficie del detector. Nel set-up ‘omodine’, dove invece solo la luce diffusa arriva al detector, la tecnica DLS consente di misurare la funzione di correlazione temporale dell’intensità diffusa. Usando l’equazione 2.20, la funzione di correlazione temporale dell’intensità diffusa si può scrivere

$$\langle I(\mathbf{Q}, 0)I(\mathbf{Q}, \tau) \rangle = \sum_{j,k,l,m} \langle \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0) + \mathbf{R}_l(\tau) - \mathbf{R}_m(\tau)]\} \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= N^2 + N^2 |\langle \exp \{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)]\} \rangle|^2 \times \\
&\times \langle \exp \{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)]\} \rangle, \tag{2.24}
\end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato l'indipendenza dalle posizioni delle particelle in una sospensione diluita e considerato il limite per $N \rightarrow \infty$.

Definiamo ora la funzione di correlazione temporale normalizzata dell'intensità diffusa come

$$g^{(2)}(Q, \tau) \equiv \frac{\langle I(\mathbf{Q}, 0) \rangle \langle I(\mathbf{Q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{Q}, 0) \rangle^2}. \tag{2.25}$$

Usando le equazioni 2.21, 2.22, 2.23 e 2.24 si ottiene la relazione

$$g^{(2)}(Q, t) = 1 + \left[g^{(1)}(Q, t) \right]^2. \tag{2.26}$$

Questo risultato, noto come 'relazione di Siegert', riflette le proprietà di fattorizzazione delle funzioni di correlazione di una variabile gaussiana complessa. Si può dimostrare che questa equazione è valida anche quando l'ipotesi di distribuzione gaussiana del campo diffuso $E(\mathbf{Q}, t)$ non è verificata, o perché si tratti di un fascio incidente non ideale o perché i campi diffusi non siano indipendenti.

Inoltre, nonostante l'equazione 2.26 sia stata derivata qui considerando l'assenza di correlazioni spaziali, è applicabile a qualsiasi sistema fluido in cui il *range* delle correlazioni spaziali sia molto più piccolo della dimensione lineare del volume di *scattering*. Allora il volume di *scattering* totale contiene un grande numero di 'volumi di correlazione', cioè regioni in cui le posizioni delle particelle sono correlate, e la derivazione procede essenzialmente nello stesso modo, ma il ruolo delle particelle viene assunto dai volumi di correlazione [105]. Così l'equazione 2.26 si applica anche, ad esempio, a una sospensione di particelle interagenti, non identiche e non sferiche, come le sospensioni di laponite e acqua. Si può dimostrare che, in questo caso, la funzione di correlazione $g^{(1)}(q, \tau)$ si può scrivere come

$$g^{(1)}(Q, \tau) = \frac{\sum_j \sum_k \langle b_j(\mathbf{Q}, 0) b_j^*(\mathbf{Q}, \tau) \exp \{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(\tau)]\} \rangle}{\sum_j \sum_k \langle b_j(\mathbf{Q}) b_j^*(\mathbf{Q}) \exp \{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0)]\} \rangle}. \tag{2.27}$$

La funzione di correlazione del campo $g^{(1)}(q, \tau)$ è chiamata frequentemente la ‘funzione di *scattering* intermedia’, o $f^M(Q, \tau) \equiv g^{(1)}(Q, \tau)$. Per sfere interagenti identiche, dove $\{b_j^*(\mathbf{Q}, t)\} = b(Q)$, l’equazione 2.27 si semplifica in

$$f^M(Q, \tau) \equiv f(Q, \tau) \equiv \frac{F(Q, \tau)}{S(Q)}, \quad (2.28)$$

dove

$$F(Q, \tau) = N^{-1} \sum_j \sum_k \exp \{-i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(\tau)]\}. \quad (2.29)$$

Se $F(Q, \tau)$ è la funzione di *scattering* intermedia, o fattore di struttura dinamico, $f(Q, \tau)$ è la funzione di *scattering* intermedia normalizzata.

In un esperimento DLS, di solito, la funzione di *scattering* intermedia $f^M(Q, t)$ (o $g^{(1)}(Q, \tau)$) è la quantità di interesse, e si può ottenere dalla funzione di correlazione dell’intensità misurata direttamente invertendo la relazione di Siegert:

$$f^M(Q, \tau) = \sqrt{g^{(2)}(Q, \tau) - 1}. \quad (2.30)$$

$$g^{(2)}(Q, t) = 1 + \beta \left[g^{(1)}(Q, t) \right]^2, \quad (2.31)$$

dove β è un fattore che, negli esperimenti reali, rappresenta il grado di coerenza spaziale della luce diffusa sul detector, ed è determinato dal rapporto tra la superficie sensibile del detector e l’area di un singolo volume di *scattering*. Quando questo rapporto è molto minore di 1, $\beta \rightarrow 1$ (di solito l’apertura del detector è scelta così); al contrario, quando è grande, ovvero quando si rilevano molte macchie fluttuanti indipendentemente, $\beta \rightarrow 0$.

2.2.2 Strumentazione e analisi dati

Le misure di fotocorrelazione DLS sono state effettuate usando un programma implementato da R. Di Leonardo [106] in combinazione con un set-up ottico standard basato su un laser a diodo diretto con $\lambda = 642$ nm e una fibra ottica a singolo modo accoppiata ad un detector fotomoltiplicatore.

In fig. 2.4 è mostrato uno schema dell'apparato sperimentale. La sonda è costituita dal fascio di luce prodotto da un laser monocromatico e polarizzato verticalmente, che, dopo il passaggio attraverso un *pin-hole*, viene focalizzato sul campione con un diametro di circa $50 \mu\text{m}$.

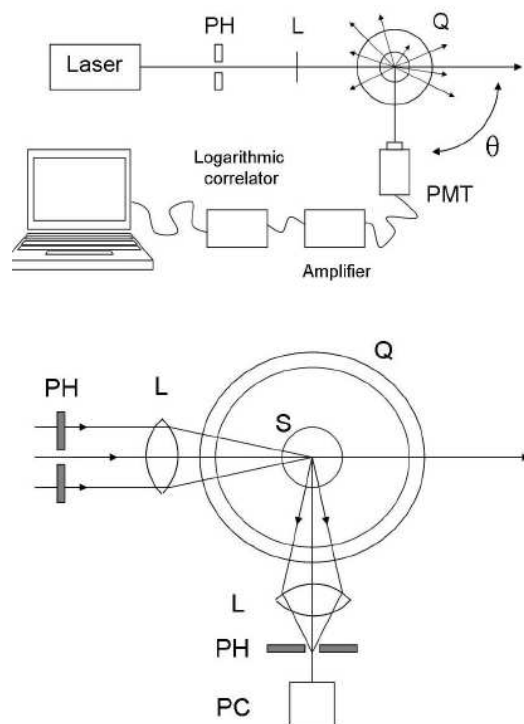


Figura 2.4: Schema dell'apparato di misura DLS: si possono osservare una coppia di lenti focali (L), pinhole (PH), una cella di diffusione (Q) contenente una provetta di vetro (S) immersa in un liquido di raccordo per l'indice di rifrazione. La luce diffusa passa attraverso un amplificatore e poi in un correlatore logaritmico. Tutti gli strumenti sono collegati ad un software di controllo.

La diffusione avviene all'interno di una cella costituita da un *beaker* di vetro trasparente di 20 cm di diametro riempita di acqua distillata, che serve a ridurre la diffusione sporadica raccordando l'indice di rifrazione di campione e aria. Il campione viene posto al centro di questa cella in una provetta di vetro. L'angolo di *scattering*, nel nostro caso, è fissato a $\theta = 90^\circ$, il che sig-

nifica focalizzare l'attenzione su una dimensione spaziale ben definita, identificata dall'inverso del vettore d'onda di *scattering* $Q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.018 \text{ nm}^{-1}$, dove n è l'indice di rifrazione del campione. La luce diffusa viene focalizzata su un pinhole e infine raccolta attraverso una fibra ottica. Il rivelatore che misura l'intensità della luce diffusa è un fotomoltiplicatore in modalità di conteggio di singolo fotone. Questo apparato sperimentale permette di misurare direttamente la funzione di autocorrelazione dell'intensità come $g_2(q, t) = \langle I(q, t)I(q, 0) \rangle / \langle I(q, 0) \rangle^2$.

Calibrazione dell'apparato sperimentale

Il segnale rilevato dal detector è l'intensità diffusa risolta nel tempo, in quanto il detector lavora in modalità di conteggio di fotoni. Le fluttuazioni dipendenti dal tempo dell'ampiezza del campo elettrico della luce diffusa, che contengono informazioni sulla dinamica delle particelle colloidali, sono misurate sperimentalmente attraverso le fluttuazioni dell'intensità diffusa. Perciò è importante stabilire una relazione tra il campo e la funzione di correlazione dell'intensità, tramite la relazione di Siegert 2.26. Questa relazione viene usata nella calibrazione dello strumento. Per calibrare l'apparato sperimentale si è utilizzato un campione standard, ovvero una sospensione di microsfere di latex altamente diluita con un diametro ben definito, $\phi = 91 \text{ nm}$. Queste particelle colloidali si muovono di moto browniano per le continue collisioni con le molecole del mezzo in cui sono immerse [107]. Per il moto browniano vale la relazione

$$g^{(1)}(Q, t) = \exp(-Q^2Dt), \quad (2.32)$$

dove Q è il vettore d'onda e D è il coefficiente di diffusione. Di conseguenza la funzione di correlazione dell'intensità avrà la forma

$$g^{(2)}(Q, t) = 1 + \exp(-2Q^2Dt). \quad (2.33)$$

Dalla relazione di Stokes-Einstein [107, 101, 105],

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} = 1/(Q^2\tau), \quad (2.34)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta, η la viscosità della dispersione e a il raggio della particella. A Q fissato, attraverso un fit con una funzione esponenziale per la funzione di autocorrelazione ($g^{(2)}(\mathbf{q}, t) - 1 = A \exp(-2t/\tau)$) è quindi possibile ricavare il raggio della particella a dal tempo di correlazione τ e verificare che corrisponda a quello nominale fornito dal produttore. Nel caso non sia così, si deve riallineare il sistema.

Capitolo 3

Tecniche utilizzate: diffusione di neutroni

Lo *scattering* di neutroni è servito a studiare la struttura del sistema laponite-acqua - per le due concentrazioni di argilla scelte - su un *range* di momenti scambiati Q particolarmente ampio, da 0.02 \AA^{-1} a 100 \AA^{-1} . Questo è stato possibile grazie a un diffrattometro di ultima generazione, NIMROD, inaugurato nel 2010 presso la sorgente di neutroni ISIS del Rutherford Appleton Laboratory, vicino Oxford, nato per coprire un *range* di Q che si estende fino a valori tipici degli esperimenti di *Small Angle Neutron Scattering*. Per contro, l'analisi dati ha comportato diversi problemi, in quanto i dati ricavati sono risultati affetti da forti contributi indesiderati di *scattering* anelastico e multiplo, la cui correzione, per uno strumento mai usato prima, ha richiesto lo sviluppo di un metodo *ad hoc*. In questo capitolo sarà descritta, a grandi linee, la teoria della diffusione di neutroni, rimandando la trattazione degli accorgimenti che richiede un esperimento reale al capitolo dedicato alla discussione dei dati sperimentali.

3.1 Introduzione

Cosa sia il neutrone è cosa nota: si tratta di una particella neutra di massa $m_n = 1.674928 \times 10^{-27} \text{ Kg}$, che, insieme al protone, è componente fondamen-

tale del nucleo atomico; a sua volta, è composto da tre quark di sapore udd; il suo spin è $1/2$, e il suo momento di dipolo magnetico misura $-1.9130427\mu_N$; infine, la sua vita media come particella libera (quindi negli esperimenti di spettroscopia neutronica) è di circa 12 minuti. Vediamo perché queste caratteristiche rendono il neutrone una sonda preziosa per indagare la materia. I motivi sono diversi:

1) essendo privo di carica, il neutrone riesce a penetrare profondamente nella materia, e fornisce così informazioni di *bulk*. Questo consente di effettuare misure su campioni portati a temperature e pressioni estreme, perché i neutroni arrivano al campione anche quando è inserito all'interno di un criostato, o in celle molto spesse;

2) la sua lunghezza d'onda di De Broglie, data da $\lambda = h/\sqrt{2m_n k_B T}$ - dove h è la costante di Planck, k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura - in condizioni ambientali è confrontabile con le distanze interatomiche nella materia (per i neutroni termici $\lambda \sim 1.8 \text{ \AA}$), pertanto l'interferenza generata dai neutroni diffusi dalla materia è in grado di fornire informazioni sulla struttura su quelle scale di lunghezza;

3) in esperimenti di diffusione anelastica, le energie dei neutroni termici ($E_n = \hbar^2 k^2 / (2m_n) \sim k_B T_{amb} \sim 25 \text{ meV}$) sono confrontabili con le energie delle eccitazioni elementari nei solidi, e consentono quindi di studiare vibrazioni molecolari e modi collettivi in modo non distruttivo (per i raggi X - l'altra sonda di diffrazione per eccellenza - le energie corrispondenti alle medesime lunghezze d'onda sono molto maggiori, dell'ordine dei KeV);

4) a differenza dei raggi X, i neutroni non interagiscono con la nube di carica elettronica degli atomi attraverso interazione elettromagnetica, bensì per interazione forte direttamente con il nucleo. Quest'ultima proprietà si rivela particolarmente importante nel momento in cui si vogliono investigare campioni contenenti atomi leggeri come l'idrogeno, o distinguere atomi vicini nella tavola periodica, o, addirittura, isotopi dello stesso elemento.

Infatti, mentre per i raggi X l'intensità dell'interazione è proporzionale al numero atomico Z dell'atomo irradiato, per i neutroni essa è, al contrario, completamente indipendente dal numero atomico dell'atomo bersaglio, come si osserva in figura 3.1.

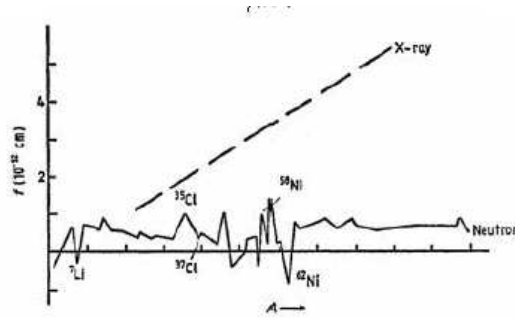


Figura 3.1: Andamento della lunghezza di diffusione dei raggi X (linea tratteggiata) e dei neutroni (linea continua) in funzione del numero atomico dell'atomo irradiato.

Sulla capacità dei neutroni di distinguere isotopi dello stesso elemento si basa la tecnica della sostituzione isotopica, di cui parleremo in uno dei prossimi paragrafi, un espediente di uso consolidato per ricavare le funzioni di correlazione a coppie di un campione da un esperimento di diffrazione, sfruttando proprio il fatto che le lunghezze di *scattering* di isotopi dello stesso atomo sono diverse [108].

Può essere inoltre interessante notare come il neutrone sia una particella sia classica che quantistica. Da una parte, quando neutroni termici con λ confrontabile con le distanze interatomiche interagiscono con i nuclei del campione, l'interferenza dell'onda diffusa da due punti genera una diffrazione di tipo Bragg (comportamento quantistico). Dall'altra, il libero cammino medio L all'interno del campione è dell'ordine dei mm o dei cm ($\gg \lambda$) e il trasporto dei neutroni nella materia è trattabile in modo classico. Inoltre, i neutroni in volo risentono della forza di gravità, e questo comporta una correzione della loro traiettoria attraverso delle apposite guide.

3.2 Diffusione di neutroni

3.2.1 Interazione neutrone-nucleo

All'interazione di un neutrone con un atomo contribuiscono le interazioni forte e debole del neutrone con il nucleo e le interazioni elettromagnetiche del neutrone con nucleo ed elettroni [109]. In materiali non magnetici il contributo di gran lunga più importante è l'interazione forte con il nucleo. Poiché i campioni oggetto di studio in questa tesi non sono magnetici, ci concentreremo su quest'ultimo caso.

Consideriamo la diffusione di un fascio di neutroni da parte di un singolo nucleo rigidamente fissato all'origine delle coordinate (fig. 3.2). Ipotizziamo che la diffusione sia elastica, ovvero che l'energia dei neutroni incidenti sia molto maggiore rispetto agli scambi di energia possibili durante la diffusione: $\hbar\omega_i \gg (\hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_f)$, per cui $\hbar\omega_i \sim \hbar\omega_f$, dove $\hbar\omega_i$ e $\hbar\omega_f$ sono le energie iniziale e finale del neutrone (approssimazione statica). In termini di scale temporali, questa condizione prevede che, nel tempo t_i necessario al neutrone per attraversare una distanza interatomica a , la struttura del campione rimanga sostanzialmente inalterata: in altre parole, l'evento di *scattering* corrisponde ad un'istantanea della struttura locale ($t_i \ll t_{min}$, dove t_{min} è il minimo tempo che caratterizza la dinamica microscopica del campione, per esempio la vibrazione atomica in un solido). Per la maggior parte dei sistemi condensati $t_{min} \sim 10^{-13} - 10^{-12}$ s (con energie corrispondenti dell'ordine dei meV); se per i raggi X o per la luce, per cui $t_i \sim 10^{-18}$ s, quest'approssimazione è sempre valida, per i neutroni termici, per i quali $t_i \sim 10^{-13}$ s, potrebbe non esserlo. Di qui la necessità delle cosiddette "correzioni anelastiche", su cui torneremo nel capitolo di discussione dei dati sperimentali di diffusione di neutroni.

Consideriamo il caso in cui un neutrone venga diffuso da un singolo nucleo. Il neutrone si può rappresentare come un'onda piana, con una funzione d'onda

$$\Psi_i = \exp(ikz), \quad (3.1)$$

dove z è la distanza dal nucleo nella direzione di propagazione e $k = 2\pi/\lambda$ è il numero d'onda. L'onda diffusa - poiché il nucleo è visto dal neutrone

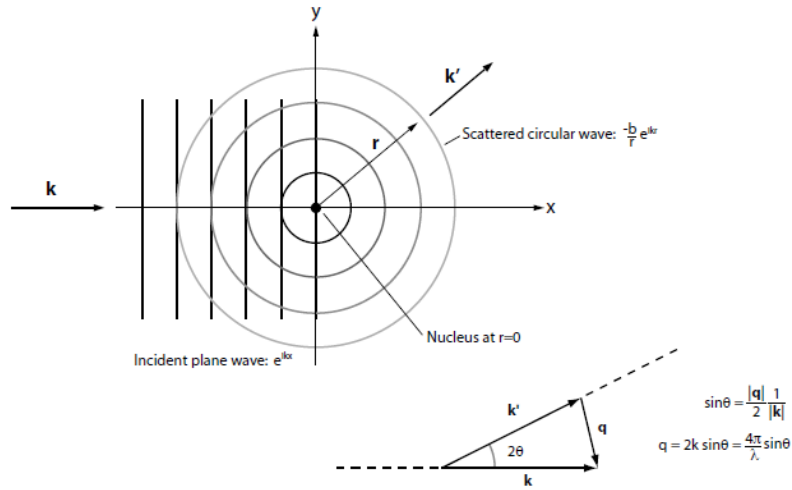


Figura 3.2: Diffusione elastica di un neutrone da parte di un nucleo in posizione fissata.

come un punto, essendo la lunghezza d'onda del neutrone molto maggiore delle dimensioni del nucleo - sarà invece sferica, con funzione d'onda

$$\Psi_s = -\frac{b}{r} \exp(ikr), \quad (3.2)$$

dove, avendo assunto che lo *scattering* sia elastico, abbiamo posto $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$. b è la lunghezza di *scattering* (come nel caso della diffusione della luce) nucleare propria del tipo di nucleo. Il segno meno è arbitrario, ed è usato in modo che, a un valore positivo di b , corrisponda un potenziale di interazione repulsivo. La lunghezza di *scattering* è un numero complesso, ma la componente immaginaria diventa importante solo per nuclei che hanno un elevato coefficiente d'assorbimento (come, ad esempio, quelli del boro e del cadmio), quindi si può trattare come una quantità reale per la maggior parte dei nuclei.

Se, invece della diffusione da parte di un singolo nucleo, consideriamo quella da parte di un insieme di nuclei, mantenendo l'ipotesi di *scattering* elastico, l'onda diffusa è data da una sovrapposizione di onde sferiche:

$$\Psi_s = - \sum_i \left(\frac{b_i}{r} \right) \exp(ikr) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}), \quad (3.3)$$

dove $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

3.2.2 Sezione d'urto di diffusione

La sezione d'urto di diffusione è una misura dell'intensità con la quale i neutroni vengono diffusi dal campione.

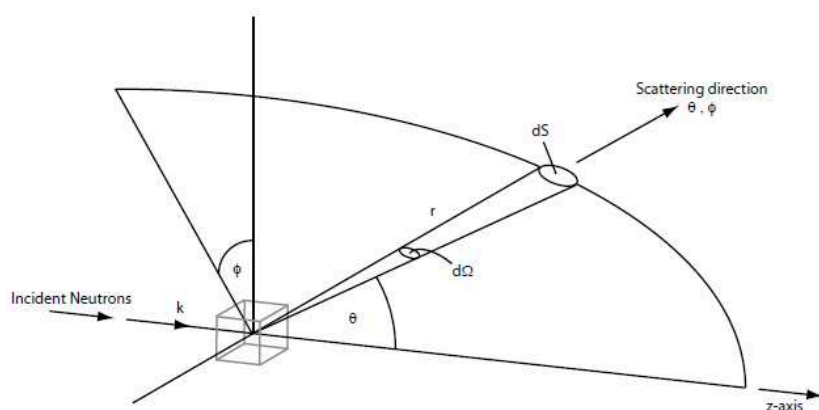


Figura 3.3: La geometria di un esperimento di *scattering*.

Immaginiamo che un fascio di neutroni di una data energia E incida su un insieme generico di atomi (fig. 3.3). Se assumiamo che lo *scattering* sia elastico, possiamo posizionare un rivelatore che, semplicemente, conti tutti i neutroni diffusi nell'angolo solido $d\Omega$ nella direzione θ, ϕ . La *sezione d'urto differenziale* si definisce come

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{numero di neutroni diffusi al secondo in } d\Omega \text{ in direzione } \theta, \phi}{\Phi d\Omega}, \quad (3.4)$$

dove Φ è il flusso incidente, ovvero il numero di neutroni incidenti per unità di area al secondo. La *sezione d'urto totale di diffusione* è definita come

$$\sigma_s = \frac{\text{numero totale di neutroni diffusi al secondo}}{\Phi}, \quad (3.5)$$

ed è data da un'integrazione sull'angolo solido della sezione d'urto differenziale:

$$\sigma_s = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (3.6)$$

La sezione d'urto è la quantità misurata direttamente in un esperimento di diffusione, e il problema fondamentale è derivare espressioni teoriche che la descrivano, per i diversi sistemi studiati, in termini di proprietà microscopiche, che sono quelle su cui si vogliono trarre informazioni.

Espressioni per la sezione d'urto e pseudopotenziale di Fermi

Calcoliamo la sezione d'urto differenziale $d\sigma/d\Omega$ per la diffusione da un singolo nucleo fermo. Se v è la velocità dei neutroni, il numero di neutroni diffusi che passa attraverso l'area dS al secondo è dato da

$$v dS |\psi_s|^2 = v dS \frac{|b|^2}{r^2} = v |b|^2 d\Omega; \quad (3.7)$$

poiché il flusso di neutroni incidente è

$$\Phi = v |\psi_i|^2 = v, \quad (3.8)$$

l'equazione 3.4 diventa

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{v |b|^2 d\Omega}{\Phi d\Omega} = |b|^2. \quad (3.9)$$

Integrando su tutto lo spazio (4π steradiani), si ottiene infine

$$\sigma_{tot} = 4\pi |b|^2 = \pi(2|b|)^2. \quad (3.10)$$

In generale, per valutare un'espressione per la sezione d'urto in termini di quantità microscopiche del sistema, si ricorre alla regola d'oro di Fermi, risultato fondamentale della meccanica quantistica nell'ambito della teoria delle perturbazioni al primo ordine. Considerando un neutrone di vettore

d'onda \mathbf{k} incidente su un campione che si trova in uno stato caratterizzato da un numero quantico l , il neutrone interagirà con il sistema attraverso un potenziale V , e sarà diffuso in modo tale che il suo vettore d'onda finale sia \mathbf{k}' , mentre lo stato finale del campione sarà l' . Secondo la regola d'oro, la sezione d'urto differenziale dell'interazione si può esprimere come

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{l \rightarrow l'} = \frac{k}{k'} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 [P_{kl \rightarrow k'l'}(V)]^2, \quad (3.11)$$

dove $P_{kl \rightarrow k'l'}(V)$ rappresenta la probabilità che avvenga la transizione dagli stati iniziali kl agli stati finali $k'l'$ e $V(\mathbf{r})$ è il potenziale d'interazione che agisce tra il nucleo e il neutrone separati da una distanza \mathbf{r} . Il potenziale di interazione tra il neutrone e il nucleo è a raggio molto piccolo e decade rapidamente a zero già a una distanza dell'ordine di 10^{-15} m, quindi è un'interazione locale che non si estende oltre le dimensioni stesse del nucleo. Come già accennato, poiché questa distanza è molto minore della lunghezza d'onda dei neutroni, che per i neutroni termici è dell'ordine di 10^{-10} m, si può considerare che i neutroni vedano il nucleo puntiforme. Poiché è molto difficile ricavare teoricamente l'espressione del potenziale, si procede euristicamente: si sceglie un modello per $V(\mathbf{r})$ che riproduca le caratteristiche osservate dello *scattering*. L'unica forma analitica di $V(\mathbf{r})$ capace di soddisfare queste condizioni è data dallo pseudopotenziale di Fermi:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\delta(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

dove \mathbf{r} è la differenza tra posizione del neutrone e posizione del nucleo, e $\delta(\mathbf{r})$ assicura che l'interazione sia puntuale. Considerando un campione costituito da N atomi uguali, se il nucleo j nella posizione j ha lunghezza di *scattering* b_j , si ha

$$V_j(\mathbf{r}_j) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r}_j). \quad (3.13)$$

Per un insieme di nuclei il potenziale sarà dalla sommatoria dei singoli $V_j(\mathbf{r}_j)$. Utilizzando la regola d'oro e lo pseudopotenziale di Fermi, e nell'ipotesi di approssimazione statica, l'espressione per la sezione d'urto differenziale di

scattering per N centri diffusori con funzione d'onda data dall'equazione 3.3 risulta:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)(\mathbf{Q}) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^N b_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j=1}^N \overline{b_j b_i^*} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ji}) \right\rangle, \quad (3.14)$$

dove $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ fornisce la posizione relativa dei centri diffusori j e i , mentre $\langle \rangle$ e la barra orizzontale rappresentano, rispettivamente, una media termica sulle posizioni occupate dagli atomi durante l'esperimento e una media sulla distribuzione degli isotopi, sulle orientazioni degli spin nucleari, sui valori di b_j così come sono distribuiti nel campione. Nell'equazione 3.14 le due medie sono state scambiate supponendo che siano indipendenti tra loro, ovvero che non ci sia correlazione né tra lo spin nucleare e il sito né tra la massa isotopica e il sito.

Nonostante la teoria delle perturbazioni, per definizione, possa essere usata nel caso l'interazione sonda-campione sia debole (risposta lineare) i risultati che si ottengono usandola per l'interazione neutroni-materia, dove l'interazione è invece "forte", sono corretti e riscontrabili sperimentalmente, poiché il sistema nel suo insieme risulta poco perturbato.

3.2.3 Sezioni d'urto coerente e incoerente

La sezione d'urto differenziale totale 3.14 si può scrivere come una somma di due componenti, una parte *coerente* e una *incoerente*:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{incoh}, \quad (3.15)$$

dove

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = |\overline{b}|^2 \left| \sum_{l=1}^N \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_l) \right|^2 \quad (3.16)$$

e

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{incoh} = N \left[\overline{|b|^2} - |\overline{b}|^2 \right] = N \overline{|b - \overline{b}|^2}. \quad (3.17)$$

Lo *scattering* coerente è il prodotto dell'interferenza tra le onde diffuse dai diversi nuclei, e fornisce informazioni sulla struttura del campione; racchiude informazioni sulla correlazione a coppie tra i vari atomi, sulle distanze interatomiche intramolecolari o intermolecolari. Lo *scattering* incoerente è invece proporzionale alla deviazione quadratica media dei b_j , ovvero è legato a quanto un singolo b_j si differenzia dal valor medio, al moto di singola particella, ed è indipendente da \mathbf{Q} , quindi isotropo. Se tutti gli atomi fossero immobili, si avrebbe solo interferenza costruttiva o distruttiva, la parte coerente; la parte incoerente è dovuta al fatto che, in realtà, il sistema non è perfettamente congelato, per cui rimane un contributo dovuto alla dinamica, alla diffusione: è data dall'interferenza di un'onda di neutroni con se stessa in due momenti diversi, a causa del movimento dell'atomo diffusore.

3.2.4 Diffrazione di neutroni in sistemi fluidi

In un solido cristallino, per avere *scattering* coerente è necessario che sia soddisfatta la condizione di Bragg:

$$2d \sin(\theta/2) = \lambda, \quad (3.18)$$

dove θ è l'angolo tra vettore d'onda iniziale e finale del neutrone, λ è la sua lunghezza d'onda, d è la distanza tra i piani reticolari. Poiché nel caso di *scattering* elastico la relazione che lega λ e vettore d'onda scambiato del neutrone \mathbf{Q} è $\lambda = 4\pi \sin(\theta/2)/|\mathbf{Q}|$, si ottiene che $|\mathbf{Q}| = 2\pi/d$ è la condizione per avere interferenza costruttiva tra le onde di neutroni diffusi da diversi punti del campione posti a distanza d .

La struttura del fluido si caratterizza attraverso la funzione di distribuzione radiale di coppia $g(r)$, che definisce una lunghezza di correlazione, ovvero la distanza tra una particella e le altre. $g(r)$ è la trasformata di Fourier di una quantità che si misura direttamente attraverso la sezione d'urto coerente, il fattore di struttura statico $S(\mathbf{Q})$:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (3.19)$$

La sezione d'urto differenziale per atomo di un sistema monoatomico si può scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \right] &= \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \right]_{coh} + \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \right]_{incoh} = \\ &= \bar{b}^2 S(\mathbf{Q}) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) = b_c^2 S(\mathbf{Q}) + b_i^2, \end{aligned} \quad (3.20)$$

dove $b_c = \bar{b}$ è definita come “lunghezza di diffusione coerente”, mentre $b_i^2 = (\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$ definisce la “lunghezza di diffusione incoerente” b_i del campione, che rappresentano rispettivamente, come visto prima, la media e la deviazione standard della distribuzione delle lunghezze di diffusione nel campione. Per sistemi fluidi, dove la struttura media è isotropa, solo i moduli dei vettori $r = |\mathbf{r}|$ e $Q = |\mathbf{Q}|$ sono rilevanti. Mediando sulle orientazioni relative di \mathbf{Q} , se le particelle sono orientate in modo casuale, il fattore di struttura si può scrivere usando funzioni sferiche di Bessel di ordine zero:

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N \frac{\sin(Qr_{ij})}{(Qr_{ij})} \right\rangle. \quad (3.21)$$

I valori limite di $S(Q)$ per un fluido monoatomico sono:

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} S(Q) = 1$$

e

$$\lim_{Q \rightarrow 0} S(Q) = \rho \chi_T k_B T,$$

dove χ_T è la compressibilità isoterma, che si può quindi ricavare. Per i liquidi χ_T è molto bassa, cosa legata al fatto che la correlazione delle fluttuazioni di densità a grandi distanze ($Q \rightarrow 0$) è piccola per un liquido, se si esclude il punto critico.

$S(Q)$ è legata alla funzione $g(r)$ di due atomi o centri diffusori attraverso una trasformazione di Fourier, che permette di passare dallo spazio reciproco Q allo spazio diretto r , in questo modo:

$$\begin{cases} S(Q) - 1 = 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \\ g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ, \end{cases}$$

dove ρ è la densità numerica degli N centri diffusori del sistema. $g(r)$ è legata alle fluttuazioni di densità di materia che producono $S(Q)$ (altrimenti $g(r) = 1$) ed è proporzionale alla probabilità che, dato un atomo nell'origine, se ne trovi un altro in r .

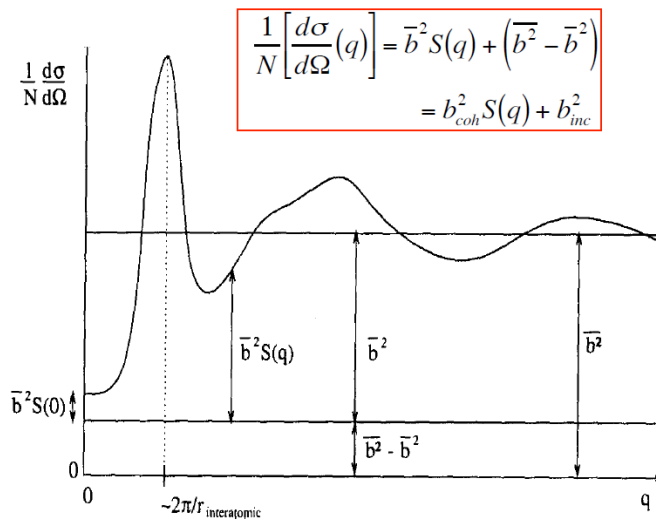


Figura 3.4: Andamento della sezione d'urto differenziale atomica per un liquido.

$g(r)$ è legata al numero medio di particelle contenute nel guscio sferico di raggio r e spessore dr intorno alla particella di riferimento secondo questa equazione:

$$\langle n(r) \rangle = \rho g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3.22)$$

per cui il numero medio di vicini entro una distanza R (numero di coordinazione) è

$$\langle n(R) \rangle = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr, \quad (3.23)$$

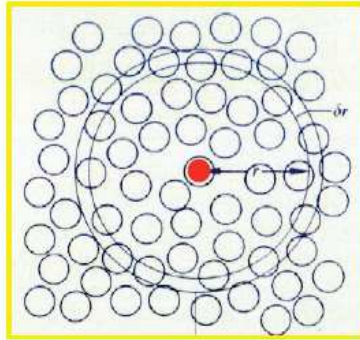


Figura 3.5: Struttura locale di un liquido.

Nel caso di un liquido, che è un sistema disordinato ma con una correlazione a corto raggio tra le particelle, $g(r)$ ha un andamento *smooth* con oscillazioni che si smorzano a grandi distanze, come mostrato in figura 3.6.

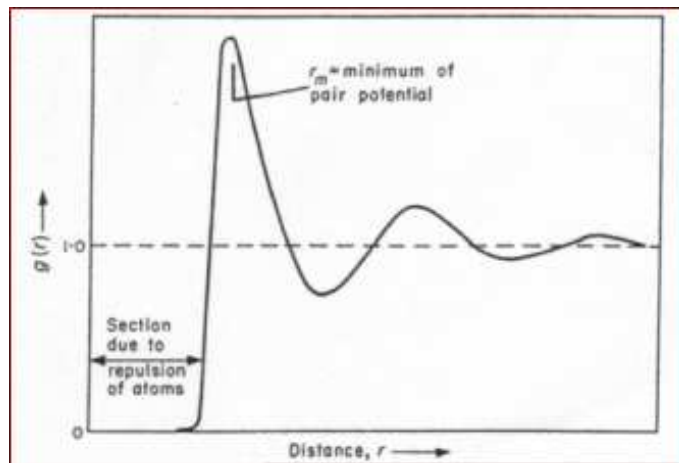


Figura 3.6: Andamento tipico di una $g(r)$.

Il primo picco corrisponde alla distanza media tra gli atomi primi vicini e

definisce la prima *shell* di coordinazione rispetto ad una particella di riferimento posta nell'origine.

Nota la $g(r)$, si possono calcolare le grandezze termodinamiche di interesse e le equazioni di stato del liquido; infatti $\ln g(r)$ è legato direttamente al potenziale che descrive l'interazione tra le particelle.

Sistemi poliatomici

L'espressione 3.21 trovata per $d\sigma/d\Omega$ per un sistema monoatomico si può generalizzare al caso di sistemi poliatomici, con n specie chimiche:

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \right] = F(Q) + \sum_{\alpha}^N c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2, \quad (3.24)$$

dove c_{α} è la concentrazione della specie chimica α . Il secondo termine dell'equazione $\sum_{\alpha}^N c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2$ equivale a \bar{b}^2 , e $\bar{b}_{\alpha}^2 = b_{coh,\alpha}^2 + b_{incoh,\alpha}^2$. Se si sceglie la convenzione di Faber e Ziman (1965), $F(Q)$ definisce i fattori di struttura parziali di coppia $S_{\alpha\beta}(Q)$:

$$F(Q) = \sum_{\alpha,\beta}^n c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} [S_{\alpha\beta}(Q) - 1], \quad (3.25)$$

dove ogni $S_{\alpha\beta}(Q)$ dipende solo dalla distribuzione di atomi α intorno ad atomi β (o viceversa) e si ha $S_{\alpha\beta}(Q) \equiv \sum_{\alpha,\beta} < \exp \{ i\mathbf{Q} \cdot [\mathbf{r}_{\alpha}(0) - \mathbf{r}_{\beta}(0)] \} >$. Il fattore di struttura totale è dato da una combinazione lineare dei fattori di struttura parziali, pesati con le concentrazioni e le lunghezze di *scattering* dei nuclei:

$$S(Q) = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q).$$

E' importante estrarre questi singoli contributi piuttosto che la loro combinazione lineare, per poter interpretare i dati. In modo analogo al caso dei sistemi monoatomici, i fattori di struttura parziali per un sistema isotropo si possono definire come:

$$S_{\alpha\beta}(Q) = S_{\beta\alpha}(Q) = 1 + \frac{1}{c_\alpha c_\beta N} \left\langle \sum_{i,j \neq i}^{N_\alpha, N_\beta} \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}} \right\rangle, \quad (3.26)$$

dove $N_\alpha = c_\alpha N$ è il numero di atomi di tipo α , mentre i e j si riferiscono ai siti degli atomi α e β , rispettivamente. Applicando la trasformazione di Fourier otteniamo:

$$\begin{cases} S_{\alpha\beta}(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^\infty r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \\ g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho} \int_0^\infty Q [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \sin(Qr) dQ, \end{cases}$$

con $\lim_{Q \rightarrow \infty} S_{\alpha\beta}(Q) = 1$ per tutti gli α, β . Le funzioni di distribuzione a coppia parziali $g_{\alpha\beta}(r)$ rappresentano una misura della probabilità di trovare l'atomo β ad una distanza r da un atomo α .

3.2.5 La tecnica della sostituzione isotopica nella diffrazione di neutroni da fluidi molecolari

Il problema di ricavare i singoli fattori di struttura parziali che generano la sezione d'urto coerente dell'intero sistema può essere semplificato dall'esistenza di isotopi di uno stesso elemento con diverse lunghezze di *scattering* [110]. Il metodo del contrasto isotopico [111] consiste nell'effettuare, per lo stesso campione, una serie di esperimenti sostituendo alcuni atomi con un loro isotopo, nell'ipotesi che la struttura rimanga invariata. Si misura quindi $F(Q)$ per diversi campioni di struttura e composizione chimica identiche, ma con diverse composizioni isotopiche per una o più specie α :

$$F_i(Q) = \sum_{\alpha, \beta}^n c_\alpha c_\beta \overline{b_{\alpha i} b_{\beta i}} [S_{\alpha\beta}(Q) - 1], \quad (3.27)$$

dove $\overline{b_{\alpha i}}$ è la lunghezza di diffusione media degli atomi α nel campione i . E' utile esprimere l'equazione 3.27 in forma matriciale; per un sistema binario con due specie x e y , per esempio, l'equazione diventa:

$$\begin{pmatrix} F_1(Q) \\ F_2(Q) \\ F_3(Q) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_x^2 \overline{b_{x1}^2} & c_y^2 \overline{b_{y1}^2} & 2c_x c_y \overline{b_{x1} b_{y1}} \\ c_x^2 \overline{b_{x2}^2} & c_y^2 \overline{b_{y2}^2} & 2c_x c_y \overline{b_{x2} b_{y2}} \\ c_x^2 \overline{b_{x3}^2} & c_y^2 \overline{b_{y3}^2} & 2c_x c_y \overline{b_{x3} b_{y3}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{xx}(Q) - 1 \\ S_{yy}(Q) - 1 \\ S_{xy}(Q) - 1 \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

che si può scrivere in modo più compatto come

$$[F(Q)] = [A] [S(Q) - 1]. \quad (3.29)$$

Invertendo il sistema si ottengono i fattori di struttura parziali $S_{\alpha\beta}(Q)$:

$$[S(Q) - 1] = [A]^{-1} [F(Q)]. \quad (3.30)$$

Il determinante $|A|$ dipende dal contrasto delle lunghezze di diffusione degli $F_i(Q)$. L'ipotesi alla base di questo espediente è che la sostituzione isotopica non alteri la struttura del campione, e che quindi i fattori di struttura parziali relativi agli atomi sostituiti rimangano invariati (per esempio, per l'acqua, $S_{HH} = S_{DD}$ e $S_{OH} = S_{OD}$). Per un campione con n specie chimiche si avranno $m = n(n+1)/2$ fattori di struttura parziali indipendenti, quindi bisognerebbe misurare m campioni di diversa composizione isotopica per avere una completa determinazione degli $S_{\alpha\beta}(Q)$. Poche volte, purtroppo, questo è possibile; un esempio è quello del campione acqua. Le molecole contenenti idrogeno sono, in generale, il caso più favorevole per l'applicazione del metodo della sostituzione isotopica, poiché la lunghezza di *scattering* coerente dell'idrogeno H e del suo isotopo D hanno segno opposto: $b_H = -3.74$ fm e $b_D = +6.67$ fm. Quindi per l'acqua è possibile misurare la $S(Q)$ di tre campioni: H_2O , D_2O e una miscela dei due, HDO . In figura 3.7 sono riportate le sezioni d'urto differenziali dei tre campioni e i tre fattori di struttura parziali estratti [112] S_{OH} , S_{OO} e S_{HH} . In questo caso tre misure sono sufficienti a risolvere il sistema: da tre misure si ricavano tre fattori di struttura parziali.

Ma, anche quando il sistema di equazioni 3.29 è sottodeterminato, il metodo della sostituzione isotopica rimane comunque utile in vista dell'uso di una

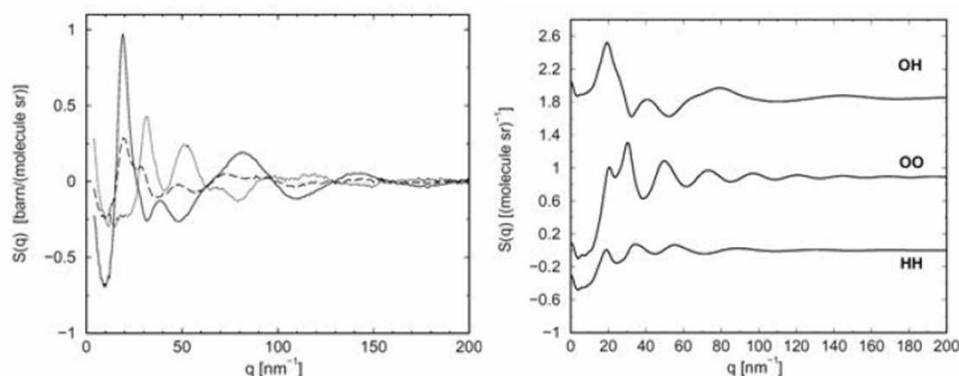


Figura 3.7: Pannello a sinistra: $S(Q)$ di acqua pesante (linea continua), acqua leggera (linea a puntini) e della miscela equimolare delle due (linea tratteggiata) sottoraffreddate. Pannello a destra: i fattori di struttura parziali (shiftati in modo arbitrario) estratti dalle funzioni di *scattering* totali a sinistra [112].

simulazione EPSR, di cui parleremo nel paragrafo a seguire, che contribuisca a colmare le informazioni mancanti e quindi attribuire ai picchi della $S(Q)$ misurata un significato fisico più quantitativo.

3.2.6 Simulazioni EPSR (*Empirical Potential Structure Refinement*)

Il metodo delle simulazioni EPSR [113], sviluppato nel 1996, si utilizza per ricavare i fattori di struttura parziali per un sistema di tipo 3.29 sottodeterminato, ovvero per il quale si abbiano più incognite (i fattori di struttura parziali) che equazioni (numero di misure effettuate). Le simulazioni EPSR sono simulazioni Monte Carlo che hanno un valore aggiunto: quello di avere come vincolo la coerenza con i risultati sperimentali di diffrazione di neutroni. Durante una simulazione EPSR si effettuano quattro tipi di mosse, scelta a caso una particella: la traslazione di una molecola, la rotazione di una molecola, la rotazione di gruppi atomici all'interno di una molecola e movimenti di singoli atomi all'interno di una molecola. Ogni mossa consiste, nel caso della traslazione, di una piccola variazione casuale delle coordinate

(x, y, z) dell'atomo o della molecola, o, nel caso di una rotazione, della variazione di un certo numero casuale di gradi intorno a un asse scelto casualmente. L'accettazione di una mossa si basa sulla condizione Metropolis: se il cambiamento nell'energia potenziale del sistema in seguito al movimento, $\Delta U = U_{after} - U_{before}$, è minore di zero, la mossa è sempre accettata, mentre se è maggiore di zero viene comunque accettata, ma con un peso dato da $\exp(-\Delta U/k_B T)$.

L'energia potenziale EPSR è data dalla somma di due contributi, un potenziale di riferimento U_{Ref} di partenza e un "potenziale empirico" U_{Ep} :

$$U(r) = U_{Ref}(r) + U_{Ep}(r). \quad (3.31)$$

Il punto di partenza della simulazione è la costruzione di un insieme di molecole le cui caratteristiche, insite in $U_{Ref}(r)$, riproducano quelle del sistema sperimentale. In primo luogo, il sistema sarà caratterizzato da una distanza media intramolecolare $d_{\alpha\beta}$ tra gli atomi α e β di una stessa molecola. Si definisce poi una funzione larghezza $w_{\alpha\beta}$, tale che $w_{\alpha\beta}^2 = d_{\alpha\beta}/\sqrt{\mu_{\alpha\beta}}$, dove $\mu_{\alpha\beta} = M_\alpha M_\beta / (M_\alpha + M_\beta)$ è la massa ridotta della coppia di atomi α e β . Si assume inoltre che le interazioni intramolecolari siano descrivibili tramite un potenziale armonico:

$$U_{intra} = C \sum_i \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{(r_{\alpha_i \beta_i} - d_{\alpha\beta})^2}{2w_{\alpha\beta}^2}, \quad (3.32)$$

dove $r_{\alpha_i \beta_i}$ è la distanza tra gli atomi α, β nella molecola i e C è una costante determinata confrontando i fattori di struttura simulati con quelli sperimentali per grandi valori di Q . La parte intermolecolare del potenziale di riferimento è dato da un contributo Lennard-Jones 12-6 e da un contributo elettrostatico coulombiano:

$$U_{inter} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{\alpha, \beta} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha_i \beta_j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha_i \beta_j}} \right)^6 \right] + \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha_i \beta_j}}. \quad (3.33)$$

$\epsilon_{\alpha\beta}$ è la profondità della buca di potenziale e $\sigma_{\alpha\beta}$ la distanza di minimo

avvicinamento fra l'atomo α e l'atomo β , stimate secondo le regole di combinazione di Lorentz-Berthelot: $\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_\alpha\epsilon_\beta)^{1/2}$ e $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2$.

Una volta raggiunto l'equilibrio del sistema, effettuando simulazioni Monte Carlo con il solo potenziale di riferimento, quest'ultimo viene raffinato attraverso l'aggiunta del potenziale empirico, che non assume alcuna forma standard, ma viene determinato in modo iterativo dal confronto tra i fattori di struttura parziali simulati e quelli sperimentali, e viene usato per guidare i movimenti atomici e molecolari in modo che diano la rappresentazione più vicina alla realtà basata sui dati di diffrazione.

Il principio fondamentale su cui si basa la costruzione di tale potenziale empirico è che esso rappresenti soltanto le differenze fisiche tra i dati di diffrazione e quelli della simulazione, senza, almeno idealmente, introdurre le oscillazioni spurie associate a rumore statistico, errori sistematici o effetti di troncamento tipici dei dati, la cui presenza si potrebbe ripercuotere sulla forma delle $g(r)$ calcolate. L'attendibilità del modello prodotto dall'EPSR e delle funzioni di correlazione prodotte viene verificata proprio confrontando i fattori di struttura parziali sperimentali e quelli simulati.

In generale, per sistemi con una densità qualunque,

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp(-\beta\psi_{\alpha\beta}(r)), \quad (3.34)$$

dove $\psi_{\alpha\beta}(r)$ è un potenziale di forza media. Le correzioni empiriche al potenziale sono proprio guidate dal potenziale di forza media [113], e calcolate iterativamente secondo

$$U_{\alpha\beta}^{new}(r) = U_{\alpha\beta}^{old}(r) + (\psi_{\alpha\beta}^d(r) - \psi_{\alpha\beta}^s(r)) = U_{\alpha\beta}^{old}(r) + k_b T \ln \left[\frac{g_{\alpha\beta}^s(r)}{g_{\alpha\beta}^d(r)} \right],$$

dove $g_{\alpha\beta}^d(r)$ è calcolata come semplice trasformata di Fourier dei dati sperimentali e la $g_{\alpha\beta}^s(r)$ è la funzione simulata, al primo passo dell'iterazione, mediante il solo potenziale di riferimento. Il nuovo potenziale $U_{\alpha\beta}^{new}(r)$ calcolato a ogni step sarà usato come $U_{\alpha\beta}^{old}(r)$ nel passo successivo dell'algoritmo, per ricavare la nuova $g_{\alpha\beta}^s(r)$, e così via, iterando il ciclo fino a quando non si trova un accordo tra i fattori di struttura parziali simulati e sperimentali:

$$U_{\alpha\beta}^s(r) = U_{\alpha\beta}^{new}(r) \sim U_{\alpha\beta}^{old}(r). \quad (3.35)$$

A questo punto si può procedere a registrare le configurazioni molecolari che riproducono il sistema, in modo da ricavare informazioni strutturali medie con una buona statistica. In figura 3.8 è rappresentato il metodo EPSR in modo schematico.

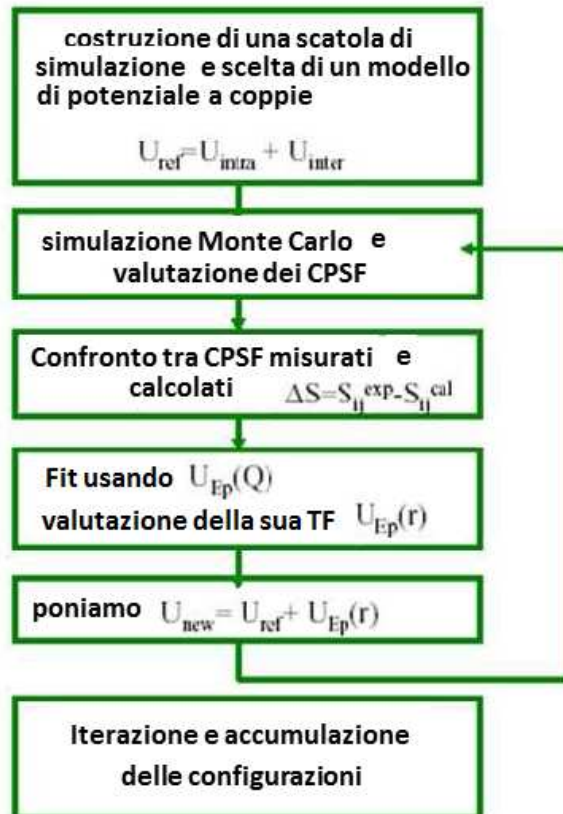


Figura 3.8: Schema di una simulazione EPSR.

La correzione empirica ottenuta non è unica e dipende dal potenziale di riferimento: partendo da potenziali di riferimento diversi, l'EPSR introduce perturbazioni differenti per arrivare alla stessa informazione strutturale en-

tro l'indeterminazione statistica, avendo la simulazione il vincolo dei dati sperimentali. Durante la simulazione si impongono inoltre vincoli sulla distanza di minimo avvicinamento tra gli atomi e sulla densità del sistema.

Le correzioni a lungo raggio del potenziale non vengono effettuate perché non si conosce il potenziale empirico per distanze maggiori della metà del lato più piccolo della scatola di simulazione.

Nel capitolo di discussione dei dati sperimentali sarà spiegato nel dettaglio come si sia applicato l'EPSR alle sospensioni di laponite e acqua indagate tramite diffusione di neutroni.

3.2.7 *Small Angle Neutron Scattering (SANS)*

La discussione, finora, è stata focalizzata sulla struttura del campione su scala atomica, ma ci sono molti sistemi per i quali le scale di lunghezza in gioco sono molto maggiori, ed è allora più conveniente pensare in termini di proprietà mesoscopiche del materiale. La base di partenza teorica del SANS è comune rispetto alla diffrazione: come in ogni esperimento di *scattering* elastico, dalla misura nello spazio Q si ricavano informazioni nello spazio diretto, dove - guardando la legge di Bragg e l'espressione per il momento scambiato nel caso di *scattering* elastico - le distanze osservate sono inversamente proporzionali a Q . Di qui la separazione tra diffrazione e SANS: se nel primo caso, sviluppando l'espressione iniziale per la sezione d'urto, si ricavano il fattore di struttura statico $S(Q)$ e la funzione di correlazione a coppie $g(r)$ su distanze dell'ordine dell'Å, nel caso SANS (angoli piccoli, quindi valori di Q piccoli) le scale di lunghezza indagate ($d \sim 2\pi/Q$) sono talmente grandi - da ~ 1 a ~ 300 nm - che l'identità dei singoli atomi si perde, e l'espressione di partenza per la sezione d'urto differenziale si sviluppa sostituendo la sommatoria sui singoli atomi con un integrale della cosiddetta densità di *scattering*. Ne derivano informazioni di tipo diverso, su forma, dimensioni e tipo di aggregazione delle particelle.

La *densità di lunghezza di scattering* si definisce in questo modo:

$$\rho(\mathbf{r}) = b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.36)$$

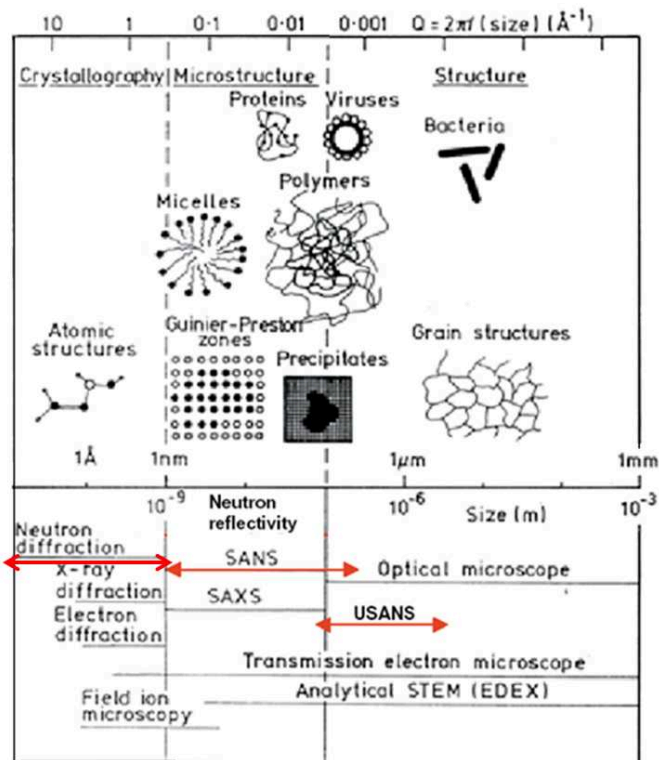


Figura 3.9: Scale di lunghezza e di momento scambiato e sistemi studiabili per diverse tecniche, tra cui SANS e diffrazione di neutroni.

oppure

$$\rho = \frac{\sum_i^N b_i}{V}, \quad (3.37)$$

dove b_i è la lunghezza di *scattering* dell'atomo i e V è il volume contenente N atomi.

Vediamo perché si possono sostituire le proprietà atomiche con proprietà mesoscopiche o macroscopiche [114]. Consideriamo, ad esempio, il caso dell'acqua. Se si calcola la densità di lunghezza di *scattering* come funzione della distanza da un dato atomo di ossigeno (fig. 3.10) si può vedere come, oltre un certo raggio r^* , essa diventi costante a valori di Q abbastanza pic-

coli, e così, al di sotto di $Q = 1/r^*$, i dettagli della struttura atomica si perdono e quella della densità di lunghezza di *scattering* diventa una buona descrizione.

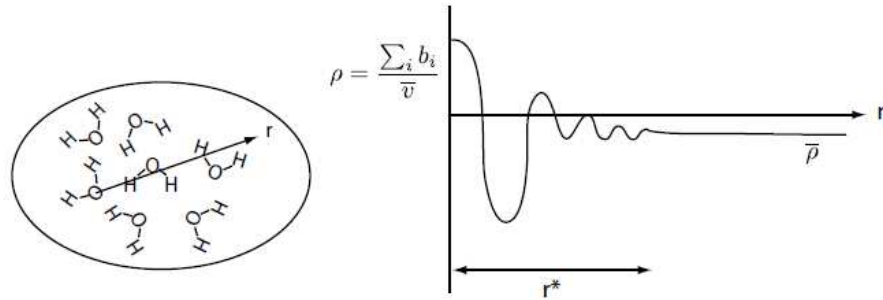


Figura 3.10: Densità di lunghezza di *scattering* dell'acqua in funzione della distanza da un dato atomo di ossigeno.

In questo modo possiamo sostituire la sommatoria in 3.16 (consideriamo solo la parte coerente, quella che ci interessa, e omettiamo le medie, per semplicità)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_i^N b_i \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (3.38)$$

con l'integrale della distribuzione della densità di lunghezza di *scattering* nell'intero campione, normalizzando al volume del campione:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{N}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2, \quad (3.39)$$

dove $d\Sigma/d\Omega$ è la sezione d'urto macroscopica. Questo risultato è noto come 'equazione di Rayleigh-Gans' e mostra che la diffusione a piccolo angolo derivi dalla presenza di disomogeneità nella distribuzione delle densità di lunghezza di *scattering* $\rho(\mathbf{r})$. Il termine integrale è la trasformata di Fourier di quest'ultima, e la sezione d'urto differenziale è proporzionale al quadrato della sua ampiezza. Questo significa che l'informazione di fase viene persa, e non è quindi possibile ottenere la distribuzione della densità di lunghezza di

scattering dalla sezione d'urto macroscopica attraverso una trasformazione inversa.

Nel caso di sistemi in cui sono singole unità che contribuiscono allo *scattering*, possiamo pensare alla distribuzione spaziale di queste unità in modo che

$$\left| \int_V f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \rightarrow \sum_i^N \sum_j^N f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (3.40)$$

Nei polimeri le unità potrebbero essere, ad esempio, i monomeri nella catena, nelle proteine subunità di polipeptidi e in un sistema di particelle le singole particelle.

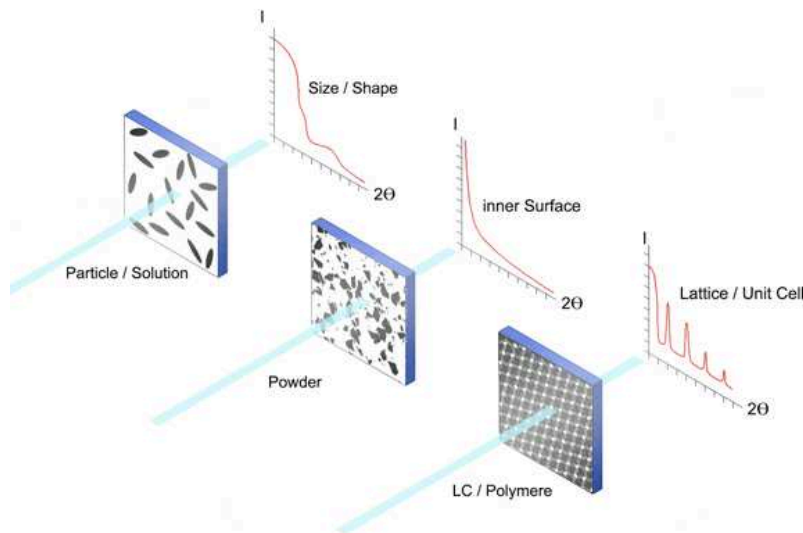


Figura 3.11: Alcune figure di interferenza tipiche del SANS.

Sistema a due fasi

Immaginiamo un generico sistema a due fasi, come mostrato in figura 3.12, costituito da due fasi incompressibili con due diverse densità di lunghezza

di *scattering*, come ad esempio, nella realtà, un campione di particelle in soluzione in un mezzo omogeneo.

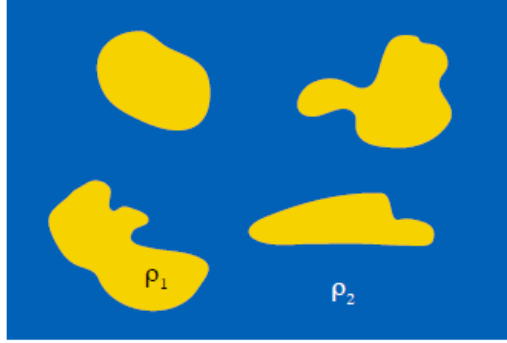


Figura 3.12: Sistema contenente due fasi con densità di lunghezza di *scattering* ρ_1 e ρ_2 .

Il volume V sarà dato da

$$V = V_1 + V_2 \quad (3.41)$$

e

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho_1 & \text{in } V_1 \\ \rho_2 & \text{in } V_2. \end{cases}$$

Partendo dall'equazione di Rayleigh-Gans (eq. 3.39) e dividendo il volume totale in due sotto-volumi si ha

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \left| \int_{V_1} \rho_1 \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 + \int_{V_2} \rho_2 \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}_2 \right|^2 \quad (3.42)$$

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \left| \int_{V_1} \rho_1 \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 + \rho_2 \left\{ \int_V \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{V_1} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \right\} \right|^2. \quad (3.43)$$

Così, a valori di \mathbf{Q} diversi da zero, si può scrivere

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} (\rho_1 - \rho_2)^2 \left| \int_{V_1} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \right|^2, \quad (3.44)$$

dove la differenza nelle densità di lunghezza di *scattering* comprende sia proprietà del materiale (densità, composizione) che proprietà della radiazione (le lunghezze di *scattering*), mentre il termine integrale descrive l'arrangiamento spaziale del materiale studiato.

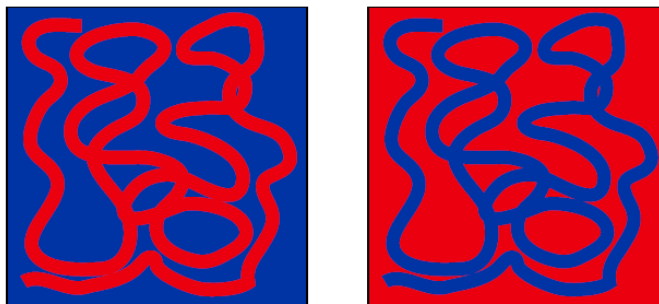


Figura 3.13: Due sistemi in cui la struttura è la stessa ma le densità di lunghezza di *scattering* sono invertite.

L'equazione 3.44 porta al 'principio di Babinet', per cui due campioni con la medesima struttura, ma per i quali le due fasi hanno densità di *scattering* invertita (fig. 3.13), producono lo stesso *scattering* coerente (il termine incoerente potrebbe invece differire). Questo è un risultato della perdita di informazione di fase a cui si è accennato prima: non c'è modo di determinare se ρ_1 sia maggiore di ρ_2 o viceversa. Così diventa importante, nel progettare esperimenti di *scattering* a piccolo angolo, considerare, eventualmente, l'uso della 'variazione di contrasto' - di solito sostituendo l'idrogeno con il deuterio - per essere in grado di risolvere la struttura.

Analisi dati SANS

Per analizzare i dati SANS si sviluppa di solito l'espressione integrale per la sezione d'urto avvalendosi, a seconda del *range* di Q indagato, di approssimazioni diverse che permettono di concentrarsi, di volta in volta, su aspetti fisici diversi (per esempio, l'approssimazione di Guinier, o l'indagine del fattore di forma $P(Q)$ per diffusori di forma e dimensione incognite). In generale, a valori di Q molto bassi si ottengono informazioni sulla forma di

particelle, se sono dell'ordine dei nm, mentre a valori di Q più alti si ricavano informazioni su aggregati di particelle. Per il *range* di bassi Q a cui si può accedere tramite NIMROD si può considerare che [115]:

$$I(Q) \sim A Q^{-D} + B. \quad (3.45)$$

L'intensità di neutroni diffusi è proporzionale a una potenza negativa di Q . L'esponente D , detto "esponente di Porod", è legato alla dimensionalità frattale del sistema - che sia di una singola particella o caratteristica di un aggregato di particelle - e si può ricavare, come si vede dall'equazione 3.45, dalla pendenza della retta che si ottiene graficando (Q) in funzione di $\log Q$ (plot di Porod). Ad esempio, considerando la dimensionalità di particelle isolate, si ricava che $D = 1$ nel caso di un bastoncino, $D = 2$ per un disco, mentre $D = 4$ per la sfera. Considerando invece la dimensionalità di un aggregato di particelle, $D = 1$ sta a indicare una disposizione a catena, $D < 1$ caratterizza particelle poco interagenti, mentre $D > 1$ indica particelle che formano aggregati sferici o comunque non unidimensionali. Un valore di D fra 3 e 4 caratterizza superfici ruvide di dimensione frattale F con $D = 6 - F$. L'interpretazione di D richiede sempre di considerare il *range* di Q che si sta considerando. Ad esempio, per una catena polimerica, si trova $D = 2$ - corrispondente ai ripiegamenti della catena - a bassi valori di Q , mentre si ha $D = 1$ per valori di Q più alti, che corrispondono a distanze troppo piccole per poter avere informazioni sull'intera catena, ma consentono comunque di vederne una parte minore. La regione di Porod corrisponde, in generale, a valori di Q corrispondenti a distanze più piccole degli oggetti diffusori (questo vale per il *range* di Q indagato tramite NIMROD e la dimensione dei dischetti di laponite), così che la sonda sta indagando la struttura a livello locale.

3.3 Apparato sperimentale

Le misure di diffusione di neutroni sono state effettuate presso la sorgente pulsata a spallazione ISIS, al Rutherford Appleton Laboratory, vicino Oxford.



Figura 3.14: La sorgente a spallazione ISIS, presso il Rutherford Appleton Laboratory, vicino Oxford, UK.

In una sorgente a spallazione la produzione di neutroni avviene facendo collidere protoni altamente energetici con un bersaglio di metallo pesante (la “targhetta”), come ad esempio il tantalio. I nuclei di quest’ultimo, eccitati dall’urto, ritornano nello stato fondamentale in due fasi: la *cascade*, durante la quale vengono prodotti neutroni ad alta energia, e l’evaporazione, ovvero la produzione di diverse particelle (neutrini, pioni, protoni e così via), compresi neutroni meno energetici.

Il fascio di protoni incidente sul bersaglio di metallo viene prodotto e accelerato in diversi passaggi [116]. Il primo passaggio consiste nel produrre, a partire da idrogeno gassoso, ioni H^- , che vengono estratti e introdotti in un acceleratore lineare LINAC, nel quale acquistano un’energia di circa 70 Mev. Il fascio di protoni si ottiene strappando agli ioni entrambi gli elettroni nel passaggio attraverso una sottilissima lamina di alluminio, e viene poi guidato all’interno di un sincrotrone. Estratti dal sincrotrone con un’energia di circa 800 Mev, i protoni vengono guidati sul bersaglio di metallo pesante. In seguito all’urto con il bersaglio, per ogni protone vengono prodotti circa quindici neutroni, ma ancora troppo energetici per poter essere utilizzati come sonda. Per ottenere neutroni termici, dell’energia ‘giusta’ per indagare la materia condensata, il fascio di neutroni prodotto viene rallentato,

o termalizzato, attraverso il passaggio in un moderatore. Si tratta di una sostanza contenente atomi di idrogeno, il cui urto - anelastico - con i neutroni ne riduce l'energia cinetica. Per non perdere neutroni, il materiale del moderatore è inoltre circondato da pareti di berillio, in grado di riflettere neutroni deviati rispetto alla traiettoria del fascio incidente.

Da sottolineare che una sorgente a spallazione ha un impatto ambientale minore rispetto ai tradizionali reattori nucleari. Non solo non produce scorie di uranio, ma la potenza dissipata è molto bassa (160 KW contro le decine di MW dei reattori); e il rapporto costo - prestazione è migliore (l'energia utilizzata per la produzione di un singolo neutrone è di 55 MeV, contro i 180 MeV di un reattore pulsato).

3.3.1 Tecnica della diffrazione a tempo di volo (Time Of Flight, TOF)

Da un punto di vista sperimentale, una caratteristica importante delle sorgenti a spallazione è la possibilità di sfruttare l'ampio spettro di energia dei neutroni prodotti con la tecnica del tempo di volo. Questa tecnica permette di ricavare l'energia del neutrone rivelato attraverso il suo tempo di volo (TOF, *time of flight*), ovvero il tempo che il neutrone impiega per passare dal moderatore al rivelatore. Considerando che il neutrone non è una particella relativistica e facendo l'ipotesi di *scattering* elastico e "singolo" tra neutrone e nucleo, la lunghezza d'onda del neutrone diffuso λ si può ricavare utilizzando una semplice relazione cinematica:

$$\lambda = h/(m_n v) = ht/(m_n L),$$

dove h è la costante di Planck, m_n e v sono massa e velocità del neutrone, L e t il cammino dalla sorgente al detector fissato ad un certo angolo e il tempo impiegato per percorrerlo. L è dato dalla somma di L_1 e L_2 , cammino primario e cammino secondario del neutrone - rispettivamente, dal moderatore al campione e dal campione al detector. L'unica variabile è t , il tempo di volo. Dalla conoscenza di λ e θ si ricava il vettore d'onda scambiato Q . In questo modo è possibile acquisire la risposta del campione ad un ampio

spettro di Q in un'unica misura, ricavando l'energia del neutrone uscente dal tempo di volo, attraverso banchi di detector a diversi angoli fissi. In questo modo si ha sia un risparmio nel tempo di misura che di neutroni rispetto al caso del reattore, dove l'introduzione di un monocromatore comporta la perdita del 95% del fascio e lunghezze d'onda diverse vengono rilevate una alla volta. In figura 3.15 è riportato il confronto tra lo spettro in energia prodotto da una sorgente pulsata a spallazione e da un reattore.

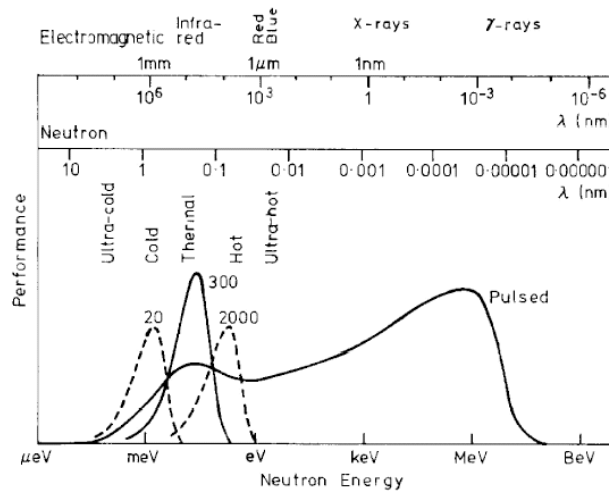


Figura 3.15: Spettro di energia di neutroni prodotti da una sorgente pulsata e da un reattore, a confronto. Il primo si estende per diversi ordini di grandezza, mentre il secondo è molto più limitato, per quanto si possa ampliare modificando la temperatura del moderatore (i neutroni tipicamente più usati sono quelli termici, che passano per un moderatore a 300 k , ma anche i neutroni “freddi” - moderatore a 20 k - e “caldi” - moderatore a 2000 k - sono accessibili).

Vediamo come la sorgente a spallazione fornisca un *range* più ampio in energia, mentre per il reattore si hanno dei picchi di energia centrati in $k_B T$, dove T è la temperatura del moderatore.

3.3.2 Il diffrattometro NIMROD

NIMROD (*Near and InterMediate Range Order Diffractometer*) è un diffrattometro a tempo di volo progettato con l'intento di ampliare il *range* di momenti scambiati Q accessibile ad un esperimento di diffrazione, a tal punto da includere valori di Q talmente bassi da essere tipici di un esperimento SANS. In sostanza, è nato per colmare il gap tra SANS e *wide-angle neutron scattering*, indagando caratteristiche del campione di solito accessibili attraverso questi due diversi esperimenti in una sola volta. L'obiettivo è quello di correlare informazioni strutturali su distanze interatomiche ($< \text{\AA}$) e mesoscopiche ($\sim 300 \text{\AA}$), dimensioni caratteristiche, ad esempio, del fullerene e di piccole proteine (casi in cui è fondamentale capire la correlazione tra struttura a livello molecolare e funzionalità e fase del materiale). Poter accedere a informazioni strutturali su diverse scale di lunghezza è particolarmente importante per i sistemi complessi, che, come già spiegato nel primo capitolo, presentano caratteristiche diverse su scale di lunghezza e di tempo diverse.

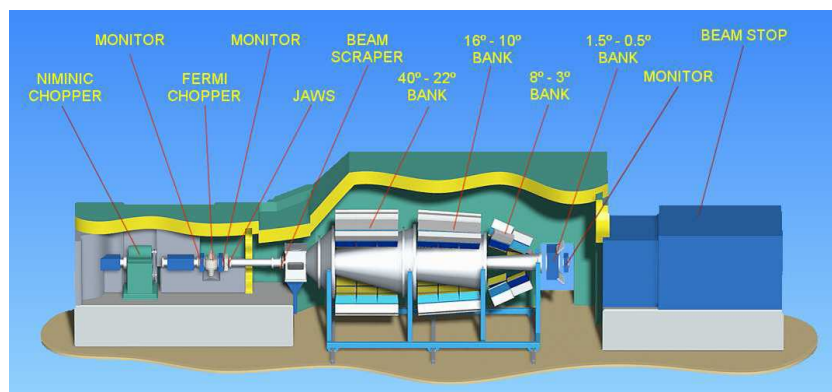


Figura 3.16: Diffrattometro NIMROD.

In figura 3.16 è rappresentato il diffrattometro NIMROD in modo schematico. La cella portacampione è inserita in una camicia nella quale si produce una condizione di alto vuoto (circa 10^{-5} mbar) per ridurre la diffusione dei neutroni da parte dell'aria. Due monitor, uno subito prima e uno subito

dopo il campione, sono preposti alla misura dell'intensità del fascio incidente e del fascio trasmesso, la cui conoscenza è fondamentale per l'analisi dei dati. I neutroni diffusi dal campione vengono raccolti da circa 1850 rivelatori di solfuro di zinco (scintillatori di ZnS) suddivisi in gruppi, disposti sulla superficie di un tronco di cono intorno alla direzione del fascio incidente, a diversi angoli. I rivelatori ad angoli più piccoli sono invece banchi di detector con pixel disposti in modo circolare intorno alla direzione del fascio trasmesso. Gli angoli rivelati vanno da 0.5° a 40° . In figura 3.17 sono schematizzate le caratteristiche tecniche di NIMROD.

Moderator	Coupled cold
Incident Wavelengths	$0.05\text{\AA} - 10\text{\AA}$
Q-range	$0.02\text{\AA}^{-1} - 100\text{\AA}^{-1}$
Resolution	$\sim 10\% \Delta Q/Q$, $2q = 0.5^\circ - 5^\circ$; $2\% \Delta Q/Q$, $2q = 12^\circ - 90^\circ$; $0.5\% \Delta Q/Q$
Total Length	30m
L1, L2	20m, 1-7m
Flight path	Straight/tapered
Detectors	10 x 200 x 20mm in rows parallel to beam, and over full range of azimuthal angles, $\pm 90^\circ$. $<0.1\%$ stability required.
Beam size	30mm wide x 30mm high
Detector tank	Vacuum, no beam windows visible by detectors
Sample environment	Standard, multi-position sample changer.

Figura 3.17: Caratteristiche tecniche di NIMROD.

NIMROD è in funzione soltanto da pochi anni, e la sua fase di *commissioning* (una fase a cui deve essere sottoposto ogni nuovo strumento, per verificare che tutto funzioni, e che può durare anche dieci anni), è, in sostanza, ancora in corso, con la collaborazione degli utenti. Il procedimento di analisi dati ha dovuto, ad esempio, essere rivisto rispetto a quello solitamente usato per il diffrattometro di "vecchia generazione" di ISIS, SANDALS, che ha valori minimi di Q maggiori (0.1\AA^{-1}). Per i due diffrattometri è diversa innanzitutto la sorgente: SANDALS è installato presso ISIS1, mentre NIMROD si trova presso ISIS2. Lo spettro di energia prodotto dalle due sorgenti è diverso e, in particolare, gli impulsi di neutroni prodotti da ISIS2 contengono un maggior numero di neutroni di energia relativamente bassa.

Questo è dovuto al tipo di moderatore, che per NIMROD è a idrogeno freddo e accoppiato con un pre-moderatore di acqua. L'inclusione nello spettro di energia di neutroni più lenti (con lunghezze d'onda fino a $\sim 10 \text{ \AA}$) comporta la presenza, nel segnale misurato, di maggiori contributi di *scattering* anelastico e multiplo; per questo è stata necessaria una revisione sostanziale della procedura di analisi dati.

Nel capitolo sulla discussione dei dati sperimentali di diffusione di neutroni ci soffermeremo su alcuni aspetti che caratterizzano l'esperimento reale di *scattering* elastico, come la presenza di contributi di *scattering* anelastico, di *scattering* multiplo e dell'assorbimento di neutroni da parte del campione, che sono stati, fin qui, trascurati.

Capitolo 4

Discussione dei risultati sperimentali: *Dynamic Light Scattering*

Nell'introduzione ho ricordato come il comportamento delle soluzioni acquose di laponite sia molto sensibile alla presenza di impurezze, alla procedura di preparazione e così via. Di conseguenza è naturale domandarsi se, sostituendo l'acqua con il D_2O , si osservino cambiamenti rilevanti sia qualitativamente che quantitativamente nella dinamica temporale del fenomeno di invecchiamento. La risposta a questa domanda ha sia una rilevanza di carattere fondamentale, per quanto riguarda in generale gli effetti isotopici, sia di carattere pratico, dal momento che molte tecniche sperimentali comunemente utilizzate in Fisica della Materia Condensata fanno uso della sostituzione isotopica H/D (la spettroscopia neutronica, utilizzata in questa tesi, ne è un esempio). Per capire se la sostituzione H_2O/D_2O influenza il fenomeno di invecchiamento, è stata utilizzata la tecnica dello *scattering* della luce dinamico (DLS). Abbiamo dunque esteso gli studi DLS precedenti sulle sospensioni di laponite introducendo come variabile la sostituzione isotopica H/D nel solvente e confrontando le sospensioni in H_2O , D_2O , e nella miscela equimolare HDO per due concentrazioni in peso di argilla ben definite, $C_w = 3.0\%$ e $C_w = 1.5\%$. Le due concentrazioni consider-

ate appartengono a due diverse regioni del diagramma di fase C_w-C_s , corrispondenti a due diversi comportamenti dinamici, di transizione da liquido verso due diversi tipi di stati arrestati: il campione a bassa concentrazione, $C_w = 1.5\%$, si trasforma in un gel di equilibrio stabilizzato da interazioni attrattive, che richiede tempi dell'ordine del mese per formarsi; il campione ad alta concentrazione, $C_w = 3.0\%$, diventa un vetro di Wigner stabilizzato da interazioni repulsive e l'arresto avviene in tempi dell'ordine del giorno. Trattandosi di un sistema complesso, nel quale anche la minima variazione nella preparazione del campione è in grado di produrre effetti significativi e compromettere la riproducibilità delle misure, non potevamo dare per scontato l'effetto della sostituzione isotopica H/D nel solvente sulla dinamica di invecchiamento, quindi sui tempi di invecchiamento e sulla fenomenologia stessa dell'arresto dinamico. Questo studio è stato effettuato nella consapevolezza, comunque, che una stima dei tempi di arresto dinamico ricavata dai dati di *Dynamic Light Scattering* è soltanto orientativa ai fini delle misure di *scattering* di neutroni, poiché non è detto che i tempi di arresto su scale di lunghezza così diverse (dell'ordine degli \AA per i neutroni delle centinaia di nm per DLS) siano le stesse.

Gli esperimenti veri e propri sono stati preceduti da alcune misure per testare la riproducibilità dei campioni, poiché non avevo precedente esperienza con la loro preparazione 'sostanziosa'.

Di seguito descriviamo la preparazione del campione e il procedimento di analisi dei dati, per poi passare alla discussione dei risultati veri e propri.

4.1 Preparazione del campione

Come già spiegato nel capitolo introduttivo, la preparazione del campione è un punto cruciale per poter condurre esperimenti su questo tipo di sistema. Per questo, in questo paragrafo, descriverò i vari passi della preparazione. La laponite utilizzata per preparare le sospensioni è di tipo RD, fornita dalla casa produttrice Laporte Ltd. La densità di *bulk* è di $(1.0 - 1.1) \text{ g/cm}^3$. Prima di essere utilizzata, la polvere è stata messa in forno a 200°C per diverse ore per eliminare acqua residua, data la natura igroscopica dell'argilla. Du-

rante la preparazione del campione - per la quale è stato seguito il protocollo standard descritto in [1] - una piccola quantità di laponite, in percentuale in peso C_w ben definita rispetto all'acqua, viene immersa in acqua deionizzata e lasciata su un agitatore magnetico per mezz'ora (fig. 4.1). La concentrazione C_w di argilla impiegata si ottiene dalla relazione:

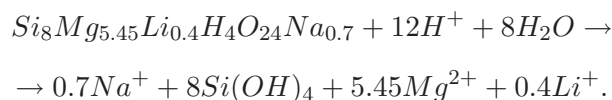
$$C_w = \frac{m_L}{m_L + M_{H_2O}}, \quad (4.1)$$

dove m_L e M_{H_2O} sono, rispettivamente, il peso della polvere di laponite e dell'acqua in grammi.



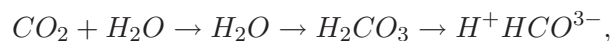
Figura 4.1: La soluzione di acqua e laponite viene posta su un agitatore magnetico per 30 minuti, durante i quali passa da torbida a trasparente.

La dispersione ottenuta, trasparente, viene poi filtrata con un filtro Millipore con una dimensione dei pori di $0.45\mu\text{m}$, e il filtraggio stabilisce, per convenzione, il tempo zero ($t_w = 0$) dell'età del campione. L'intera operazione (peso, miscela, agitazione, filtraggio) avviene all'interno di una *glove box*, ad esempio in atmosfera di N_2 (fig. 4.2). Questo perché, come accennato nell'introduzione, è stato dimostrato [78, 132] che, se la laponite viene dispersa in un solvente acido, diventa instabile chimicamente. A bassi valori di pH, si dissocia infatti secondo la reazione



Quindi, se la preparazione non avviene in una *glove box*, si rischia un'acidificazione della sospensione, dal momento che, a pressione atmosferica, l'acqua è in grado di assorbire dall'aria una quantità di biossido di carbonio pari

al suo volume, e circa l'1% della CO_2 assorbita viene convertita in acido carbonico attraverso il processo:



che porta a una considerevole acidificazione dell'acqua. Utilizzando la *glove box* il pH delle sospensioni risulta $\sim 9.8 - 10$, che corrisponde a una forza ionica uguale a $C_s = 10^{-4}M$ (è possibile valutarlo sapendo che, in assenza di specie ioniche in soluzione, l'intera forza ionica del campione è dovuta ai gruppi idrossilici).



Figura 4.2: Glove box.

La sostituzione isotopica nel solvente è stata effettuata imponendo lo stesso rapporto tra le moli di laponite e acqua per i campioni di H_2O , D_2O e per la miscela equimolare HDO , che è il metodo più corretto per confrontare i campioni. Per questo, ogni volta che parleremo di concentrazione in peso di laponite, ci riferiremo a quella relativa al campione in H_2O , mentre sarà leggermente diversa per i campioni in D_2O e HDO .

4.2 Fenomeno di invecchiamento osservato tramite misure DLS / trattazione dei dati DLS

Per la dimensione tipica delle particelle e la trasparenza del campione, la laponite è un campione ideale da studiare con misure di diffusione della luce.

La raccolta dei dati è avvenuta a posizione del campione fissata ad un angolo di *scattering* di 90° . Il tempo di acquisizione si può variare in funzione della qualità del segnale per ogni campione, ma deve essere abbastanza breve per evitare un invecchiamento significativo del sistema durante l'esperimento. Per queste ragioni è stato scelto di due minuti.

Per osservare il fenomeno di invecchiamento, abbiamo seguito l'evoluzione delle funzioni di autocorrelazione dell'intensità con il tempo di attesa t_w nel regime ergodico fino alla transizione allo stato arrestato. Il fenomeno di invecchiamento nelle misure DLS si osserva nel comportamento delle funzioni di correlazione a diversi tempi di misura t_w : la dinamica diventa sempre più lenta al crescere del tempo di attesa t_w , finché, ad un certo t_w , non si osserva un cambiamento qualitativo nella funzione di correlazione, ovvero un passaggio da un decadimento completo a uno incompleto, verso un valore $\neq 0$ (in analogia con la transizione ergodico-non ergodico prevista dalla teoria di *mode coupling* per la transizione vetrosa).

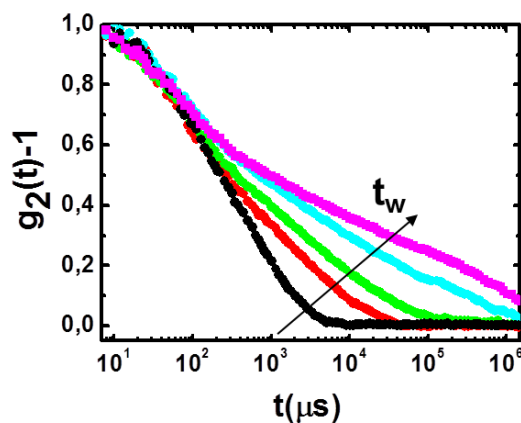


Figura 4.3: Evoluzione della funzione di autocorrelazione dell'intensità DLS in funzione del tempo di attesa t_w per una delle sospensioni di laponite e acqua, a titolo di esempio.

Questa evoluzione della funzione di autocorrelazione è dunque indice di una rottura di ergodicità, di una transizione di stato, e riflette il riarrangiamento

strutturale e i fenomeni di aggregazione che avvengono all'interno del campione a causa della forte interazione tra le particelle colloidali cariche, fino al raggiungimento dello stato arrestato.

Le funzioni di correlazione decadono secondo un comportamento a due step, a indicare che due diversi processi di rilassamento, uno veloce e uno lento, sono presenti nel sistema (fig. 4.3). Come già detto, un esperimento DLS misura come le fluttuazioni di concentrazione rilassino verso l'equilibrio su una scala di lunghezza $1/Q$. In generale, un metodo pratico per descrivere la forma di una funzione di autocorrelazione sperimentale è attraverso la somma di funzioni esponenziali. Per soluzioni diluite di un sistema monodisperso (come, per esempio, le particelle di latex usate per la calibrazione) il decadimento della funzione di correlazione temporale si può descrivere attraverso un esponenziale semplice:

$$g_1(\mathbf{Q}, t) \sim \exp(-t/\tau),$$

dove l'inverso del tempo di rilassamento contiene il coefficiente di diffusione attraverso la relazione $\tau^{-1} = DQ^2$. Questo è valido nel *range* $Qa \ll 1$, dove a dipende dalla tipica dimensione lineare del sistema, cioè il raggio di girazione R_G delle particelle in una soluzione diluita o la lunghezza di correlazione ξ in un regime semidiluito. Per scale di tempo più lunghe spesso si deve considerare un'intera distribuzione di tempi di rilassamento, così che la funzione di autocorrelazione temporale corrispondente è data da una sovrapposizione di decadimenti esponenziali nella forma di un integrale di Fredholm del primo tipo:

$$g_1(\mathbf{Q}, t) = \int_0^\infty f(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau, \quad (4.2)$$

con

$$\int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1,$$

dove $f(\tau)$ è la funzione di distribuzione dei tempi di rilassamento. La corrispondente funzione di correlazione temporale è una sovrapposizione di decadimenti esponenziali che danno luogo alla forma sperimentale, che si

può descrivere attraverso un'esponenziale *stretched*. Nel caso delle sospensioni di laponite, sono presenti due diversi processi di rilassamento [85, 89, 35, 117, 28], e come predetto da modelli teorici dei vetri [118], la migliore descrizione a livello quantitativo della funzione di correlazione $g_2(Q, t) - 1$ è data dalla somma al quadrato di due contributi

$$g_2(\mathbf{Q}, t) - 1 = \left[a \exp(-t/\tau_1) + b \exp(-(t/\tau_2)^\beta) \right]^2. \quad (4.3)$$

L'esponenziale semplice descrive il rilassamento veloce (microscopico, di Debye) con un tempo caratteristico τ_1 , mentre l'esponenziale *stretched* corrisponde ad un rilassamento lento (non-Debye), governato dal tempo di rilassamento τ_2 e dall'esponente di *stretching* β . I parametri a e b sono l'ampiezza dei modi di rilassamento veloce e lento. τ_1 è legato al moto diffusivo di particella singola all'interno del campione, in analogia con il rilassamento β previsto dalle teorie dei vetri, mentre τ_2 è un tempo di rilassamento efficace legato al riarrangiamento strutturale collettivo - in analogia con il rilassamento α previsto dalle teorie dei vetri - e il coefficiente di *stretching* β ($0 < \beta < 1$) è una misura della larghezza della distribuzione di questi tempi di rilassamento lenti. Il fattore di struttura dinamico $f(Q, t)$ si ottiene direttamente invertendo la relazione di Siegert

$$f(q, t) = \sqrt{g_2(q, t) - 1},$$

dove il fattore di coerenza è 1. La $f(Q, t)$ è mostrata in figura 4.4 (simboli), a titolo di esempio, per la concentrazione $C_w = 1.5\%$ in D_2O ad un tempo di invecchiamento fissato t_w , insieme al suo fit (linea continua) e ai due contributi separati dell'equazione 4.3 (linee tratteggiate e tratteggiate con puntini).

Poiché il rilassamento lento è descritto sia dal tempo τ_2 che dall'esponente di *stretching* β , è importante definire un altro parametro che tenga conto allo stesso tempo di entrambi questi parametri. Definiamo allora il tempo di correlazione medio τ_m [77, 119], che ci permetterà di calcolare una stima del tempo di arresto dinamico. Poiché la presenza di un decadimento esponenziale *stretched* implica l'esistenza di un'intera distribuzione $f(\tau')$ di tempi di rilassamento τ_2 , si può scrivere come:

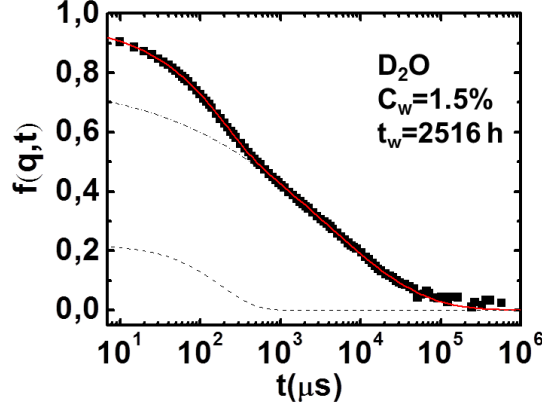


Figura 4.4: Fattore di struttura dinamico $f(q,t)$ del campione a $C_w = 1.5\%$ in D_2O a tempo di *ageing* fissato e fit corrispondente. Sono mostrati anche i due contributi del fit come una curva tratteggiata per l'esponenziale semplice e una curva tratteggiata con puntini per l'esponenziale *stretched*.

$$\exp(-(t/\tau_2)^\beta) = \int_0^{\tau_{max}} f_{\tau_2,\beta}(\tau') \exp(-t/\tau') d\tau', \quad (4.4)$$

dove τ_{max} è il tempo di ritardo massimo sperimentalmente accessibile, che nel nostro caso è 1 s. Di conseguenza il tempo di rilassamento medio τ_m si può definire come

$$\tau_m(t_w) = \int_0^{\tau_{max}} \tau' f_{\tau_2,\beta}(\tau') \exp(-t/\tau') d\tau', \quad (4.5)$$

e

$$\tau_m(t_w) = \frac{\tau_2}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right), \quad (4.6)$$

dove Γ è la funzione gamma di Eulero. τ_m è un parametro molto utile, in quanto tiene conto di tutti i parametri che descrivono la dinamica lenta del sistema. In un sistema in cui la dinamica collettiva si blocca, τ_m permette di stimare il tempo della transizione verso lo stato arrestato, t_w^∞ , che è il tempo di attesa t_w in corrispondenza del quale τ_m presenta una divergenza.

t_w^∞ corrisponde al tempo di transizione tra un decadimento completo e uno incompleto della funzione di autocorrelazione dell'intensità, quindi da una fase liquida ergodica a uno stato arrestato non ergodico. t_w^∞ si può ricavare da un fit su $\tau_m(t_w)$ attraverso l'espressione empirica [77, 119]

$$\tau_m = \tau_0 \exp B(t_w/(t_w^\infty - t_w)), \quad (4.7)$$

dove il parametro B è caratteristico dello stato arrestato. t_w^∞ dipende strettamente dalla concentrazione di argilla e, come vedremo dai risultati sperimentali, dalla composizione isotopica del solvente ($t_w^\infty(C_w, \%D/H)$).

4.3 Misure preliminari

Per brevità sono presentati, di seguito, solo alcuni risultati delle misure effettuate per testare la riproducibilità dei campioni, quelli relativi alle sospensioni in D_2O , che non erano mai state indagate. Nella figura 4.5 sono mostrati il tempo di rilassamento lento τ_2 e l'esponente di *stretching* β , ricavati dal fit dei dati secondo l'eq. 4.3, e il tempo di correlazione medio τ_m ricavato dall'equazione 4.7, in funzione del tempo di attesa t_w (fig. 4.6). E' stato infine misurato anche un campione in D_2O a $C_w = 2.8\%$, per osservare il rallentamento dei tempi di invecchiamento al diminuire della concentrazione rispetto al campione a $C_w = 3.0\%$ e per verificare che fosse ancora valida, per i campioni in D_2O , la legge di *scaling* con la concentrazione trovata per le sospensioni di H_2O e laponite (fig. 4.9).

4.3.1 Campioni a $C_w = 3.0\%$ in D_2O

Sono state misurate tre diverse sospensioni di laponite e D_2O a $C_w = 3.0\%$, preparate in momenti diversi, per verificarne la riproducibilità tramite DLS. Nelle figure 4.5 e 4.6 sono mostrati il tempo di rilassamento lento τ_2 , l'esponente di *stretching* β e il tempo di correlazione medio τ_m calcolato in funzione di t_w per i tre campioni.

Per tutti i campioni il valore del parametro di *stretching* decresce da un valore di ~ 0.7 a un valore fino a ~ 0.2 . Questo riflette il fatto che le curve di autocorrelazione diventano sempre più *stretched* al crescere di t_w .

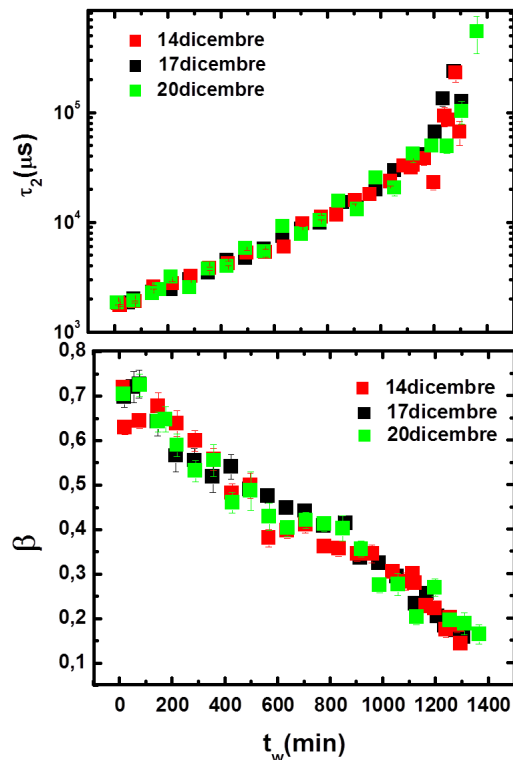


Figura 4.5: Tempo di rilassamento lento τ_2 (pannello superiore) e esponente di *stretching* β (pannello inferiore) in funzione del tempo di attesa t_w per tre campioni di laponite in D_2O a $C_w = 3.0\%$ preparati in momenti diversi.

I risultati appaiono compatibili. I tempi di arresto dinamico stimati attraverso il fit risultano $t_w^\infty = 27 \pm 1$ ore, $t_w^\infty = 27 \pm 1$ ore e $t_w^\infty = 29 \pm 1$ ore. Gli errori riportati sono dati dal fit; tuttavia sono da considerarsi in difetto piuttosto che in eccesso, visto che non considerano le possibili fluttuazioni della concentrazione di laponite durante la preparazione del campione. La riproducibilità dei dati a $C_w = 1.5\%$ è della stessa qualità e quindi non viene mostrata.

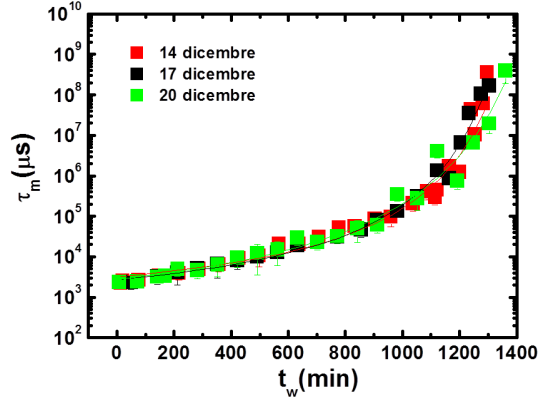


Figura 4.6: Tempo di correlazione medio τ_m con fit in funzione del tempo di attesa t_w per tre campioni di laponite in D_2O a $C_w = 3.0\%$ preparati in diversi momenti.

4.3.2 Campioni a $C_w = 2.8\%$ in D_2O

Il campione in D_2O a concentrazione poco più bassa rispetto a $C_w = 3.0\%$, classificato in base agli studi in H_2O sempre nella stessa regione del diagramma di fase, è stato preparato per verificare che i tempi di invecchiamento aumentassero al diminuire della concentrazione - sebbene non di ordini di grandezza come nel caso della concentrazione più bassa, in un'altra zona del diagramma di fase - e che valesse ancora, con il D_2O , la legge di *scaling* con la concentrazione per τ_m e β , trovata precedentemente per le sospensioni di H_2O , a significare che il processo di arresto è caratterizzato da una fenomenologia analoga nonostante i diversi tempi di invecchiamento [77]. Nelle figure 4.7 e 4.8 sono mostrati τ_2 , β e τ_m in funzione di t_w per il campione a $C_w = 2.8\%$, confrontato con uno dei campioni a $C_w = 3.0\%$ in D_2O .

I tempi di arresto dinamico stimati attraverso il fit sono $t_w^\infty = 75 \pm 20$ ore e $t_w^\infty = 27 \pm 1$ ore, rispettivamente per il campione al 2.8% e per quello al 3.0%. Vediamo come una piccolissima variazione in concentrazione di argilla abbia portato ad un aumento di più del doppio del tempo di arresto stimato.

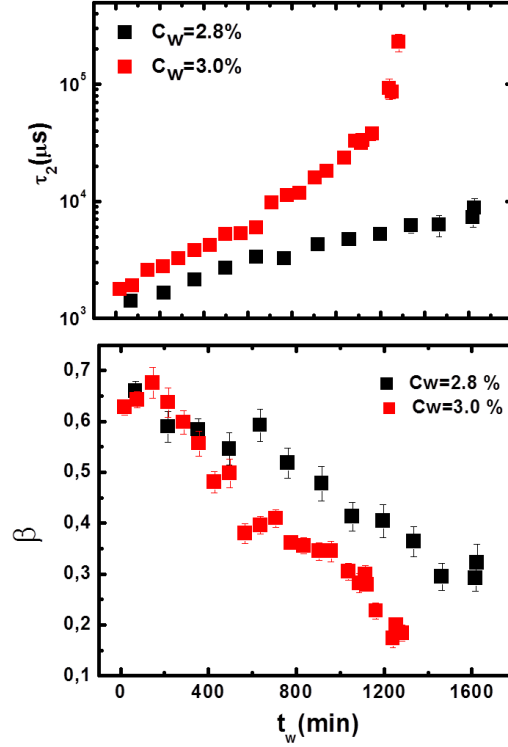


Figura 4.7: Tempo di rilassamento lento τ_2 (pannello superiore) e esponente di *stretching* β (pannello inferiore) in funzione del tempo di attesa t_w per due campioni di laponite in D_2O a $C_w = 2.8\%$ (nero) e $C_w = 3.0\%$ (rosso).

Di seguito sono riportati τ_m e β in funzione del tempo di attesa scalato con t_w^∞ .

Infine in fig. 4.9 gli stessi dati, riportati in funzione della variabile ridotta t_w/t_w^∞ , dimostrano che la legge di *scaling* trovata da Ruzicka et al. in [77] rimane valida anche utilizzando come solvente il D_2O piuttosto che l' H_2O .

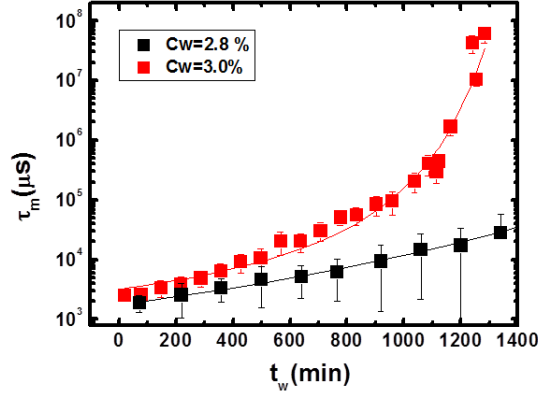


Figura 4.8: Tempo di correlazione medio τ_m in funzione del tempo di attesa t_w per due campioni di laponite in D_2O a $C_w = 2.8\%$ (nero) e $C_w = 3.0\%$ (rosso) con i rispettivi fit.

4.4 Risultati per i campioni ad alta e bassa concentrazione con le diverse miscele isotopiche

In figura 4.10 sono mostrate le funzioni di autocorrelazione DLS al crescere del tempo di attesa t_w per tutti i campioni investigati alle due concentrazioni - $C_w = 1.5\%$ e $C_w = 3.0\%$ - e con i diversi solventi, H_2O , D_2O e HDO . Per entrambe le concentrazioni di laponite le funzioni di autocorrelazione mostrano un decadimento che rallenta al crescere del tempo di evoluzione t_w (*ageing*). I dati in figura 4.10 sono nel regime ergodico eccetto l'ultima curva, che mostra un crossover verso uno stato non-ergodico arrestato dinamicamente (almeno nella nostra finestra temporale sperimentalmente accessibile, 1 s). Notiamo che l'evoluzione dell'*ageing* verso la transizione allo stato non-ergodico avviene su tempi dell'ordine di 10^3 e 10 ore, rispettivamente, per i campioni a basse e alte concentrazioni.

Come già descritto, le funzioni di correlazione rilassano secondo un decadimento a due *step*, descrivibile tramite la funzione di fit 4.3. Non appena il sistema diventa non ergodico, il fit non funziona più, nel senso che i valori dei

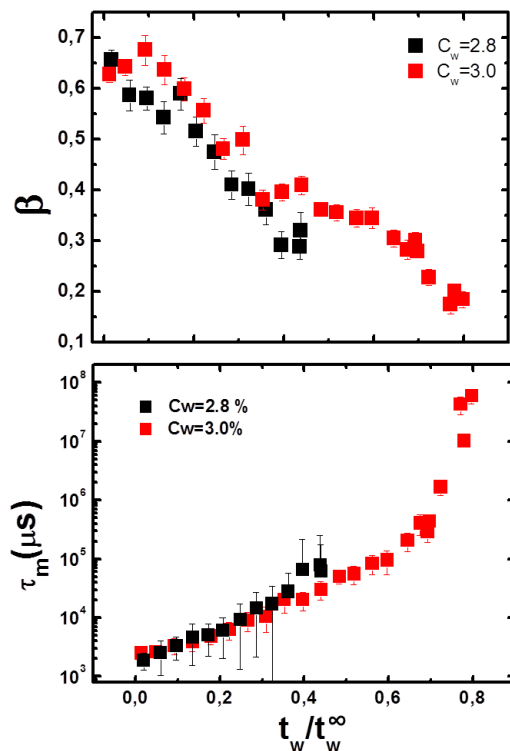


Figura 4.9: Esponente di *stretching* β e tempo di correlazione medio τ_m in funzione del tempo di attesa scalato t_w/t_w^∞ per due campioni di laponite in D_2O a $C_w = 2.8\%$ (nero) e $C_w = 3.0\%$ (rosso): le curve si sovrappongono su un'unica *master curve* per entrambe le concentrazioni.

parametri ottenuti mostrano una discontinuità rispetto a quelli trovati per i t_w precedenti (ad es. τ_2 in funzione di t_w , invece di aumentare, diminuisce bruscamente). La media temporale non coincide più, allora, con la media sull'*ensemble*, e le curve misurate non hanno più significato fisico.

A livello qualitativo, si può notare che la forma del decadimento delle curve di autocorrelazione è leggermente diversa per le due concentrazioni, per quanto il fit sia significativo in entrambi i casi: le curve al 3.0% da un certo tempo in poi hanno un andamento più 'rettilineo', mentre le curve

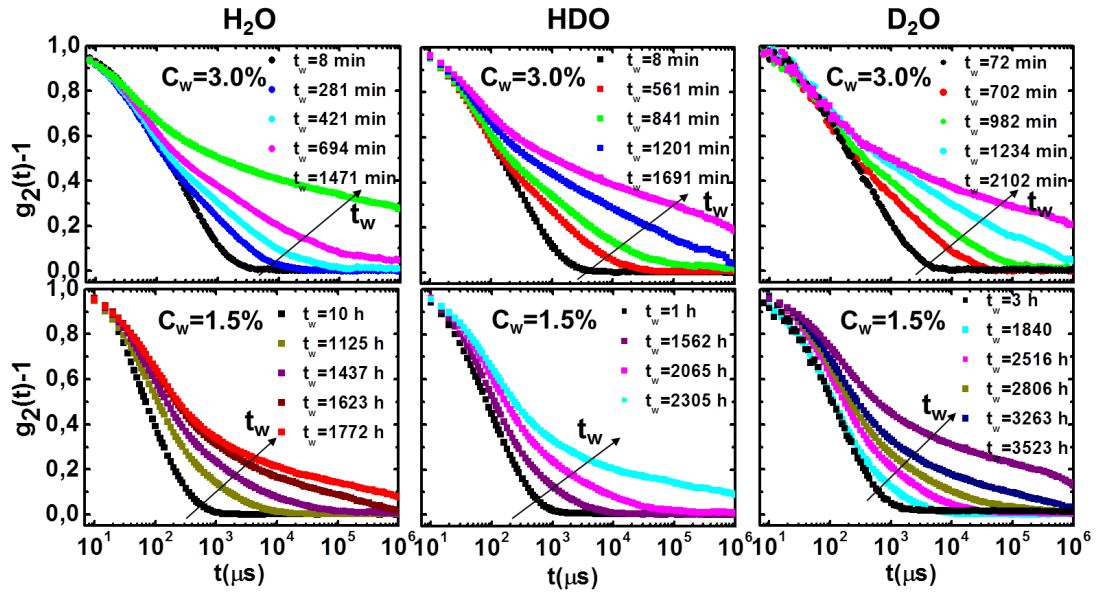


Figura 4.10: Evoluzione delle funzioni di autocorrelazione dell'intensità misurate dalla regione ergodica a quella non-ergodica a diversi tempi di attesa t_w - crescita secondo la freccia - per concentrazioni di laponite alte ($C_w = 3\%$, pannelli in alto) e basse ($C_w = 1.5\%$, pannelli in basso) e per tre diverse composizioni isotopiche H/D del solvente: H_2O (pannelli a sinistra), HDO (pannelli al centro) e D_2O (pannelli a destra).

all'1.5% decadono più rapidamente. Inoltre, nel primo caso, la dinamica veloce, corrispondente al moto di singola particella e caratterizzata dal tempo di rilassamento τ_1 , varia poco con l'invecchiamento; mentre, nel secondo caso, anche la dinamica veloce sembra rallentare con il tempo di *ageing* t_w . Questo è confermato dai risultati dei fit: in figura 4.11 è riportato l'andamento di τ_1 per i diversi campioni, e possiamo osservare come l'aumento di τ_1 con t_w sia di entità maggiore per i campioni a bassa concentrazione che per quelli a concentrazione più alta.

Andamento opposto sembra avere il tempo di rilassamento lento τ_2 : per i campioni a concentrazione più alta parte da un valore maggiore e aumenta di un ordine di grandezza in più rispetto al caso della bassa concentrazione, come si vede in figura 4.12.

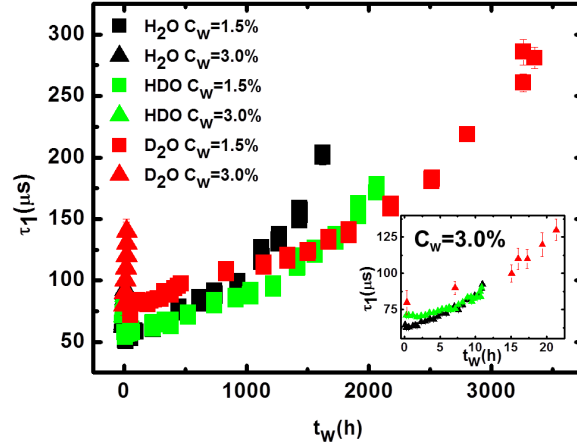


Figura 4.11: Andamento del tempo di rilassamento veloce τ_1 in funzione del tempo di attesa t_w per i campioni a concentrazioni di laponite $C_w = 3\%$ e $C_w = 1.5\%$ con le tre diverse composizioni isotopiche H/D del solvente, H_2O , HDO e D_2O . Nel riquadro è riportato l'andamento per $C_w = 3.0\%$ su una scala amplificata.

Questo potrebbe essere legato alle interazioni in gioco nei due casi e alla fenomenologia dell'arresto dinamico. Che τ_2 parta da un valore maggiore e aumenti di più, nel corso dell'invecchiamento, per $C_w = 3\%$ potrebbe essere legato al fatto che la densità maggiore di particelle renda la dinamica collettiva più lenta già nel campione appena preparato, per la repulsione elettrostatica, e che anche nella fase arrestata di vetro di Wigner i dischetti di laponite siano meno soggetti a riarrangiamenti collettivi che nel gel.

4.4.1 L'effetto della sostituzione isotopica sul tempo di *ageing*

In figura 4.13 sono riportate le funzioni di autocorrelazione per le sospensioni di H_2O , HDO e D_2O ad un tempo di *ageing* fissato (10 e 1770 ore, rispettivamente, per l'alta e la bassa concentrazione).

Con la sostituzione isotopica si osserva chiaramente un rallentamento della

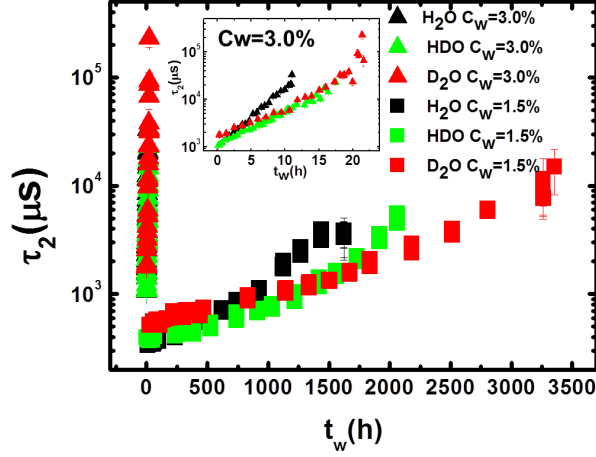


Figura 4.12: Andamento del tempo di rilassamento lento τ_2 in funzione del tempo di attesa t_w per i campioni a concentrazioni di laponite $C_w = 3\%$ e $C_w = 1.5\%$ con le tre diverse composizioni isotopiche H/D del solvente, H_2O , HDO e D_2O . Nell'*inset* è riportato l'andamento per $C_w = 3.0\%$ su una scala amplificata.

dinamica di *ageing* sia per le alte che per le basse concentrazioni. In entrambi i casi è evidente che, quando i campioni di H_2O sono molto vicini a diventare non-ergodici, quelli di D_2O presentano ancora un comportamento tipico del liquido.

Questa evidenza è confermata dal comportamento di τ_m e β . L'esponente di *stretching* β è mostrato in figura 4.14 per le due concentrazioni e le tre differenti soluzioni, H_2O , HDO e D_2O .

Per entrambe le concentrazioni l'esponente β decade da valori vicino a 1.0 (esponenziale semplice) tipici di un sistema ergodico, a valori vicino a 0.2, caratteristici di uno stato arrestato non ergodico. La forma del decadimento, indipendentemente dalla sostituzione isotopica H/D , è diversa per le due concentrazioni di argilla: è circa lineare per $C_w = 3.0\%$ e parabolico per $C_w = 1.5\%$. Un comportamento simile era stato trovato in precedenti studi sulle sospensioni di laponite in H_2O [77, 119].

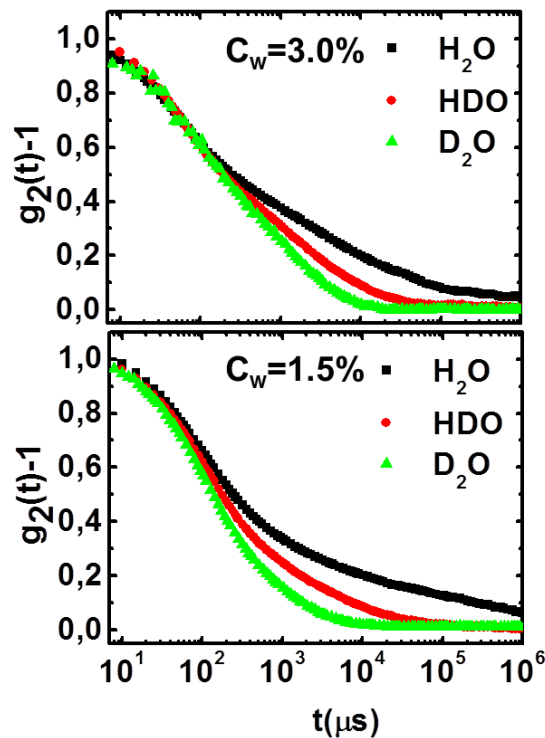


Figura 4.13: Funzioni di autocorrelazione dell'intensità a tempi di attesa fissati t_w per le sospensioni in H_2O , HDO e D_2O , ad alte ($C_w = 3.0\%$, $t_w \sim 10$ ore - pannello superiore) e basse ($C_w = 1.5\%$, $t_w \sim 1770$ ore - pannello inferiore) concentrazioni di argilla.

Infine in figura 4.15 è mostrato il tempo di correlazione medio τ_m in funzione del tempo di attesa t_w per entrambe le concentrazioni di argilla.

Il comportamento di questo parametro è la chiara evidenza di un processo di *ageing*: la sua crescita col tempo di attesa indica un rallentamento della dinamica e permette di stimare il tempo di arresto dinamico t_w^∞ . Come già trovato in altri studi sulle sospensioni di H_2O [77], t_w^∞ differisce di un ordine di grandezza tra le due concentrazioni di argilla. Osserviamo inoltre che il raggiungimento dell'arresto dinamico è sempre più lento passando dai campioni in H_2O a quelli in HDO , fino a quelli in D_2O . Corrispondentemente,

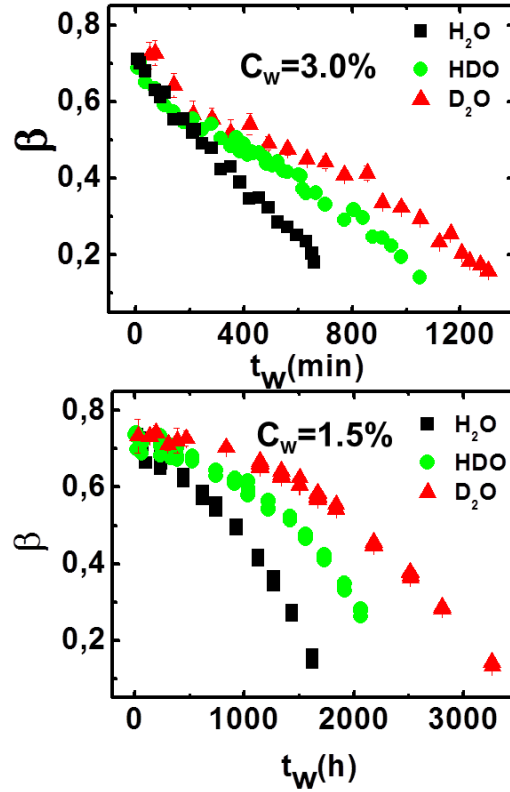


Figura 4.14: Esponente di *stretching* β in funzione del tempo di attesa t_w per diverse percentuali di deuterio (H_2O , HDO e D_2O) nelle regioni di alta (pannello superiore) e bassa (pannello inferiore) concentrazione.

aumentando la percentuale di deuterio in soluzione, si ottengono infatti i seguenti risultati per t_w^∞ : (13 ± 1) , (22 ± 3) e (28 ± 3) ore per i campioni ad alta concentrazione di argilla e (75 ± 5) , (110 ± 5) e (155 ± 5) giorni per quelli a bassa concentrazione. In entrambi i casi t_w^∞ sembra aumentare in modo circa lineare con l'aggiunta di deuterio, come mostrato in figura 4.16. Si può riflettere sull'origine fisica di questo rallentamento della dinamica nelle sospensioni con D_2O guardando alle differenze tra le proprietà fisiche di H_2O e D_2O . In particolare il potenziale di interazione tra i dischet-

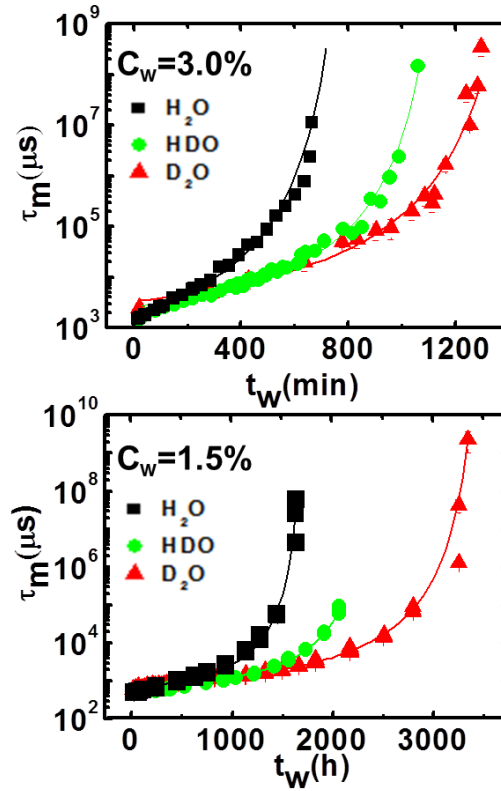


Figura 4.15: Tempo di rilassamento medio τ_m in funzione del tempo di attesa t_w (simboli) per i campioni ad alta ($C_w = 3.0\%$ - pannello superiore) e a bassa ($C_w = 1.5\%$ - pannello inferiore) concentrazione per i tre solventi H_2O , HDO e D_2O . I fit (linee) attraverso l'equazione 4.3 sono sovrapposti ai dati.

ti di laponite, rappresentato schematicamente tramite un contributo Van der Waals per distanze molto piccole e dai contributi elettrostatici attrattivi e repulsivi, dipende dall'indice di rifrazione e dalla costante dielettrica del solvente. Il termine attrattivo, dominante alle basse concentrazioni di argilla, è di natura *patchy*, mentre il repulsivo, dominante nella regione a densità più alte, si può descrivere attraverso un termine Yukawa. Le sole proprietà del solvente che compaiono nel potenziale efficace sono l'indice di

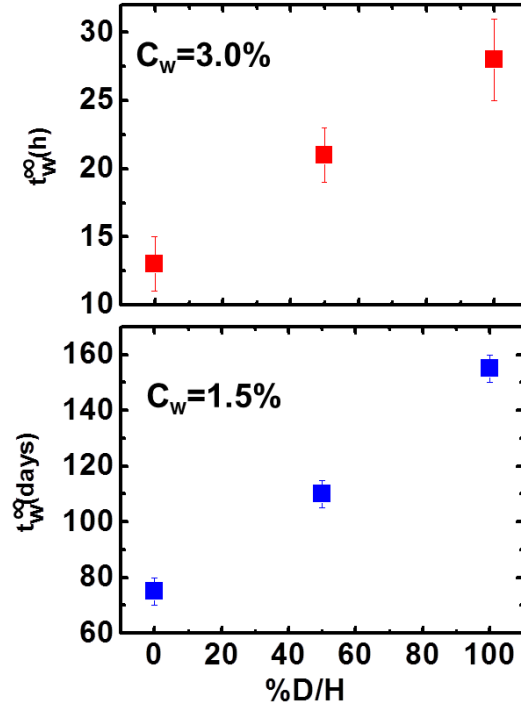


Figura 4.16: Tempo di arresto dinamico t_w^∞ in funzione della percentuale D/H per i campioni ad alta ($C_w = 3.0\%$ - pannello superiore) e bassa ($C_w = 1.5\%$ - pannello inferiore) concentrazione di argilla.

rifrazione e la costante dielettrica, rispettivamente presenti nei termini Van der Waals e Yukawa del potenziale. In condizioni ambientali queste cambiano da $n_{H_2O} = 1.33132$ ($\lambda = 642$ nm) e $\epsilon_{H_2O} = 78.4$ a $n_{D_2O} = 1.32714$ e $\epsilon_{D_2O} = 78.06$, ovvero meno dello 0.5% passando da H_2O a D_2O , ed è facile verificare che le conseguenti differenze nel potenziale di interazione sono molto piccole e non possono giustificare le differenze osservate nelle scale di tempo dell'arresto dinamico. Inoltre l'effetto delle variazioni di indice di rifrazione e costante dielettrica sul potenziale Van der Waals e Yukawa potrebbe mediarsi a zero o produrre comunque effetti trascurabili. Il comportamento osservato non sembrerebbe quindi giustificato dal potenziale di

interazione, ovvero dal modello di potenziale efficace comunemente utilizzato per descrivere l'*ageing* di queste sospensioni. In ogni caso, modifiche del potenziale efficace potrebbero essere determinate soltanto tramite un confronto diretto di fattori di struttura sperimentali ottenuti per i campioni in H_2O e D_2O e i dati teorici. Questo aspetto è stato indagato, a livello preliminare, presso la Sapienza, da B. Ruzicka e E. Zaccarelli (dati non pubblicati). Si è confrontato il fattore di struttura SAXS di un campione ad alta concentrazione ($C_w = 3.0\%$) 'giovane' ($t_w = 5$ min) con il fattore di struttura calcolato risolvendo numericamente l'equazione di Ornstein-Zernike con un potenziale di Yukawa aggiustando opportunamente parametri come la densità di numero degli oggetti diffusori e dei controioni. Il fattore di struttura statico sperimentale del 3% in H_2O e D_2O cambia poco, e si è ottenuto che anche per il D_2O è ben riprodotto dal potenziale efficace, con una piccola variazione nei parametri. Rimangono invece ancora da investigare le modifiche indotte sui campioni a bassa concentrazione ($C_w = 1.5\%$), dove il prevalere del potenziale attrattivo potrebbe dare origine ad uno scenario diverso.

D'altra parte, la viscosità del D_2O è maggiore di circa il 20% rispetto a quella dell' H_2O . Potrebbe essere questo la causa principale del rallentamento della dinamica nei campioni in D_2O , poiché una viscosità maggiore rallenta la diffusione delle particelle di laponite che si ha nel processo di *ageing*, e quindi aumenta il tempo necessario al sistema per raggiungere lo stato arrestato. La dipendenza circa lineare di t_w^∞ dalla percentuale di D_2O sembrerebbe confermare questa ipotesi, suggerendo una relazione tra il rallentamento della dinamica e i gradi di libertà traslazionali o forse rotazionali del solvente. A sostegno di quest'ipotesi, possiamo stimare il coefficiente di diffusione per le sospensioni di laponite dall'inverso del tempo di rilassamento. Abbiamo detto che, in generale, non si potrebbe, perché un sistema complesso è caratterizzato da un'intera distribuzione di tempi di rilassamento, e questo rompe la relazione di semplice proporzionalità inversa tra tempo di rilassamento e coefficiente di diffusione. Tuttavia questa semplice relazione rimane valida per τ_1 , legato al moto di particella singola, almeno a t_w molto brevi, quando si suppone che le particelle si muovano ancora di

moto browniano. Osservando dalla figura 4.11 come il valore iniziale di τ_1 sia sempre più alto per i campioni in D_2O , per entrambe le concentrazioni indagate, possiamo dire, almeno a livello qualitativo, che il coefficiente di diffusione è più basso per le sospensioni in D_2O .

In figura 4.17 è riportato, infine, il comportamento del parametro B , proporzionale alla velocità con cui τ_m diverge, in funzione del contenuto di deuterio.

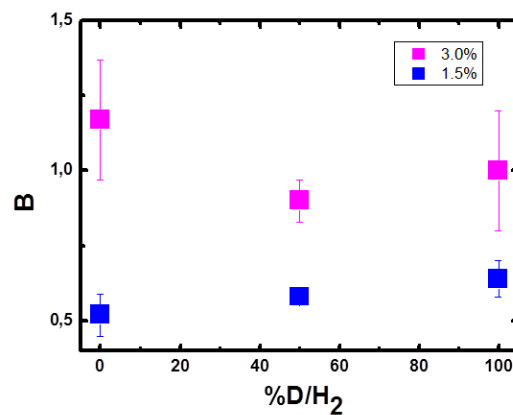


Figura 4.17: Parametro B in funzione della percentuale D/H per i campioni ad alta ($C_w = 3.0\%$) e bassa ($C_w = 1.5\%$) concentrazione di argilla.

I dati confermano che B cambia di un fattore ~ 2 con la concentrazione di argilla [77, 119], permettendo di distinguere tra i due diversi meccanismi di arresto dinamico. Al contrario, non mostra una chiara dipendenza dal contenuto di deuterio nel solvente, cioè dalla sostituzione isotopica.

4.4.2 Mean Square Displacement (MSD)

Lo spostamento quadratico medio è una quantità importante per descrivere il rallentamento della dinamica e l'arresto dinamico e permette anche un confronto cruciale con le previsioni numeriche/teoriche. In generale, solo con l'assunzione di moto browniano, cioè nel caso di particelle non interagenti,

si può derivare MSD da misure di *scattering* quasi-elastico della luce (come discusso nell'articolo di D. Weitz et al. [120]). Nel caso specifico delle sospensioni di laponite, anche se il sistema è molto diluito, le particelle di laponite interagiscono fortemente - come testimoniato dal processo di *ageing* stesso, perciò derivare MSD tramite la relazione

$$MSD(t) = (3/Q^2) \ln \left(\frac{1}{g_2(t) - 1} \right),$$

dove n è l'indice di rifrazione del campione, non è propriamente corretto. Tuttavia, per avere un'idea, riportiamo in figura 4.18 MSD confrontato con il comportamento diffusivo browniano (linea tratteggiata), consapevoli che i risultati potrebbero avere senso solo per i primi tempi di attesa, assumendo che le particelle ancora non interagiscono.

L'andamento qualitativo è simile per tutti i campioni misurati: lo spostamento quadratico medio aumenta con il tempo di correlazione fino a raggiungere un *plateau*, che, all'aumentare del tempo di *ageing* t_w , diminuisce e viene raggiunto a tempi di correlazione sempre più lunghi, fino a quando non esce dalla finestra sperimentale. Questo indica un rallentamento della dinamica. Dunque fin dai primi tempi di acquisizione risulta che lo spostamento quadratico medio è limitato a causa dell'interazione repulsiva tra i dischetti di laponite, che agisce immediatamente. Questo potrebbe essere confermato dal fatto che il valore del *plateau* iniziale, indipendentemente dalla sostituzione isotopica, è maggiore, in media, per i campioni a bassa concentrazione (valor medio di MSD massimo ~ 328 nm) che per i campioni ad alta concentrazione (valor medio di MSD massimo ~ 305 nm). Se si considera invece la dipendenza dalla sostituzione isotopica, riportata in figura 4.19 a un t_w fisso, risulta che il valore medio del plateau, per entrambe le concentrazioni, è più basso per i campioni in D_2O che per quelli in H_2O . Questo potrebbe essere, ancora una volta, un dato a favore dell'ipotesi che la diffusione sia più lenta per le sospensioni in D_2O rispetto al caso delle sospensioni in H_2O .

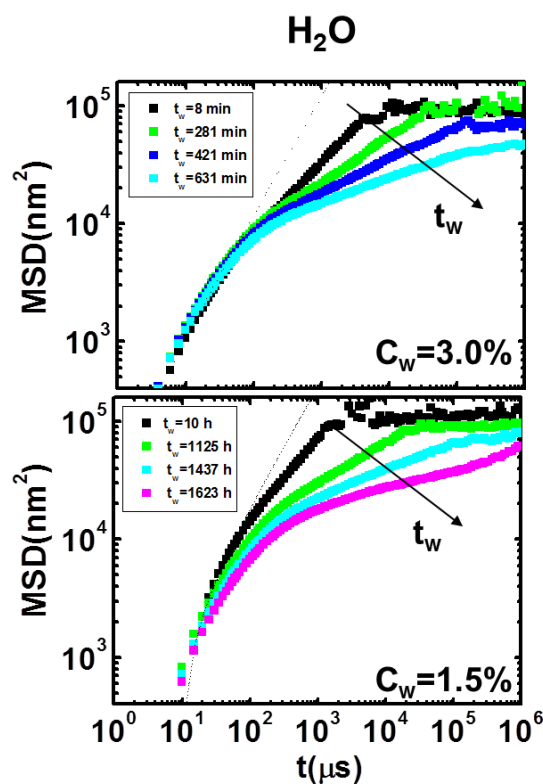


Figura 4.18: Evoluzione dello spostamento quadratico medio con il tempo di invecchiamento t_w per i campioni ad alta ($C_w = 3.0\%$, pannello superiore) e bassa ($C_w = 1.5\%$, pannello inferiore) concentrazione di laponite in H_2O .

4.4.3 Legge di *scaling*

Misure precedenti [77, 119] hanno mostrato l'esistenza di una legge di *scaling* nelle sospensioni di laponite e acqua per diverse concentrazioni di laponite: in particolare entrambi i parametri β e τ_m collasano su due diverse *master curves* per concentrazioni di argilla basse - $0.3\% \leq C_w < 2.0\%$ - e alte - $2.0\% < C_w \leq 3.0\%$ - quando t_w viene riscaloato con t_w^∞ . Qui, a concentrazioni fissate di argilla, proponiamo una legge di *scaling* per la percentuale di acqua pesante nella sospensione, suggerita dal fatto che il parametro B risulta indipendente dalla sostituzione isotopica nel solvente. In figura 4.20

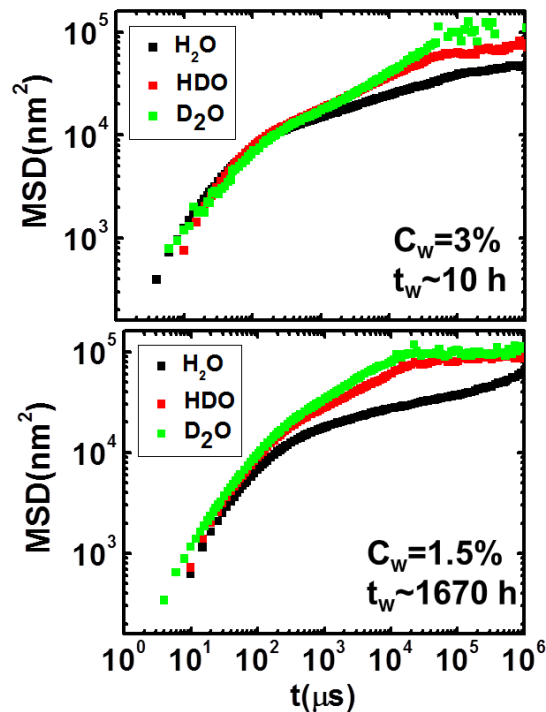


Figura 4.19: Spostamento quadratico medio per i campioni ad alta ($C_w = 3.0\%$, pannello superiore) e bassa ($C_w = 1.5\%$, pannello inferiore) concentrazione di argilla in H_2O , HDO e D_2O a t_w fissato.

e 4.21 sono mostrati i parametri β e τ_m in funzione del tempo di attesa riscaldato, t_w/t_w^∞ , per le concentrazioni di argilla alte (pannelli superiori) e basse (pannelli inferiori).

E' evidente che tutti i dati per i tre diversi solventi H_2O , HDO e D_2O collassano su due *master curve*, caratteristiche dei processi di *ageing* dell'alta e della bassa concentrazione.

In fig. 4.22 riportiamo una sintesi dei risultati mostrati nelle figure 4.20 e 4.21 in una figura unificata, che sottolinea chiaramente l'esistenza e la persistenza di due diverse *master curve*: una per le concentrazioni alte di argilla e un'altra per le basse concentrazioni per tutti i diversi solventi.

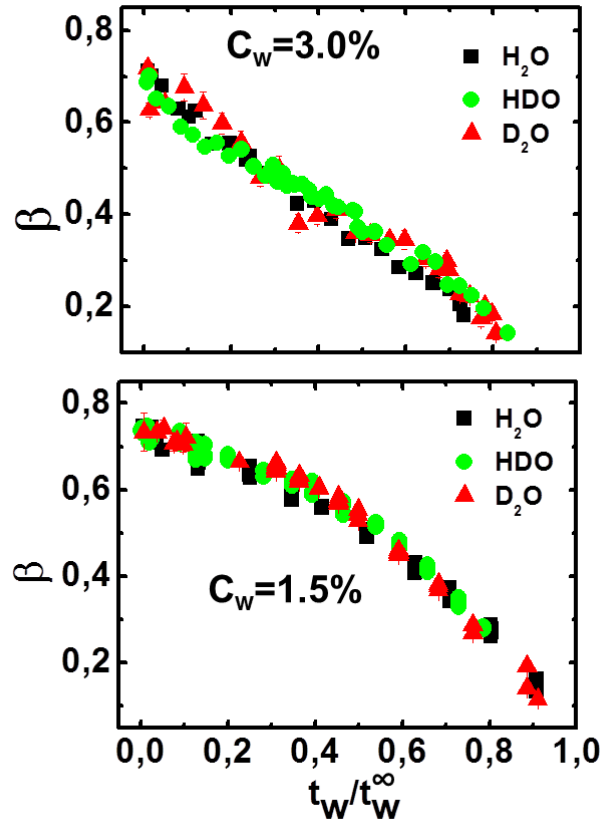


Figura 4.20: Esponente di *stretching* β in funzione della variabile scalata t_w/t_w^∞ per i campioni a concentrazione alta ($C_w = 3.0\%$ - pannello superiore) e bassa ($C_w = 1.5\%$ - pannello inferiore) concentrazione per i tre solventi H_2O , HDO e D_2O .

E' chiaro che le *master curve* relative alle due diverse concentrazioni di argilla non si sovrappongono. Questa è un'altra prova che esistono due strade diverse per raggiungere gli stati non-ergodici, una per le concentrazioni basse e una per le alte: la sostituzione isotopica nel solvente non altera le proprietà fisiche dell'arresto dinamico. In questo modo abbiamo trovato una legge universale per la sostituzione isotopica. Questo significa che in questo sistema le leggi fisiche che governano l'arresto dinamico, mantenendo la loro

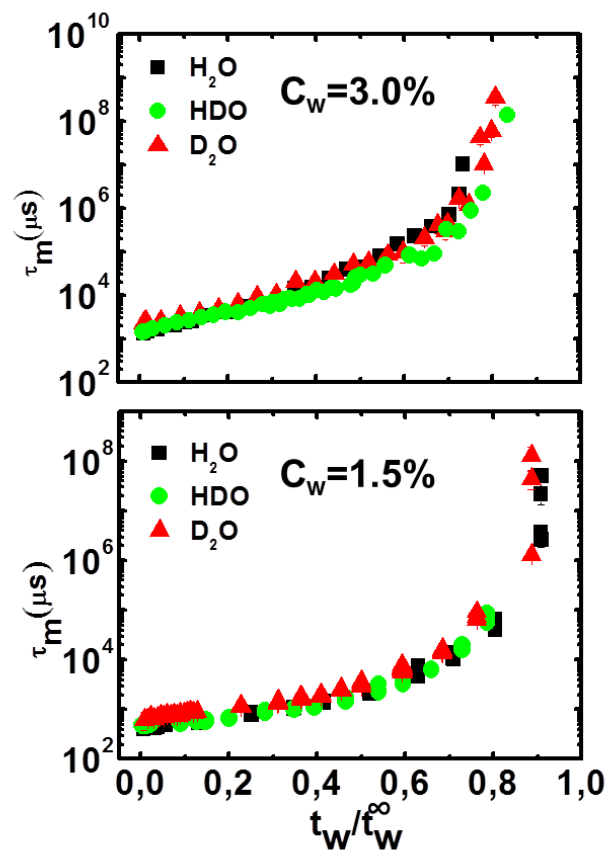


Figura 4.21: Tempo di correlazione medio τ_m in funzione della variabile scalata t_w/t_w^∞ per i campioni ad alta ($C_w = 3.0\%$ - pannello superiore) e bassa ($C_w = 1.5\%$ - pannello inferiore) concentrazione per i tre solventi H_2O , HDO e D_2O .

specifica dipendenza dalla concentrazione di argilla, sono invece indipendenti dalla composizione isotopica del solvente.

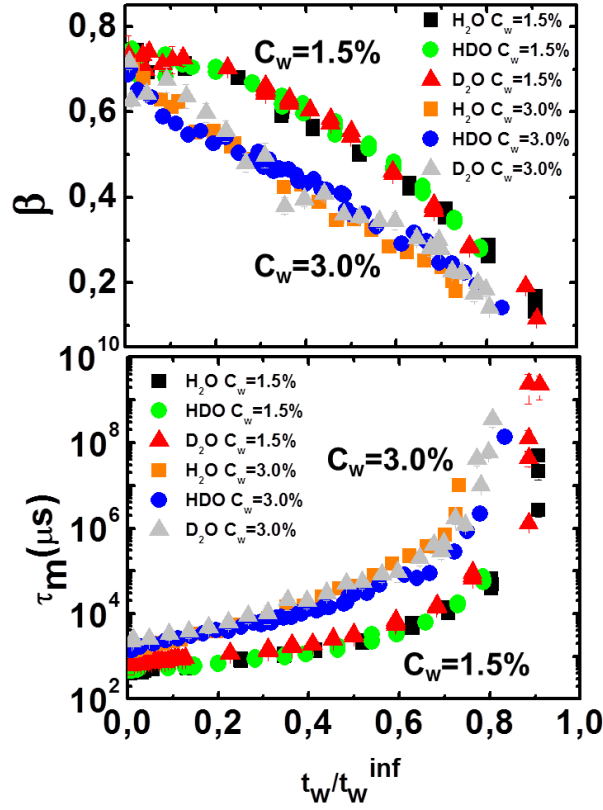


Figura 4.22: Parametri β (pannello superiore) e τ_m (pannello inferiore) in funzione della variabile scalata t_w/t_w^{∞} per i campioni ad alta ($C_w = 3.0\%$) e bassa ($C_w = 1.5\%$) concentrazione per i tre solventi H_2O , HDO e D_2O .

4.4.4 Interpretazione dei dati nell'ambito dello schema del modello di accoppiamento *coupling model*

Testiamo adesso sulle sospensioni di laponite misurate la validità delle previsioni di base del 'modello di accoppiamento' sviluppato da Ngai e collaboratori [20, 21, 22, 23, 24, 25, 121] descritto nel primo capitolo, attraverso i risultati ottenuti dai fit. Sebbene questo approccio teorico sia semiempirico - perché non è in grado di predire i valori del parametro di accoppiamento, o di

identificare la natura esatta delle interazioni, o il particolare meccanismo responsabile dell'accoppiamento - tuttavia è interessante confrontare i risultati sperimentali DLS trovati per le sospensioni di laponite con le sue previsioni. La funzione di fit da noi usata (eq. 4.3) non è esattamente la stessa predetta dal modello di accoppiamento 1.1 1.2 1.4, così ci aspettiamo delle discrepanze rispetto alla teoria. Tuttavia, identificando i valori ottenuti dal nostro fit con i parametri del modello di accoppiamento, considerando $\tau_0 = \tau_1$, $\tau^* = \tau_2$ e $1 - n = \beta$, possiamo testare il modello tramite [20, 21, 22, 23]. Con pochi passaggi, possiamo riscrivere l'equazione di continuità nella forma

$$Y = AX + B, \quad (4.8)$$

dove

$$X = \frac{\beta}{1 - \beta} \log \tau_2 - \frac{1}{1 - \beta} \log \beta. \quad (4.9)$$

e

$$Y = \log \tau_1 / (1 - \beta). \quad (4.10)$$

Per Y in funzione di X ci aspettiamo dunque un andamento lineare con una pendenza teorica data da $A = 1$, mentre l'intercetta è data da $B = \log t_c$. Riportiamo in figura 4.23 i valori di Y in funzione di X , calcolati dai parametri ottenuti attraverso il fit per tutti i campioni misurati, alle concentrazioni $C_w = 3.0\%$ e $C_w = 1.5\%$ e nelle tre diverse miscele isotopiche H_2O , HDO e D_2O (gli errori sono calcolati tramite il metodo della propagazione degli errori).

La linearità prevista dalla teoria è soddisfatta. Le curve per i campioni alla stessa concentrazione ma con i tre diversi solventi si sovrappongono, mostrando indipendenza dal tipo di acqua usata; mentre i dati relativi alle due diverse concentrazioni no, sebbene il coefficiente angolare sia molto simile. Con un fit lineare otteniamo i parametri A e B (fig. 4.24).

Come si prevedeva dalla figura 4.23, la pendenza, data dal parametro A , non mostra una dipendenza né dalla concentrazione né dalla sostituzione isotopica nel solvente, e il suo valor medio (0.64) è più basso rispetto al

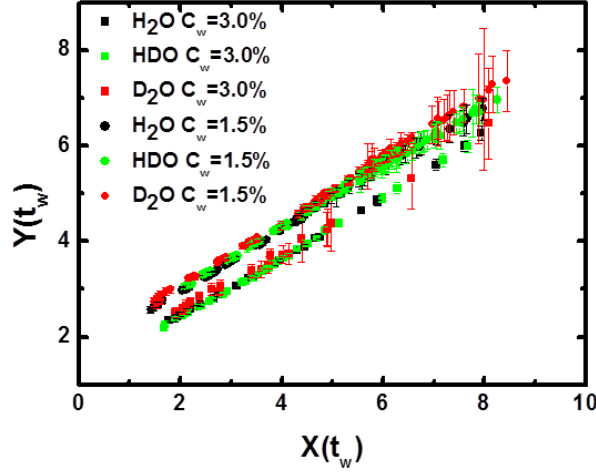


Figura 4.23: Relazione tra i parametri X e Y ricavati nell'ambito del modello di accoppiamento per i campioni ad alta ($C_w = 3.0\%$) e bassa ($C_w = 1.5\%$) concentrazione e per i tre solventi H_2O , HDO e D_2O . L'andamento risulta lineare come previsto dalla teoria.

valore teorico 1. Il valore di B continua invece ad essere indipendente dalla sostituzione isotopica, ma decresce all'aumentare della concentrazione: da una media di 1.9 per la bassa concentrazione a una media di 1.1 per la concentrazione alta. Quindi più il sistema è concentrato, più velocemente viene raggiunto lo stato arrestato (nota: t_c è in entrambi i casi maggiore per la sospensione in D_2O , in accordo con il fatto che la sua dinamica è più lenta). Questo può essere attribuito alle interazioni di accoppiamento tra le particelle, la cui azione diventa più intensa semplicemente aumentando la loro densità. Nell'ambito del modello di accoppiamento questo si può tradurre in termini del parametro t_c , che rappresenta il tempo di *crossover* tra due diversi regimi dinamici del sistema influenzati ($t > t_c$) o non ($t < t_c$) dall'accoppiamento con l'ambiente circostante. Aumentare la concentrazione di laponite rende i valori del tempo critico sempre più brevi, dai $\sim 14\mu s$ per i campioni ad alta concentrazione fino ai $\sim 77\mu s$ per la bassa concentrazione. Se questi numeri fossero attendibili, si potrebbero utilizzare per capire qual-

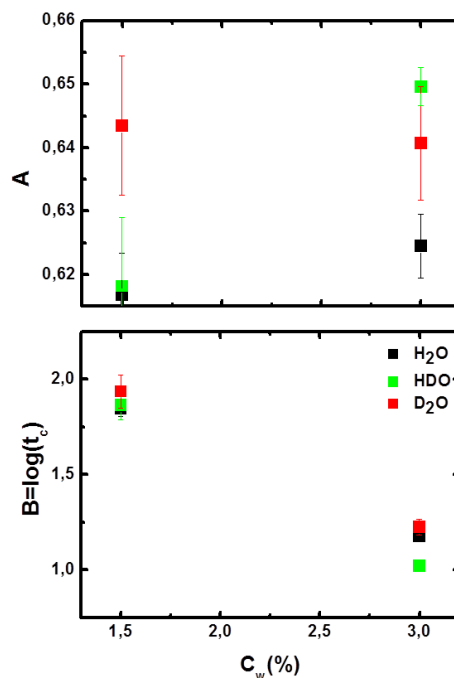


Figura 4.24: Parametri A (pannello superiore) e B (pannello inferiore) in funzione della concentrazione ($C_w = 3.0\%$ e $C_w = 1.5\%$) per i tre solventi H_2O , HDO e D_2O .

cosa in più sul moto delle particelle di laponite per le due concentrazioni a tempi brevi, cioè se le interazioni con le particelle vicine influenzino il moto di particella singola già nel campione ‘giovane’. Considerando che, per entrambe le concentrazioni, il valore iniziale di τ_1 è intorno a $\sim 60\mu m$, potremmo dire che, per l’alta concentrazione, poiché $\tau_1 > t_c$, la correlazione con le particelle vicine entra in gioco da subito; al contrario, per le basse concentrazioni, per le quali $\tau_1 < t_c$, la correlazione, almeno all’inizio, non influenza il moto di particella singola. Questo è in linea anche con l’interpretazione dell’andamento di τ_2 data sopra.

Le discrepanze con il modello nella stima del coefficiente angolare A , come già detto, sono aspettate, poiché i parametri sperimentali usati sono ottenuti da un fit leggermente diverso rispetto a quello considerato nel modello.

Inoltre, anche la presenza di polidispersità nel sistema potrebbe essere presa in considerazione. Tuttavia i risultati ottenuti sembrano in buon accordo qualitativo con la teoria.

4.4.5 Conclusioni sui dati DLS

Abbiamo mostrato che la sostituzione H/D nelle molecole d'acqua nelle sospensioni acquose di laponite non perturba la fenomenologia del processo di *ageing*, ma le sue scale temporali: aumentare la percentuale di deuterio nel solvente induce un rallentamento della dinamica per entrambe le concentrazioni di laponite. Effetti simili sul processo di *ageing* sono stati trovati modificando il potenziale di interazione tra le particelle di laponite aggiungendo concentrazioni opportune di polimero PEO alle sospensioni di laponite [122], sebbene per ragioni fisiche sicuramente diverse. Abbiamo osservato che sia alle alte che alle basse concentrazioni il tempo di arresto dinamico stimato, t_w^∞ , cresce linearmente con la percentuale di D/H , cioè con la massa del solvente. Questo suggerisce che siano i gradi di libertà traslazionali e forse rotazionali del campione a dominare il processo di arresto dinamico, che è più lento nel D_2O a causa della più alta viscosità. Questa evidenza apre le porte ad ulteriori ricerche teoriche sul ruolo del solvente nel determinare il potenziale di interazione. Di solito, infatti, il solvente si tiene in considerazione solo in modo indiretto nel potenziale tra le particelle colloidali, ad esempio attraverso la sua costante dielettrica o l'indice di rifrazione. Potrebbe invece essere utile considerarlo in modo diretto.

E' stata poi trovata una legge di *scaling* per la sostituzione isotopica, simile a quella trovata per i due diversi *range* di concentrazione di laponite: sia i tempi di correlazione medi τ_m che gli esponenti di *stretching* β collassano su due distinte *master curve* tipiche delle basse e delle alte concentrazioni, indipendentemente dalla composizione isotopica del solvente, indicando che i comportamenti dinamici trovati, di gel e vetro colloidale, sono preservati. Questo conferma che la forza che guida la transizione stato ergodico - stato non-ergodico è diversa per le due concentrazioni di argilla e indipendente dalla sostituzione isotopica del solvente. I risultati ottenuti rappresentano

perciò un punto di partenza molto utile per rendere le sospensioni di laponite accessibili ad una grande varietà di tecniche sperimentali che richiedono la sostituzione isotopica H/D , come quelli di *scattering* di neutroni (per esempio SANS e spin ECHO, oltre alla diffrazione) o di risonanza magnetica nucleare (NMR), e per poter così considerare diverse scale temporali e spaziali e proprietà microscopiche strutturali e dinamiche. Inoltre aprono la strada ad ulteriori ricerche teoriche sul ruolo del solvente nel determinare il potenziale di interazione.

Infine abbiamo testato sulle nostre sospensioni di laponite la validità del modello di accoppiamento di Ngai e collaboratori, che lega insieme parametri relativi alla dinamica su diverse scale temporali del sistema, e definisce un tempo di *crossover* tra questi regimi. E' stato trovato un buon accordo con la teoria, almeno a livello qualitativo, avendo usato una descrizione della funzione di autocorrelazione diversa rispetto a quella data dal modello.

La misura dei fattori di struttura, di cui parleremo a breve, è necessaria per chiarire sia la natura che l'origine dello stato arrestato, fornendo una comprensione più profonda della struttura del sistema al variare della concentrazione di argilla.

Capitolo 5

Discussione dei risultati sperimentali: *Neutron Scattering*

Le misure di diffusione di neutroni si sono articolate in quattro sessioni presso la sorgente a spallazione ISIS, vicino Oxford. L'obiettivo è stato quello di sfruttare la novità del diffrattometro NIMROD, ovvero l'accesso simultaneo alla regione di bassi e alti valori di Q , per affrontare il tema dell'*ageing* nei sistemi colloidali dal punto di vista della struttura microscopica. Sono state studiate sospensioni di acqua e laponite alle due concentrazioni di cui si è già discusso nel capitolo precedente, $C_w = 1.5\%$ e $C_w = 3.0\%$, collocate in due diverse zone del diagramma di fase $C_w - C_s$, che evolvono da una fase liquida a una fase arrestata, rispettivamente, di gel e vetro di Wigner. Diversamente dal caso delle misure DLS, l'obiettivo dell'indagine attraverso i neutroni non è stato quello di seguire i campioni nel corso della loro evoluzione, bensì di misurarne soltanto gli stati iniziale, liquido, e finale, arrestato. Il fine ultimo era quello di ottenere informazioni sul meccanismo microscopico e le interazioni tra soluto e solvente che portano a tale transizione di fase, e dare risposte a domande quali: qual è il ruolo delle correlazioni acqua-laponite nei processi gelazione/vetrificazione? Come cambiano queste correlazioni con la concentrazione e con l'*ageing*? C'è una differenza nella struttura microscop-

ica dell'acqua nelle fasi di gel e vetro? Se la laponite forma un *network* percolante con la gelazione, qual è la relazione di questo *network* con quello dei legami-idrogeno dell'acqua?

Durante il primo turno di misure sono stati studiati i campioni a bassa concentrazione ($C_w = 1.5\%$) nelle tre diverse miscele isotopiche, H_2O , HDO e D_2O , appena preparati ($t_w \sim 0$). Gli stessi campioni sono stati lasciati invecchiare per poi ripetere l'esperimento a distanza di alcuni mesi ($t_w \sim$ mesi) sui campioni oramai arrestati. Nella seconda sessione sono stati seguiti - misurandoli ogni tre ore circa - anche i campioni ad alta concentrazione ($C_w = 3.0\%$) nel corso di due giorni, preparando per primo il campione in D_2O , poi quello in HDO e infine quello in H_2O , in base alla previsione del tempo di arresto stimata tramite le misure di *Dynamic Light Scattering*. Tuttavia i cambiamenti strutturali osservati nel *range* delle 28 ore, sulle scale di lunghezza indagate tramite la diffusione di neutroni, sono risultati trascurabili, nonostante i campioni apparissero alla vista effettivamente arrestati. Per i campioni al 3% si è pensato quindi di ripetere le misure ad un tempo di invecchiamento dell'ordine di qualche mese, poiché due giorni, sufficienti per il raggiungimento dell'arresto dal punto di vista dinamico, in realtà non permettevano di osservare riarrangiamenti strutturali su distanze dell'ordine dell'Å. Del resto anche i dati SAXS disponibili in letteratura [40] non mostrano cambiamenti significativi con il tempo di invecchiamento per il campione a $C_w = 3\%$ sulle scale di tempo caratteristiche della dinamica (DLS). Per questo si è pensato di ricorrere alla sottomissione di un secondo proposal per avere un quadro completo della struttura degli stati arrestati sia per le alte che per le basse concentrazioni. La terza e la quarta sessione di misure sono state volte a un'indagine strutturale dei campioni ad alta concentrazione, appena preparati e poi a distanza di un mese e mezzo. In questo caso si sono effettivamente osservati i cambiamenti strutturali dovuti all'arresto anche su scale di lunghezza dell'ordine dell'Å.

In sintesi, le misure effettuate presso la sorgente di neutroni ISIS sono le seguenti:

- di campioni a $C_w = 1.5\%$ (bassa concentrazione) appena preparati ('gio-

vani’) e a distanza di un anno (‘invecchiati’);

- di campioni a $C_w = 3.0\%$ (alta concentrazione) seguiti per due giorni durante il processo di invecchiamento;

- dei campioni a $C_w = 3.0\%$ misurati giovani e dopo un mese (tempo di *ageing* inusuale, più lungo rispetto a quello solitamente usato con altre tecniche sugli stessi campioni);

- di un campione a $C_w = 2.2\%$ solo in D_2O e soltanto giovane;

- di acqua pura, perché su NIMROD, appena inaugurato, non era mai stata misurata.

Per i campioni ad alta concentrazione, la cui dinamica di invecchiamento è più veloce, si è posto il problema del tempo di acquisizione. Una singola misura di neutroni, infatti, per avere una buona statistica richiede un tempo di acquisizione molto più lungo (almeno due ore) rispetto a quello delle misure DLS (pochi minuti) o di raggi X (pochi secondi). Poteva esserci il rischio di mediare informazioni date da un sistema in evoluzione. Il minimo tempo di misura possibile è stato di 30 minuti circa; questo tuttavia non è stato un problema, poiché, come già detto, i cambiamenti strutturali dal punto di vista dei neutroni si sono rivelati più lenti rispetto all’evoluzione dinamica osservata tramite DLS.

In questo capitolo, dopo alcuni cenni ai problemi di un esperimento reale, in generale e, in particolare, dei dati raccolti con NIMROD, verrà illustrata una procedura euristica che si è dovuta sviluppare per correggere gli errori sistematici; verranno poi discussi i dati di diffrazione corretti e, infine, i risultati di simulazioni EPSR effettuate sui dati corretti in modo euristico, che permettono di trarre informazioni più specifiche sui campioni.

5.1 Procedimento di analisi dei dati di diffrazione di neutroni

Come già accennato nel terzo capitolo, l'analisi dei dati acquisiti con il diffrattometro di ultima generazione NIMROD si è prospettata come una sfida di per sé, non essendo stata ancora resa 'user friendly'. I dati corretti tramite il programma di elaborazione Gudrun, utilizzato per il diffrattometro SANDALS, contengono ancora notevoli contributi indesiderati di *scattering* anelastico e multiplo residui. Questa inadeguatezza di Gudrun è dovuta alle differenze tra NIMROD e SANDALS già descritte nel terzo capitolo: sostanzialmente, il diverso *range* di lunghezze d'onda dei neutroni incidenti, che nel primo caso si estende verso lunghezze d'onda maggiori, fino a $\lambda_{max} = 10 \text{ \AA}$, mentre per SANDALS $\lambda_{max} = 5 \text{ \AA}$. Il segnale anelastico dei neutroni diffusi che ne deriva ha caratteristiche diverse: se per i neutroni veloci è approssimabile con un andamento lineare crescente per $Q \rightarrow 0$, ed è dovuto a scambi di energia che coinvolgono solo i gradi di libertà traslazionali dei nuclei bersaglio, per neutroni lenti la forma del contributo anelastico diventa più complessa, per il coinvolgimento di gradi di libertà anche rotazionali e vibrazionali dei nuclei diffusori. Inoltre, anche il segnale di multiplo è di maggiore entità per neutroni lenti. Persino il segnale dell'acqua pura risulta notevolmente deformato, ed è da quello che si è dovuti ripartire per elaborare un nuovo metodo di correzione dei dati.

Di seguito saranno descritti i problemi dell'esperimento reale - in particolare, lo *scattering* anelastico e lo *scattering* multiplo - e il metodo euristico di correzione dati elaborato al fine di ottenere risultati ragionevoli, il cui primo passo è comunque l'elaborazione dei conteggi grezzi tramite Gudrun.

5.1.1 I problemi di un esperimento reale: *scattering* anelastico e *scattering* multiplo

Nel terzo capitolo abbiamo visto che la teoria prevede che la diffusione sia elastica e che l'evento di *scattering* sia singolo. In un esperimento reale questo non è sempre vero: c'è una percentuale di neutroni che scambia energia con i nuclei del campione (contributo anelastico) o che è soggetto a

diversi urti all'interno del campione prima di uscirne (contributo di *scattering* multiplo, come si vede in figura 5.2). I due problemi vengono considerati separatamente a livello sia teorico che pratico: quando si parla di anelastico, si suppone che lo *scattering* sia singolo; viceversa, quando si affronta il problema del multiplo, si suppone che non ci sia scambio di energia tra neutrone e nucleo.

Nel nostro esperimento reale questi due contributi sono evidenti in figura 5.1, dove è mostrato, a titolo di esempio, il segnale 'grezzo' in funzione di Q di una delle sospensioni indagate di laponite e D_2O misurato dai diversi banchi di detector, ad angoli di diffusione diversi.

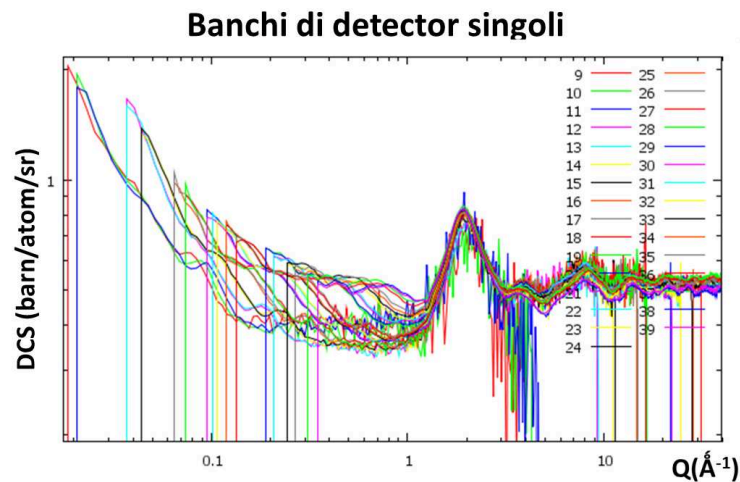


Figura 5.1: Esempio di come si presenta il segnale dei diversi banchi di detectors a diversi angoli dopo la correzione attraverso il programma di elaborazione dati Gudrun: è evidente la presenza residua dei contributi di *scattering* anelastico e multiplo.

Il segnale 'buono' - quello che si desidera estrapolare - è dato dai picchi che non si spostano in Q a seconda dell'angolo del detector. Il segnale che invece si sposta, o mostra un'intensità diversa a seconda dell'angolo, è segnale spurio da rimuovere, essendo privo di informazioni strutturali. Si osserva soprattutto a bassi valori di Q , ma, in alcuni casi, in particolare nei campioni contenenti idrogeno, comporta una vera e propria deformazione

dell'intero spettro. Vediamo perché.

Segnale di multiplo

Per *scattering* multiplo si intende la diffusione del neutrone incidente da parte di diversi nuclei all'interno del campione, piuttosto che da parte di uno solo (figura 5.2); è tanto maggiore quanto più il campione è spesso.

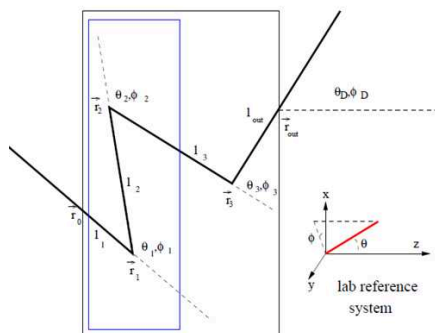


Figura 5.2: Rappresentazione grafica del fenomeno di *scattering* multiplo all'interno del campione.

La presenza di *scattering* multiplo compromette il significato dell'angolo di diffusione θ , che si riferisce allo *scattering* singolo, invalidando la relazione teorica per lo *scattering* elastico $Q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, fondamentale per capire la figura 5.1: si perde la relazione biunivoca tra θ e Q , una volta nota la lunghezza d'onda λ dal tempo di volo. Per questo motivo, se si guardano i singoli banchi in Q in figura 5.1, i bozzetti a bassi valori di Q , dati dal multiplo, si muovono a seconda dell'angolo del banco di detector θ , contrariamente ai picchi realmente significativi della struttura, che rimangono invece fermi in Q . A livello teorico, il segnale di multiplo è di forma non banale per campioni "strutturati", ovvero con $S(Q)$ non costante; infatti vale la relazione per la sezione d'urto totale [123]:

$$\sigma_{S,1}^*(\lambda) = \sigma_{inc} + \frac{1}{2}\sigma_{coh} \int_0^\pi d\theta \sin \theta S(Q), \quad (5.1)$$

dove l'integrale è legato al contributo del multiplo dipendente dalla struttura

del campione (se $S(Q) = 1$ ritorna l'espressione teorica standard $\sigma_S = \sigma_{inc} + \sigma_{coh}$). Anche per questo, di solito, si tende a scegliere celle portacampione di materiale con sezione d'urto prevalentemente incoerente, come, ad esempio, il metallo *TiZr*. Senza approfondire la trattazione teorica del problema del multiplo, cosa che esula dai nostri scopi, a livello intuitivo possiamo dire che neutroni più lenti sono maggiormente soggetti allo *scattering* multiplo, poiché rimangono più a lungo all'interno del campione e vengono deviati più facilmente rispetto ai neutroni più energetici. Per questo il problema risulta accentuato per i dati di NIMROD. Inoltre, il problema del multiplo è di solito maggiore a bassi valori di Q , poiché, tra gli urti multipli possibili, quello doppio è il più probabile, ed è stato dimostrato che, in questo caso, il neutrone viene deviato ad angoli piccoli [124].

Nel caso dei campioni di laponite e acqua, la maggiore responsabile del segnale di multiplo è, presumibilmente, la cella portacampione, scelta di silica, materiale piuttosto strutturato, invece che di metallo *TiZr*, perché è stato osservato che il contatto con il metallo accelera l'invecchiamento delle sospensioni di laponite e acqua, e questo avrebbe introdotto una variabile incontrollata nell'esperimento.

Contributo anelastico

Vediamo più nel dettaglio cosa si intende per contributo anelastico. Ovviamente non è sempre vero che il neutrone non scambia energia col nucleo con il quale interagisce, e che quindi (approssimazione statica) consente di fare "un'istantanea" del sistema come se i nuclei fossero fermi. Sia perché il tipo di campione studiato è un liquido, sia perché, per i neutroni termici, con energia intorno ai 25 meV, la condizione che l'energia del neutrone sia molto maggiore di quella cedibile al nucleo - alla base dell'approssimazione statica - non è verificata.

Formalmente, la sezione d'urto differenziale elastica si può definire attraverso un integrale della sezione d'urto doppio differenziale $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ (la sua controparte dinamica, che entra in gioco negli esperimenti in cui si effettua un'analisi in energia) su tutti gli scambi di energia possibili tra neutrone e nucleo $d\omega$, da calcolare lungo un percorso a Q costante:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \lim_{Q \rightarrow Q_e} \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} d\omega, \quad (5.2)$$

dove $Q_e = 2k_e \sin(\theta/2)$ è il valore di Q per la diffusione elastica. La presenza di una componente anelastica determina una distorsione di questa sezione d'urto, per il fatto che le misure, nel nostro caso, sono effettuate integrando, in realtà, a θ costante, e, se l'urto è anelastico, ad un determinato valore di θ corrisponde un intero *range* di Q possibili, piuttosto che un solo valore Q_e (fig. 5.3). Anche in questo caso - come per lo *scattering* multiplo, ma per ragioni diverse - si perde infatti la corrispondenza biunivoca tra θ e Q_e , una volta nota λ dei neutroni incidenti, propria dello *scattering* elastico. La sezione d'urto teorica non coincide con quella che si misura, che è data invece da un integrale su un cammino ad angolo θ costante, in cui entrano in gioco efficienza del detector ϵ , cammino di volo, flusso, il fattore di struttura dinamico $S(Q, \omega)$:

$$\Sigma(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi(\lambda)\epsilon(\lambda')\lambda(a+1)}{\Phi(\lambda_e)\epsilon(\lambda_e)(a+(\lambda'/\lambda)^3)} S(Q, \omega) d\omega. \quad (5.3)$$

Compaiono il rapporto tra flusso Φ incidente e di diffusione elastica, il rapporto tra le efficienze ϵ dei detector per l'energia dei neutroni diffusi e per l'energia dei neutroni diffusi in modo elastico e lo jacobiano per passare dalle variabili tempo di volo e θ alla variabile ω ; quest'ultimo, per una sorgente pulsata, dipende dal fattore geometrico $a = L_1/L_2$, dove L_1 e L_2 sono, rispettivamente, il cammino primario dei neutroni, dal moderatore al campione, e il cammino secondario, dal campione al detector. In un esperimento reale il limite inferiore dell'integrale è dato di solito da una soglia di rilevazione minima del detector, mentre il limite superiore è dato dall'energia massima che il neutrone può cedere al campione, E_0/\hbar , dove E_0 è l'energia dei neutroni incidenti.

In figura 5.3 è riportato il piano cinematico (Q, ω) a θ fissato, per un diffrattometro a tempo di volo. I limiti superiore e inferiore sull'energia trasferita per un dato valore di Q sono determinati dalle equazioni cinematiche di conservazione del momento e dell'energia:

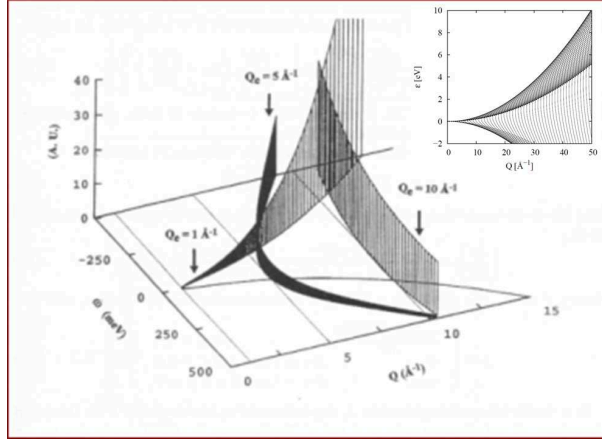


Figura 5.3: Il cammino di integrazione calcolato per un diffrattometro a tempo di volo con $a = 11/4$ ad un angolo di diffrazione fissato di $\theta = 20^\circ$, a valori di Q_e selezionati. Sull'asse verticale è riportata la funzione peso che moltiplica $S(Q, \omega)$. Nell'inset: regione cinematica permessa in base all'equazione 5.4: traiettorie a tempo di volo costante ad un angolo di diffrazione fissato di 30.71° .

$$\begin{cases} Q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \theta \\ E_n = \frac{\hbar^2}{2m} (k_i^2 - k_f^2), \end{cases}$$

che si possono sintetizzare in un'unica equazione

$$(Q/k_i)^2 = \left\{ 2 - (\hbar\omega/E_0) - 2[1 - (\hbar\omega/E_0)]^{1/2} \cos \theta \right\}. \quad (5.4)$$

Per questo integrare su θ non è equivalente a integrare su Q . Osserviamo che, maggiore è il valore di Q , più Q rimane costante al variare di ω , per cui il problema è più drammatico a bassi valori di Q . Inoltre, più è piccolo l'angolo di diffrazione θ , più le traiettorie sul piano (Q, ω) diventano parallele all'asse ω . Le righe verticali in fig. 5.3 rappresentano la funzione peso di $S(Q, \omega)$, anch'essa circa costante a valori di Q alti, mentre, per bassi valori di Q , risulta molto intensa nel lato anti-Stokes, e trascurabile nel lato Stokes. Questo fa capire che il contributo anelastico peggiora al crescere della temperatura, che, aumentando, rende i livelli di energia alti più popolati.

E' stato inoltre dimostrato [125], con il calcolo dell'energia media scambiata (momento primo di $S(Q, \omega)$), che lo *scattering* anelastico è trascurabile nella sezione d'urto coerente, mentre si ripercuote soprattutto nella parte incoerente dello *scattering*, rendendola dipendente da θ . E' stato anche dimostrato che cresce al diminuire della massa del nucleo diffusore, cosa comprensibile anche a livello intuitivo: il contributo dello *scattering* anelastico è maggiore per campioni - come le sospensioni di laponite e acqua considerate - contenenti atomi leggeri, ovvero di massa confrontabile con quella del neutrone, come l'idrogeno.

Per NIMROD il problema dell'anelastico è amplificato dall'ampio *range* di lunghezze d'onda dei neutroni incidenti, per la presenza di neutroni lenti. Spieghiamo perché. Per capire concretamente come lo *scattering* anelastico influisce sull'esperimento reale, mostriamo in figura 5.4 il segnale delle acque pure H_2O , HDO e D_2O misurato con NIMROD.

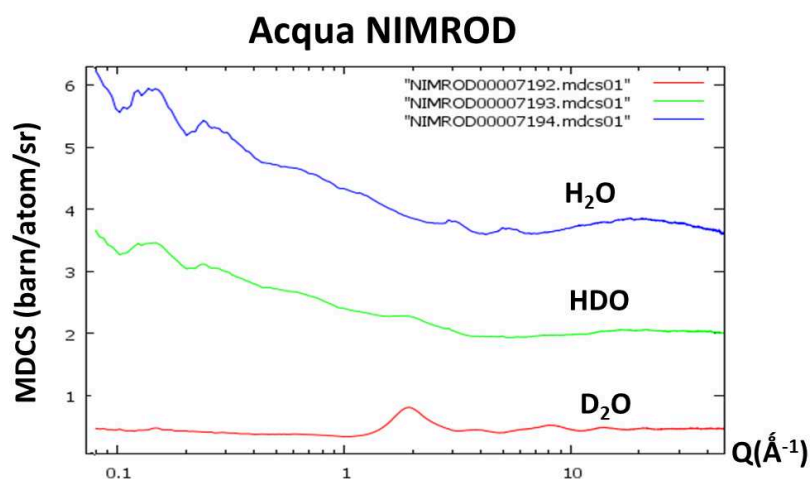


Figura 5.4: Segnali misurati MDCS (*Merged Differential Cross Section*) delle tre acque pure utilizzate per la tecnica della sostituzione isotopica - H_2O , HDO e D_2O - misurate con NIMROD ed elaborate con il programma di elaborazione dati Gudrun.

Per fluidi molecolari - senza strutture su scala nanometrica - il segnale di diffrazione misurato dovrebbe presentare un andamento costante nei limiti

$Q \rightarrow 0$ e $Q \rightarrow \infty$, e dei picchi caratteristici della struttura a valori di Q intermedi. In figura 5.4 si può osservare come il segnale a bassi Q - in particolare per l' H_2O e l' HDO - presenti una risalita indesiderata, e inoltre, in particolare per l' H_2O , si abbia una vera e propria deformazione dell'intero spettro, una sorta di "bombatura" anche ad alti valori di Q . Sia la risalita che la deformazione sono frutto del contributo anelastico (mentre i picchi che si osservano a bassi valori di Q sono dovuti al multiplo o a problemi strumentali). Infatti, effettuando calcoli analitici per stimare l'anelastico per diversi sistemi semplici [126], si è concluso che il tipo di deformazione dello spettro è legato ai gradi di libertà coinvolti nello scambio di energia in questione. Ad esempio, la risalita a bassi Q risulta legata al coinvolgimento di quelli traslazionali, mentre la forma a bombatura è risultata tipica del coinvolgimento di gradi di libertà vibrazionali del nucleo (figura 5.5).

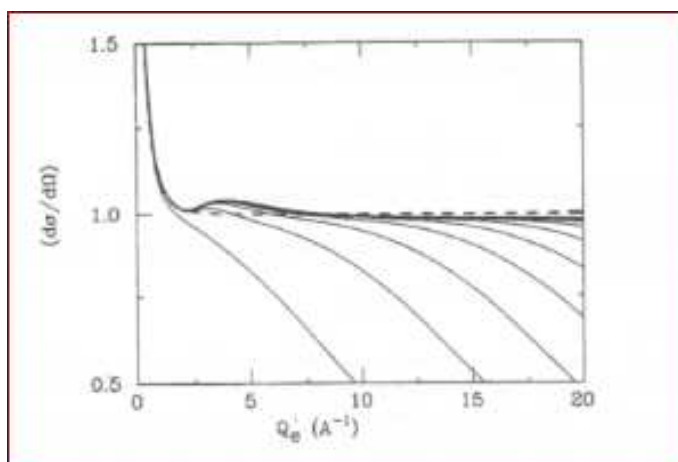


Figura 5.5: Sezione d'urto differenziale con contributi anelastici ricavata da calcoli analitici per oscillatori armonici isotropi, considerando anche gradi di libertà vibrazionali e traslazionali. Le curve diverse corrispondono a quanti livelli di oscillatore sono considerati nel calcolo; la posizione della bombatura dipende dalla frequenza di oscillazione [126].

In figura 5.4 possiamo notare come, per il D_2O , il problema dell'anelastico, sebbene presente, sia meno importante, dal momento che un nucleo di deuterio è più pesante rispetto all'idrogeno e ha una sezione d'urto preva-

lentamente coerente.

Per le caratteristiche suddette dei contributi di *scattering* multiplo ed anelastico, che compromettono la validità della relazione $Q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, è importante che le correzioni di questi due contributi siano effettuate banco per banco.

5.1.2 Primo passo della correzione dati: correzione del dato grezzo tramite il programma di analisi dati Gudrun

I dati grezzi, dati dal semplice conteggio dei neutroni rilevati dai singoli detector fissati a diversi angoli, devono essere sottoposti a diverse correzioni standard. Di seguito ne sono elencate alcune [127].

- Rimozione del segnale di *background*, costituito da quella parte di neutroni conteggiati presenti nella zona del fascio incidente perché provenienti da altri strumenti vicini, o dall'atmosfera stessa. Per questo si effettua una misura dello strumento vuoto, che viene direttamente sottratta.

- Normalizzazione del segnale misurato rispetto al flusso incidente. Avviene grazie ai conteggi di un monitor - un detector con un'efficienza debole, in modo da rimuovere solo una minima parte del fascio incidente - posto tra il moderatore e il campione.

- Normalizzazione dei dati rispetto al campione di vanadio per porli su una scala assoluta. Il vanadio viene scelto come standard perché caratterizzato da una sezione d'urto di *scattering* totalmente elastica e incoerente, dominata dal contributo dello *scattering* di singolo atomo, quindi sostanzialmente isotropa, piatta in Q o θ .

- Correzione per l'attenuazione, che deriva da assorbimento di neutroni da parte del campione e dallo *scattering* multiplo; questa correzione coinvolge i contributi sia del campione che della cella. In un esperimento reale la sezione

d'urto totale è data da due termini, uno dovuto alla diffusione, $\sigma^{(s)}(\lambda)$, e uno dovuto all'attenuazione, $\sigma^{(a)}(\lambda)$:

$$\sigma^{(t)}(\lambda) = \sigma^{(s)}(\lambda) + \sigma^{(a)}(\lambda).$$

Il contributo dell'attenuazione, $\sigma^{(a)}(\lambda)$, trascurata nella teoria, dipende dall'energia dei neutroni incidenti, ed è legata alla parte immaginaria delle lunghezze di *scattering* b , che nella teoria erano stati trattati come numeri reali. Lontano da risonanze (che di solito si verificano per $E > 1$ eV), la sezione d'urto di assorbimento dei neutroni viene considerata una funzione lineare della lunghezza d'onda, ed è quindi maggiore per neutroni lenti. La costante di proporzionalità $\sigma^{(a)}$ è tabulata per neutroni termici di velocità 2200 m/s, ovvero con $\lambda = 1.7982$ Å, ma per lunghezze d'onda diverse si può calcolare facilmente attraverso la relazione:

$$\sigma^{(a)}(\lambda) = \sigma^{(a)}(1.7982)(\lambda/1.7982).$$

E' utile misurare anche il segnale trasmesso del campione, mentre se ne misura la diffusione. Vale infatti la relazione:

$$TRANSM(\lambda) = \exp(-MUT(\lambda)L),$$

dove L è lo spessore del campione e $MUT(\lambda) = \rho\sigma^{(t)}(\lambda)$ è un coefficiente di attenuazione, che è inversamente proporzionale al libero cammino medio del neutrone all'interno del campione e, di conseguenza, direttamente proporzionale allo *scattering* multiplo; conoscendo anche la densità del campione, ρ , si ricava $\sigma^{(t)}$. Dalla conoscenza di $\sigma^{(a)}$ e $\sigma^{(t)}$ si potrebbe ricavare $\sigma^{(s)}$. Tuttavia, Gudrun corregge attenuazione e multiplo separatamente. Per l'attenuazione stima dei coefficienti correttivi (coefficienti di Paalman e Pings [128]) del segnale diffuso, mentre il segnale di multiplo viene stimato analiticamente come un integrale sull'angolo di *scattering* del primo evento. Nella funzione integranda compare un fattore di attenuazione, legato a $\sigma^{(t)}$, e si usa la sezione d'urto di diffusione media per ogni componente (campione, cella, vanadio) per una data lunghezza d'onda, assumendo che gli atomi diffondano in modo isotropo. Vengono inoltre usate informazioni

come la dimensione del fascio di neutroni, la geometria del campione e la sua composizione.

- Sottrazione del segnale della cella.
- Correzione del contributo anelastico, opzionale. Consiste nel moltiplicare il segnale a basso angolo per una funzione a gradino o servirsi della temperatura di Placzek.

Per effettuare queste correzioni sono quindi necessarie diverse misure, oltre a quella del campione vero e proprio: in particolare, la misura del *background* (strumento vuoto), del vanadio e della cella. Inoltre, tutte le correzioni effettuate fino a questo punto riguardano il segnale dei differenti banchi di detector separatamente, e alla fine viene prodotto un file di estensione *.dcs* (*Differential Cross Section*) con i segnali relativi a 39 banchi di detector. Il contributo dei diversi detector ai diversi angoli viene poi sommato per costruire la sezione d'urto differenziale totale, in un unico file con estensione *.mdcs* (*Merged Differential Cross Section*), in *barns/atomo/sr*:
$$MDCS = \frac{\sigma_{incoh}}{4\pi} + \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S(Q).$$

Nonostante le correzioni effettuate da Gudrun, i dati ottenuti non sono soddisfacenti, perché, come già detto, risultano gravemente affetti da contributi di *scattering* multiplo e anelastico residui.

5.1.3 Elaborazione di un nuovo metodo di correzione dei dati per rimuovere i contributi di *scattering* multiplo e anelastico

Per correggere ulteriormente i dati elaborati tramite Gudrun è stato quindi necessario ricorrere a una procedura euristica. I problemi residui sono dovuti sostanzialmente allo *scattering* anelastico - che talvolta deforma l'intero spettro attraverso una pendenza a bassi valori di Q e una bombatura a valori di Q intermedi e alti - e allo *scattering* multiplo, che si manifesta di solito sotto forma di picchi spuri a bassi valori di Q . Ma ci sono anche problemi strumentali, dati da un *mismatch* tra diversi banchi di detector a

bassi valori di Q , soprattutto per i banchi a basso angolo.

Per prima cosa è stata affrontata la correzione dei dati di acqua pura; in un secondo momento si è passati alla correzione dei dati dei campioni veri e propri. Ogni singola misura ha richiesto una correzione attenta, anche nel tener conto di banchi non funzionanti, sempre diversi, nelle varie sessioni di misura, eliminati con Gudrun imponendo che il numero di neutroni registrato per ogni detector rientri tra $\langle n \rangle - \sigma_n$ e $\langle n \rangle + \sigma_n$, dove $\langle n \rangle$ e σ_n sono, rispettivamente, media e deviazione standard del numero di neutroni registrati per ogni banco di detector.

Correzione dei dati di acqua pura

I dati di H_2O , HDO e D_2O sono stati corretti, per ognuno dei trentanove banchi di detector, nello spazio λ . Questa scelta è, in base alla teoria, più corretta, in quanto sia il segnale di multiplo che di anelastico invalidano la relazione di corrispondenza biunivoca tra (θ, λ) - misurati in modo diretto rispettivamente dalla posizione fissata del detector e dal tempo di volo - e il momento scambiato Q , che viene invece ricavato in modo indiretto dalla relazione $Q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$. Per spiegare come è stata effettuata la correzione euristica, partiamo dalla figura 5.6, in cui è mostrato, in rosso, il segnale rilevato da un singolo banco di detector per il D_2O puro, da correggere.

In verde è mostrato il segnale di multiplo stimato. Come si può vedere, esso è dato da una serie di picchi spuri che in λ risultano fissati per ogni banco (non variano a seconda di θ); per questo è stato calcolato come una media del segnale misurato a valori di λ grandi, maggiori dei valori di λ dove sono visibili i picchi di diffrazione. La correzione è stata ottenuta sottraendo questo multiplo medio ad ogni banco di detector. In figura 5.6, in blu, è mostrato invece un fit (lineare per il D_2O , quadratico per H_2O e HDO) attraverso il quale si è stimato il segnale anelastico, diverso per ogni banco, e che è stato poi sottratto al segnale stesso. I dati corretti dei diversi banchi di detector, infine, sono stati trasformati nello spazio Q tramite la relazione $Q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ e sommati per riottenere la nuova *Merged differential cross section* (MDCS).

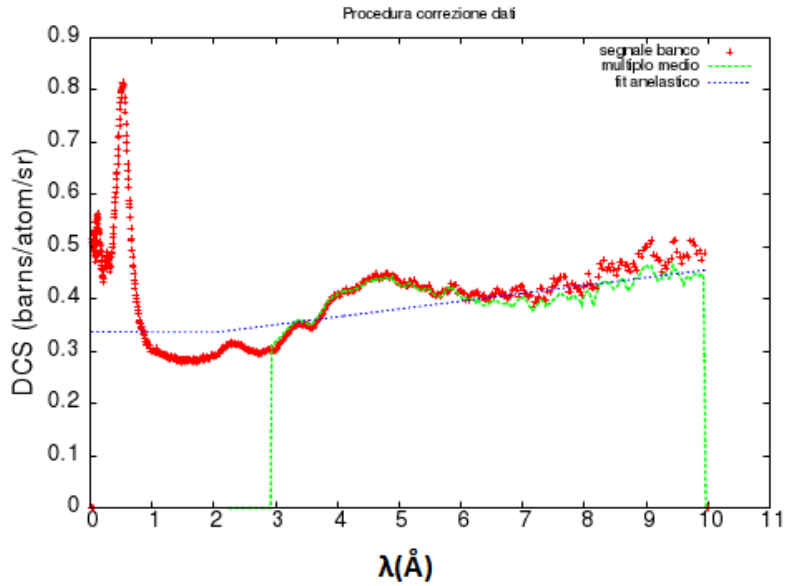


Figura 5.6: Segnale di D_2O rilevato da un singolo banco di detector (rosso), segnale di multiplo medio stimato dai contributi dei diversi banchi (verde) e fit lineare del segnale anelastico (blu), da sottrarre per $\lambda > \lambda_{min}$.

- **Acqua deuterata D_2O**

Poiché per il D_2O il contributo anelastico è di minore entità, il primo passo è stato correggere lo *scattering* multiplo, e in un secondo momento, quello anelastico, che per il D_2O si manifesta come una pendenza ad alti valori di λ , stimabile quindi attraverso un fit lineare per ogni banco. Il confronto tra il segnale di partenza prodotto da Gudrun e il segnale corretto tramite questa procedura euristica è mostrato in figura 5.7, in scala logaritmica sull'asse Q per enfatizzare l'andamento a bassi valori di Q .

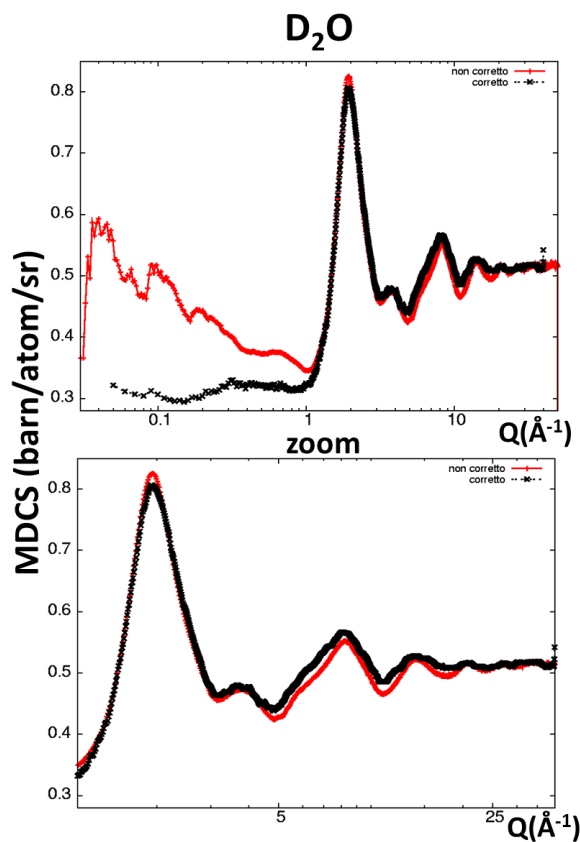


Figura 5.7: Segnale di D_2O misurato con NIMROD, prima (rosso) e dopo (nero) la correzione euristica.

- **Acqua leggera H_2O**

Per l' H_2O , per il quale l'anelastico affligge il segnale sull'intero *range* di Q , è stato questo il primo problema da risolvere. Come per il D_2O , si è stimato tramite un fit, questa volta quadratico, l'anelastico da sottrarre al segnale per ogni banco di detector. In un secondo momento è stato rimosso il contributo dello *scattering* multiplo per ogni banco. Il confronto tra il segnale di partenza di Gudrun e il segnale corretto tramite questa procedura euristica è mostrato in figura 5.8.

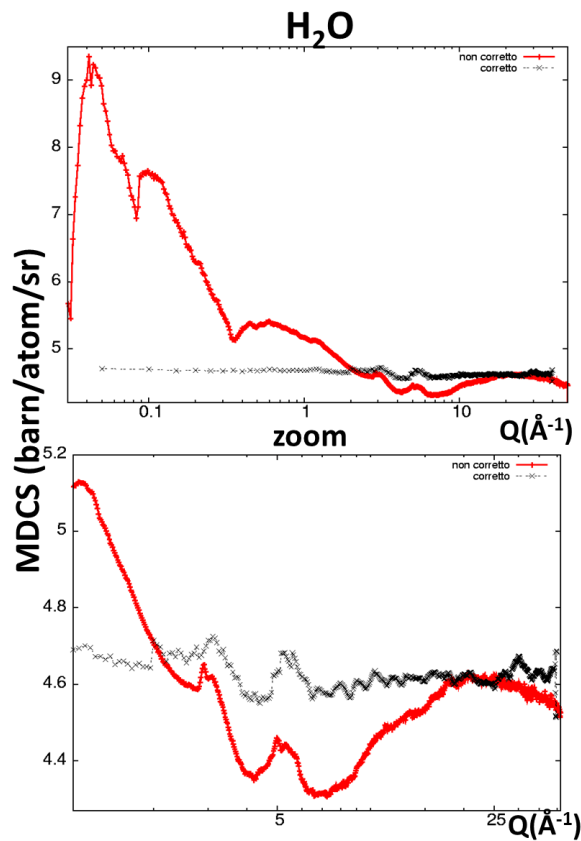


Figura 5.8: Segnale di H_2O misurato con NIMROD, prima (rosso) e dopo (nero) la correzione euristica.

- Miscela equimolare HDO

La procedura di correzione per l' HDO è analoga a quella usata per l' H_2O , trattandosi, in entrambi i casi, di campioni idrogenati affetti dal contributo anelastico su tutto il *range* di Q . Il confronto tra il segnale di partenza prodotto da Gudrun e il segnale corretto è mostrato in figura 5.9, in cui è riportata anche la misura dello stesso campione effettuata con il diffrattometro di generazione precedente SANDALS, che presenta evidentemente

meno problemi di segnale anelastico.

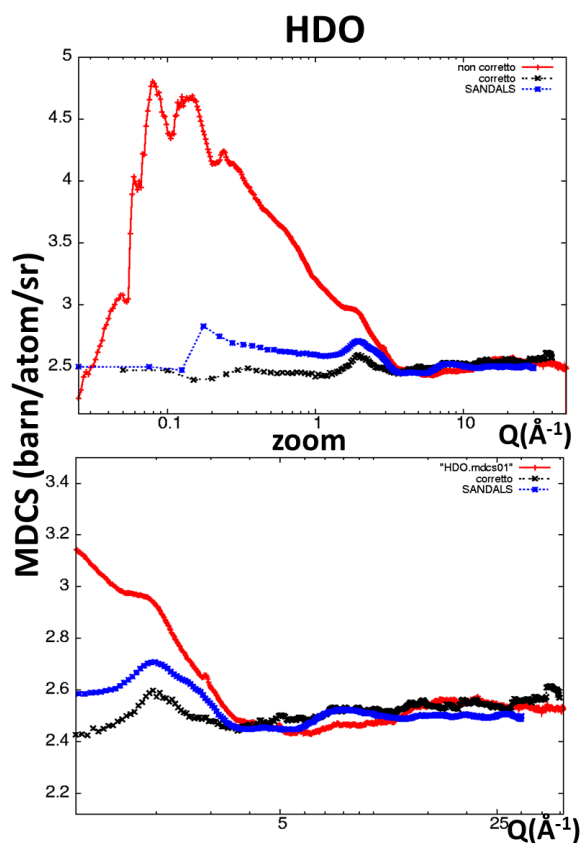


Figura 5.9: Segnale di *HDO* misurato con NIMROD, prima (rosso) e dopo (nero) la correzione euristica; il segnale blu è uno spettro di *HDO* misurato con il diffrattometro di generazione precedente SANDALS presso ISIS.

Correzione dei dati relativi alle sospensioni acquose di laponite

I dati di acqua pura sono un buon punto di partenza sia per correggere che per interpretare i dati delle sospensioni di laponite e acqua. La procedura di correzione dei campioni ha coinvolto infatti anche i dati di acqua pura, e, in questo caso, è stata effettuata in modo leggermente diverso a seconda

della miscela isotopica: per i campioni con D_2O è stata svolta direttamente nello spazio Q , mentre per i campioni con H_2O e HDO nello spazio λ . I campioni di HDO hanno richiesto una procedura ancora diversa, per motivi che verranno illustrati. Di seguito saranno mostrati dapprima i risultati sulle sospensioni in D_2O , poiché sono quelli meno problematici e consentono quindi di ragionarci per trarre informazioni di tipo fisico (sebbene a livello qualitativo, finché non si ricorre all'aiuto di simulazioni). Poi verranno mostrati i dati relativi alle sospensioni di laponite in HDO e H_2O , senza trarne ulteriori informazioni di tipo fisico, sia perché la qualità dei dati è peggiore rispetto al caso delle sospensioni in D_2O , sia perché tali informazioni sarebbero equivalenti a quelle fornite da queste ultime, per l'ipotesi che sta alla base della tecnica della sostituzione isotopica (ovvero, sostituire un atomo con un suo isotopo non altera la struttura del campione).

- **Campioni di laponite e D_2O**

La correzione dei campioni di laponite e D_2O , nei quali l'anelastico assume la forma semplice di una pendenza a bassi valori di Q , è stata effettuata direttamente nello spazio Q , perché fosse il meno invasiva possibile. Al segnale misurato da ogni banco di detector delle sospensioni di D_2O e laponite è stato sottratto direttamente il segnale del D_2O puro non corretto (possibilmente misurato nella stessa sessione di misure, e moltiplicato per un fattore opportuno per tener conto della concentrazione di laponite) nell'intervallo $0 < Q < Q_{max}$, in modo da escludere la regione in cui compaiono i picchi di diffrazione. Questa procedura dovrebbe essere in grado di rimuovere, allo stesso tempo, sia la pendenza a bassi valori di Q , data dall'anelastico, che i picchi spuri dovuti al multiplo, poiché, per questi campioni, sono entrambi localizzati esclusivamente in quella parte di spettro (in questo caso il segnale di multiplo non può essere stimato come una media dei diversi banchi, perché si sposta in Q a seconda del banco). Questa operazione di rimozione del segnale anelastico e multiplo presuppone, da una parte, che il contributo del primo sia dovuto sostanzialmente agli atomi di deuterio dell'acqua, e che l'anelastico relativo alla sola laponite - la cui percentuale è molto bassa, e

i cui atomi sono prevalentemente pesanti - sia trascurabile; dall'altra, che il contributo del multiplo sia attribuibile sostanzialmente o all'acqua o alla cella, materiale con una struttura più definita rispetto all'acqua o ai nostri campioni, sia appena preparati (liquidi) che arrestati (amorfi). In figura 5.10 è mostrato, a titolo di esempio per un banco di detector ad un angolo fissato, il segnale del D_2O puro e di un campione di laponite e D_2O .

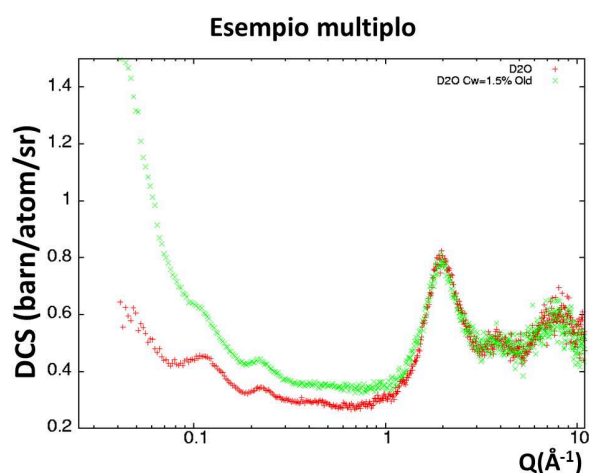


Figura 5.10: Confronto tra il segnale in Q , relativo ad un singolo detector ad angolo fissato, del D_2O puro, in rosso, e di un campione di laponite e D_2O ($C_w = 1.5\%$ arrestato), in verde. I picchi spuri a bassi valori di Q dovuti allo *scattering* multiplo coincidono.

Si vede come il picco spurio dovuto allo *scattering* multiplo sia nella stessa posizione in Q per l'acqua pura e per il campione di laponite e D_2O . L'ipotesi è, quindi, che sia anelastico che multiplo siano indipendenti dalla presenza di laponite. E' importante tenere presente questo, in quanto il segnale 'vero' delle sospensioni di laponite è caratterizzato da una pendenza a bassi valori di Q legato alla presenza di laponite, come si osserva sia nei dati presentati di seguito che nei dati SAXS in letteratura [40], per cui la correzione dei dati a bassi valori di Q è delicata. Riguardo al fatto che la correzione sia effettuata direttamente in Q piuttosto che in λ , possiamo spendere alcune parole. Il fatto che i picchi spuri del multiplo si spostino in Q a seconda del banco di detector - ovvero dell'angolo θ - richiederebbe, a rigore, che la

correzione fosse effettuata in λ , poiché la corrispondenza tra θ e λ non viene compromessa dalla presenza di multiplo; tuttavia, se la correzione avviene banco per banco come nel nostro caso, non risulta problematica in questo senso. Allo stesso modo si può ragionare per l'anelastico: l'anelastico compromette sì la corrispondenza biunivoca tra (θ, λ) e Q , ma, se esso è dovuto esclusivamente all'acqua, la corrispondenza 'sbagliata', quindi il valore di Q non elastico ricavato, sarà la stessa per acqua pura e per i campioni di acqua e laponite, una volta scelto un banco di detector fissato ad un certo angolo θ .

Anche in questo caso, corretto il segnale di ogni singolo banco, i diversi segnali sono stati sommati per ricavare il nuovo MDCS.

In figura 5.11, a titolo di esempio, è mostrato il segnale di uno dei campioni di laponite e D_2O prima e dopo il procedimento di correzione, confrontato con il segnale di D_2O puro. Nelle figure successive saranno invece mostrati direttamente e discussi i dati già corretti.

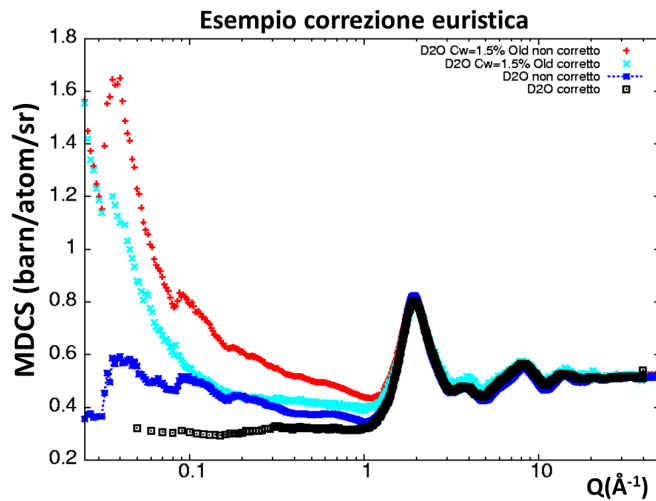


Figura 5.11: Segnale del campione di laponite e D_2O a $C_w = 1.5\%$ arrestato, prima (rosso) e dopo (azzurro) la correzione euristica; è riportato anche uno spettro di D_2O puro, anch'esso prima (blu) e dopo la correzione (nero).

▲ Campioni con $C_w = 1.5\%$

In figura 5.12 sono mostrati i dati dello stesso campione a $C_w = 1.5\%$, “giovane” e invecchiato di circa un anno, insieme al dato corretto di D_2O puro, utile come riferimento.

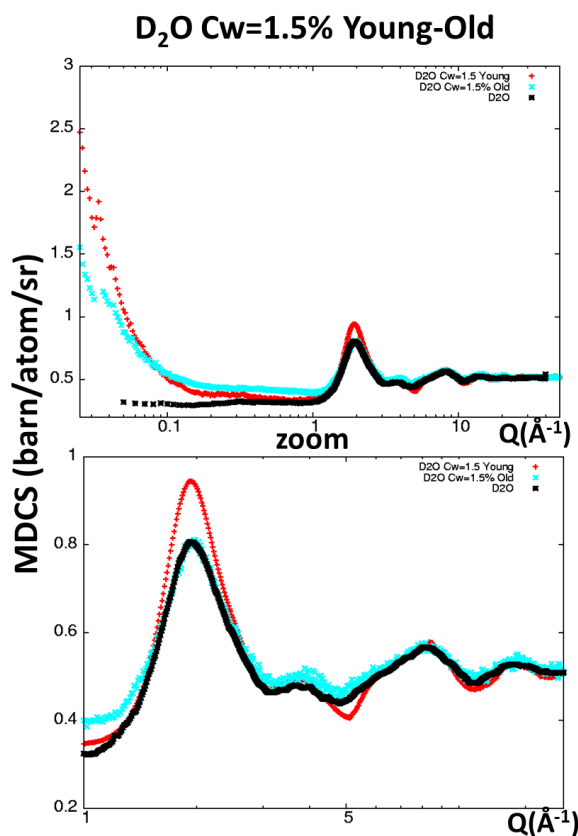


Figura 5.12: Segnale corretto in Q di laponite e D_2O a $C_w = 1.5\%$ giovane (rosso) e dopo un anno (azzurro), in scala log x ; il segnale nero è D_2O puro, anch'esso corretto.

La parte dello spettro a valori di Q molto bassi - corrispondente a distanze comprese tra circa 6 e 21 nm - è coerente con i risultati SAXS presenti in letteratura (che si estendono in Q fino a $\sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$): l'abbassamento della pendenza a bassi valori di Q con l'invecchiamento è spiegabile con l'esisten-

za di un picco a valori di Q ancora più bassi (intorno a 0.015 \AA^{-1}) rispetto alla nostra finestra sperimentale - corrispondente alla distanza iniziale tra i dischetti di laponite - che poi si sposta con l'invecchiamento e con l'approdo alla fase gel. Per il campione arrestato c'è un'altra caratteristica che emerge: una seconda pendenza a valori di Q più alti, appena prima del picco principale di diffrazione, in un *range* compreso tra ~ 0.1 a $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, corrispondenti a distanze tra ~ 0.6 a ~ 6.3 nm. Anche questa pendenza, avvalendosi del plot di Porod, può essere caratterizzata da un coefficiente D_1 . Il fit, in questo caso, produce un valore di $D_1 = 0.050 \pm 0.005$; tale dimensionalità potrebbe essere legata alla presenza di contatti sporadici tra dischetti di laponite che non sono impegnati nella composizione della struttura arrestata a castello di carte.

Da un punto di vista più tipicamente di diffrazione, cioè a valori di Q più alti, la presenza della laponite sembra indurre un ordine maggiore che nell'acqua pura, poiché il picco di diffrazione principale risulta più intenso nel campione giovane; questo sta a indicare la presenza di una periodicità più stringente nello spazio r . Il campione arrestato dopo un anno, al contrario, sembrerebbe disordinare l'acqua pura, poiché il picco principale del D_2O è allargato, ma probabilmente questo effetto è dato da una convoluzione con la pendenza a valori di Q intermedi. La presenza della laponite, in ogni caso, perturba la struttura intermolecolare dell'acqua.

▲ Campioni con $C_w = 3.0\%$

I campioni ad alta concentrazione sono stati misurati due volte, come già detto all'inizio del capitolo, a seguito di due diversi proposal. La prima volta sono stati seguiti nella loro evoluzione per due giorni, poiché, in base a precedenti misure DLS, si sarebbero dovuti arrestare in quell'arco di tempo. Queste curve relative a diversi tempi di attesa t_w , corrette tramite la procedura euristica, sono mostrate in figura 5.13.

Questo risultato è, di nuovo, sostanzialmente coerente con i risultati di precedenti misure SAXS, tramite le quali non si sono osservati, per i campioni ad alta concentrazione (contrariamente al caso di quelli a bassa concentrazione),

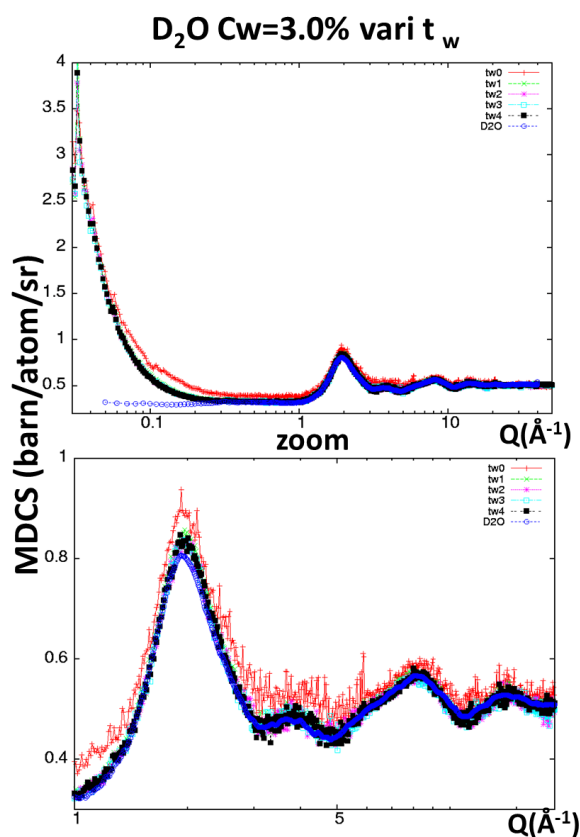


Figura 5.13: Segnale corretto in Q in scala $\log x$ di laponite e D_2O a $C_w = 3.0\%$ a diversi tempi di attesa t_w (alcune misure vicine nel tempo sono state raggruppate); il segnale blu è D_2O puro anch'esso corretto. La curva rossa è la primissima misura, con poca statistica.

cambiamenti della pendenza a bassi valori di Q in questo *range*, poiché la formazione del vetro di Wigner nello stato arrestato produce cambiamenti minimi a livello strutturale rispetto alla fase liquida di partenza. La pendenza è dovuta, anche in questo caso, alla presenza di un picco a valori di Q al di fuori della nostra finestra sperimentale (intorno a $Q = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$), legato alla distanza media dei dischetti di laponite sia nel liquido che nel vetro di Wigner, che risulta intorno ai 40 nm. La pendenza risulta mag-

giore, rispetto a quella del campione giovane a bassa concentrazione, poiché una quantità maggiore di particelle in soluzione fa aumentare l'intensità del picco corrispondente ai primi vicini, e quindi la pendenza che si osserva in figura 5.13. La posizione di questo picco, sempre in base a dati SAXS pubblicati [40], rimane circa uguale anche nel campione arrestato, a indicare che la distanza media tra i dischetti di laponite non varia: per questo anche la pendenza a bassi valori di Q non presenta variazioni nel tempo.

Dal punto di vista della diffrazione, ancora una volta l'introduzione della laponite sembra ordinare l'acqua, poiché il picco di diffrazione principale del D_2O risulta più intenso per il campione a tutti i tempi misurati; l'effetto è comunque meno evidente rispetto al campione con $C_w = 1.5\%$.

Riguardo al processo di *ageing*, la pendenza a bassi valori di Q non presenta cambiamenti regolari a seconda dei diversi tempi di attesa t_w . Per questo motivo, e poiché le scale spaziali tipiche dello *scattering* di neutroni sono significativamente diverse da quelle tipiche di un esperimento DLS, e per questo tipo di campioni non erano mai state investigate, ci è sembrato opportuno misurare nuovamente la struttura dei campioni ad alta concentrazione a distanza di un mese, per capire se il processo di *ageing* si fosse davvero concluso nell'arco di due giorni, producendo cambiamenti minimi, oppure se un'ulteriore attesa avrebbe portato cambiamenti più significativi nella struttura su scale dell'ordine dell' Å . Il risultato è mostrato in figura 5.14, in cui sono riportate le misure, corrette, del campione appena preparato e a distanza di circa un mese.

La pendenza osservata ai valori di Q più bassi (diversamente rispetto al caso dei campioni con $C_w = 1.5\%$) non viene modificata dal processo di invecchiamento neanche dopo un mese. Tuttavia, nel campione invecchiato di un mese si osserva una pendenza a valori di Q intermedi, appena prima del picco principale di diffrazione, come già osservato per il campione a bassa concentrazione a distanza di un anno. Il coefficiente angolare che caratterizza questa pendenza è $D'_1 = 0.100 \pm 0.003$, maggiore del valore corrispondente per il campione a bassa concentrazione, $D_1 = 0.05$; anche in questo caso la pendenza potrebbe indicare la presenza di contatti sporadici tra i dischetti. Se così fosse, l'esistenza di questa pendenza a valori di Q intermedi nel

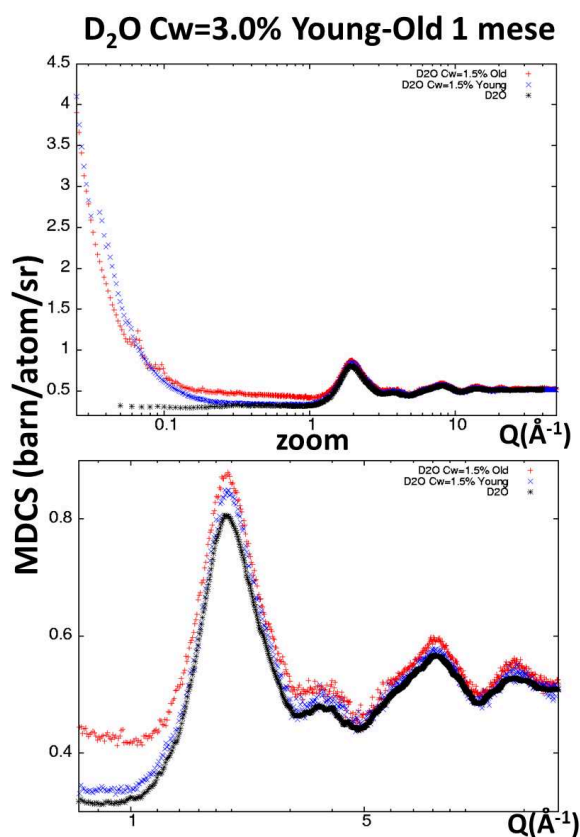


Figura 5.14: Segnale corretto in Q in scala $\log x$ di laponite e D_2O a $C_w = 3.0\%$ giovane (blu) e dopo un mese (rosso); il segnale nero è D_2O puro corretto.

campione misurato a distanza di un mese potrebbe essere un punto a favore dell'ipotesi dell'esistenza di due diverse scale temporali che caratterizzano le interazioni attrattive e repulsive nelle sospensioni di laponite [40], a cui si accennava nel primo capitolo. Per il campione ad alta concentrazione le forze repulsive agiscono in tempi rapidi, dando luogo ad una sorta di 'effetto cage' tra dischetti di laponite molto distanti tra loro (e ad un vetro di Wigner nell'arco di due giorni); le forze attrattive, che potrebbero aver bisogno di più tempo per agire, potrebbero indurre contatti tra le facce e i bordi di alcuni dischetti. Se quest'interpretazione fosse corretta, potremmo dire

che la presenza di due scale temporali per le forze attrattive e repulsive si riflette sulla struttura, nel senso che, a sua volta, questa si divide in distinte scale spaziali con diversi tempi di invecchiamento: se per le scale spaziali maggiori (> 6 nm) i tempi caratteristici di invecchiamento della struttura, dovuta all'azione delle forze repulsive, rimangono intorno ai due giorni, per le scale spaziali intermedie ($0.6 < r < 6$ nm) i tempi di invecchiamento, legati all'azione delle forze attrattive, aumentano fino a circa un mese. Il fatto che il coefficiente angolare stimato sia maggiore che nel caso dei campioni a bassa C_w potrebbe suggerire che, mentre in questi ultimi campioni quasi tutti i dischetti di laponite sono impegnati nella struttura a castello di carte, per i campioni ad alta concentrazione, al contrario, quasi tutti i dischetti sono isolati a causa delle forze repulsive, e perciò un maggior numero di dischetti è disponibile per contatti sporadici parziali.

Passando a un *range* di Q maggiore, il picco di diffrazione principale del D_2O rimane, come per il campione giovane, più intenso rispetto al caso dell'acqua pura.

In sintesi, per i campioni ad alta concentrazione, con l'invecchiamento non cambia in modo significativo la pendenza a bassi valori di Q , ma compare una pendenza ulteriore legata a una dimensionalità più bassa a valori di Q intermedi: la struttura del vetro di Wigner prodotta dalle forze repulsive persiste ad un livello globale (grandi scale spaziali), ma, con il passare del tempo, anche le forze attrattive cominciano ad agire a distanze intermedie, a livello locale. I cambiamenti strutturali in *range* di Q diversi avvengono su diverse scale temporali.

▲ Confronto tra campioni ad alta e bassa concentrazione

Per avere una visione completa è utile confrontare i risultati ottenuti per i campioni a $C_w = 3.0\%$ e $C_w = 1.5\%$, come mostrato in figura 5.15.

Qui è evidente che la pendenza a valori di Q più bassi aumenta con la concentrazione di laponite. Questo, come già detto, è legato all'aumento del numero di dischetti di laponite primi vicini con la concentrazione, e, di conseguenza, dell'intensità del picco corrispondente che si trova a valori di Q

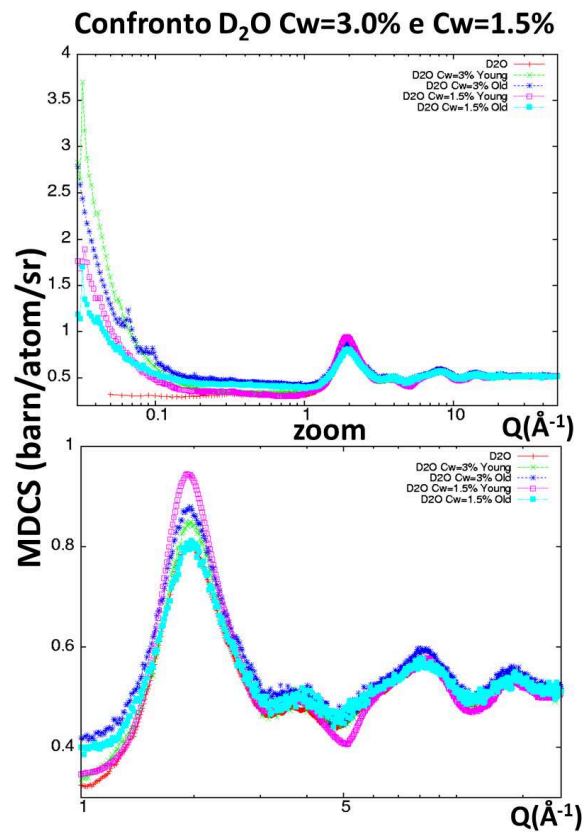


Figura 5.15: Confronto tra i segnali corretti dei campioni di laponite e D_2O giovani e vecchi a $C_w = 3.0\%$ e $C_w = 1.5\%$ (rispettivamente, verde e blu rispetto a rosa e azzurro).

più bassi, al di fuori della nostra finestra sperimentale.

Notiamo inoltre come il primo picco di diffrazione cambi maggiormente per il campione a $C_w = 1.5\%$ appena preparato.

▲ Dati supplementari di sospensioni di laponite e D_2O

In figura 5.18 sono mostrati dati ulteriori di sospensioni di laponite e D_2O , acquisiti nei brevi ritagli di tempo: un campione giovane a $C_w = 2.2\%$ (fig. 5.16) e un test di riproducibilità sul campione a $C_w = 3.0\%$.

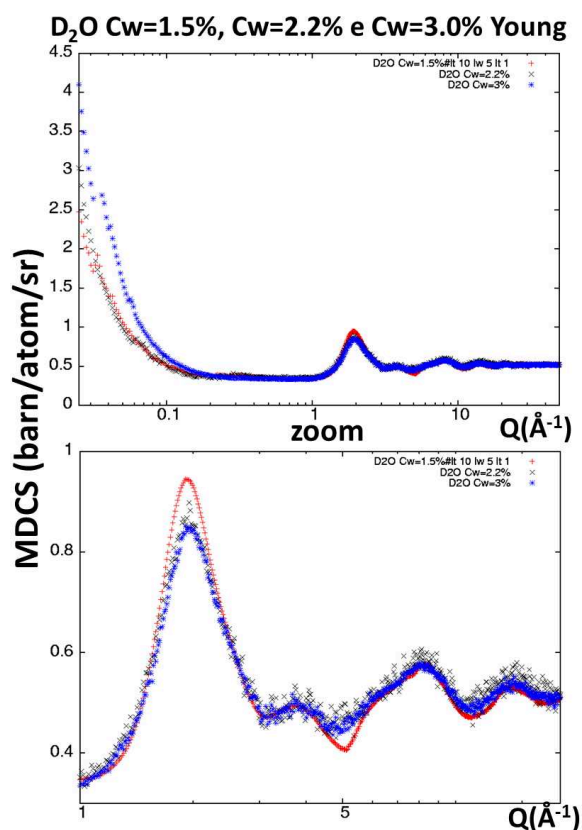


Figura 5.16: Confronto tra i segnali corretti dei campioni di laponite e D_2O giovani con $C_w = 1.5\%$ (rosso) $C_w = 2.2\%$ (nero) e $C_w = 3.0\%$ (blu).

Per il campione con $C_w = 2.2\%$ la pendenza a basso Q è intermedia tra quelle dei campioni con $C_w = 1.5\%$ e $C_w = 3.0\%$, come ci si aspetta in base a quanto detto poco fa sul significato di questa pendenza, legata al picco al di fuori della nostra finestra sperimentale. In figura 5.17 è riportato l'andamento del coefficiente angolare D della pendenza a bassi valori di Q in funzione di C_w , per i campioni giovani a diverse concentrazioni: $C_w = 1.5\%$, $C_w = 2.2\%$, $C_w = 3.0\%$. Nell'origine è stato aggiunto il punto teorico (0,0). L'andamento osservato è lineare: D dipende esclusivamente dalla quantità di laponite nel campione. La regolarità con cui varia suggerisce anche che

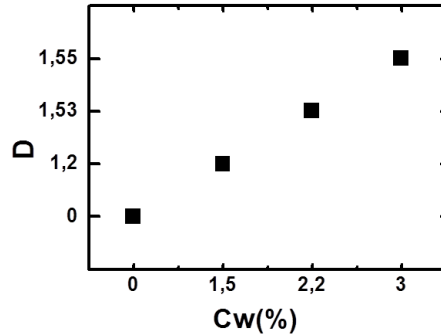


Figura 5.17: Andamento del coefficiente angolare D , stimato con un fit lineare, relativo alla pendenza a bassi valori di Q per sospensioni di laponite e D_2O giovani a diverse concentrazioni: $C_w = 1.5\%$, $C_w = 2.2\%$, $C_w = 3.0\%$; il punto nell'origine è teorico.

la riproducibilità dei campioni è di buona qualità.

Per assicurarci che i campioni siano ben riproducibili - data la non linearità del sistema, di cui si è ampiamente discusso nel primo e nel quarto capitolo, relativamente al metodo di preparazione dei campioni - sono mostrati in figura 5.18 due dati corretti di campioni di laponite in D_2O a $C_w = 3.0\%$, entrambi “giovani”, acquisiti in due diverse sessioni di misura, una nel 2010 e una nel 2011.

In base a questo dato abbiamo un buon livello di riproducibilità delle misure.

- **Campioni di laponite in H_2O e HDO**

Per i campioni di laponite in H_2O e HDO la correzione è stata effettuata in λ , come per i campioni di acqua pura, per potersi servire dei risultati ottenuti per questi ultimi, ovvero del segnale di multiplo medio e delle stime dell'anelastico - che per campioni idrogenati si estende su tutto lo spettro - tramite un fit con una funzione quadratica. Al segnale di ogni banco non è stato infatti sottratto direttamente il dato corrispondente di acqua pura, ma il suo fit quadratico del banco corrispondente e lo *scattering* multiplo

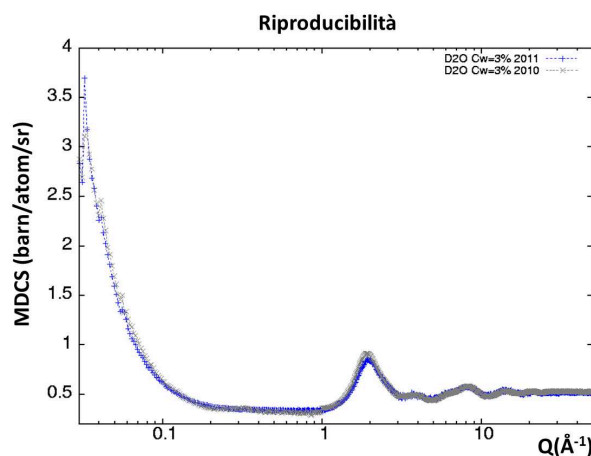


Figura 5.18: Segnali corretti di campioni di laponite in D_2O giovani a $C_w = 3.0\%$ misurati nel 2010 (grigio) e nel 2011 (blu).

medio stimato dalla somma dei segnali dei diversi banchi per $\lambda > \lambda_{min}$. I dati corretti in questo modo sono poi stati trasformati, per ogni banco, nello spazio Q e infine sommati. In figura 5.19 è mostrato il confronto tra il dato di partenza prodotto da Gudrun e il dato corretto con questo metodo per un campione di laponite e H_2O , a titolo di esempio.

In un secondo momento è stato utilizzato anche un altro metodo per correggere i dati, senza utilizzare l'acqua pura. La necessità del secondo metodo è emersa per i campioni di laponite e HDO , per i quali l'intensità del segnale a bassi valori di Q è molto simile, e talvolta più bassa, rispetto a quella dell' HDO puro, per cui la procedura di sottrazione non avrebbe avuto senso. Questo potrebbe trovare una spiegazione nel valore del fattore $(\Delta\rho)^2$ che emerge, nella teoria SANS, come fattore moltiplicativo nella sezione d'urto di un sistema bifasico: $\Delta\rho$ è dato dalla differenza tra le densità di *scattering* di soluto (laponite) e solvente (acqua), definite, in base all'equazione 3.37 nel terzo capitolo, come $\rho = N_A \left(\frac{\rho'}{PM} \right) \sum_i x_i b_i$ in cm^{-2} , dove N_A è il numero di Avogadro, ρ' è la densità in g/cm^3 , PM è il peso molecolare e x_i e b_i sono, rispettivamente, numero di atomi di tipo i presenti in una molecola del campione e la sua lunghezza di *scattering* coerente. Ebbene, per le sospensioni

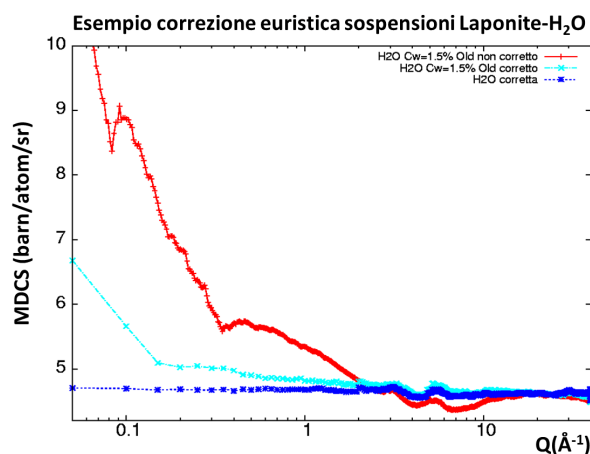


Figura 5.19: Segnale del campione di laponite e H_2O a $C_w = 1.5\%$, prima (rosso) e dopo (azzurro) la correzione euristica; è riportato anche il dato di H_2O pura corretto (blu).

acquose di laponite si ha: $(\Delta\rho)^2 = 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ per i campioni in HDO , $(\Delta\rho)^2 = 5.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ per quelli in H_2O e $(\Delta\rho)^2 = 20.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ per quelli in D_2O . Il fatto che nel caso della miscela HDO il contributo tra acqua e laponite sia almeno un ordine di grandezza più basso che nel caso del campione deuturato spiega perché la sottrazione diretta della correzione apportata alla sezione d'urto del campione di HDO puro non può essere effettuata (darebbe un segnale negativo).

I segnali dei diversi banchi di detector per i campioni in HDO sono stati quindi corretti nello stesso modo in cui sono stati corretti i dati di acqua pura, ovvero sottraendo fit quadratici che descrivano l'anelastico e un segnale di *scattering* multiplo medio. Questa procedura, come mostrato in figura 5.20 per un campione di laponite e H_2O a titolo di esempio, porta inevitabilmente a sacrificare l'informazione a bassi valori di Q , che rimane comunque presente nei campioni di laponite e D_2O .

In figura 5.21 è mostrato il confronto tra il dato di partenza prodotto da Gudrun e il dato corretto con questo metodo per un campione di laponite e HDO , a titolo di esempio.

E' stato così reso piatto il segnale a bassi valori di Q , che d'altra parte era

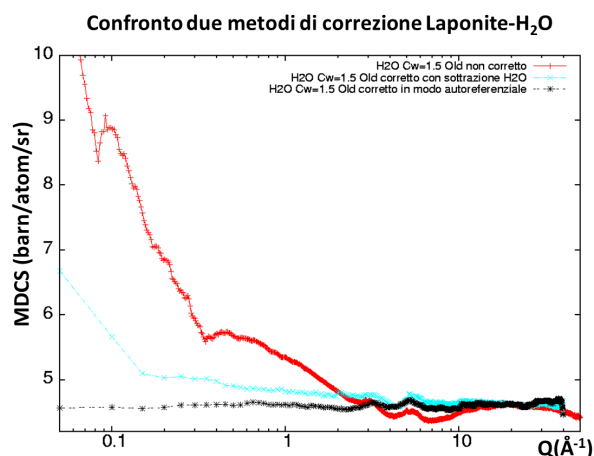


Figura 5.20: Segnale non corretto di un campione di laponite e H_2O ($C_w = 1.5\%$ arrestato), in rosso, e confronto tra i due metodi di correzione proposti per i dati idrogenati: tramite sottrazione, in λ e banco per banco, dei fit quadratici e del multiplo medio stimati per il segnale di acqua pura (azzurro); oppure tramite un procedimento “autoreferenziale”, analogo a quello usato per l’acqua pura, nel quale si sottrae una funzione quadratica ottenuta da un fit quadratico dal segnale dei singoli banchi di detector del campione stesso (nero). Si vede che quest’ultimo metodo sacrifica la parte dello spettro a bassi valori di Q .

già piatto a meno dell’anelastico, visto che la pendenza dei campioni è confrontabile con quella dell’ HDO puro.

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti tramite la correzione euristica - effettuata con il metodo della sottrazione per i campioni in H_2O e con il secondo metodo, “autoreferenziale”, per i campioni in HDO - senza discuterne il significato fisico, sia perché i risultati sono di qualità peggiore rispetto a quelli delle sospensioni di D_2O , sia perché la tecnica della sostituzione isotopica, come già detto, parte dall’ipotesi che sostituire alcuni atomi con un loro isotopo non alteri la struttura microscopica del campione, per cui i dati idrogenati non aggiungono informazioni in più rispetto alle sospensioni in D_2O . Sono però dati importanti in vista dell’uso di simulazioni EPSR, che verranno discusse a breve.

I dati corretti tramite la procedura euristica, sia dell’acqua pura che dei cam-

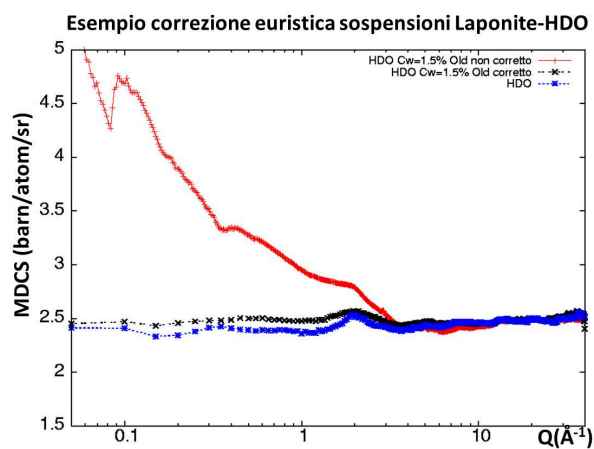


Figura 5.21: Segnale del campione di laponite e HDO a $C_w = 1.5\%$ arrestato, prima (rosso) e dopo (nero) la correzione euristica; è riportato anche il dato di HDO puro corretto (blu).

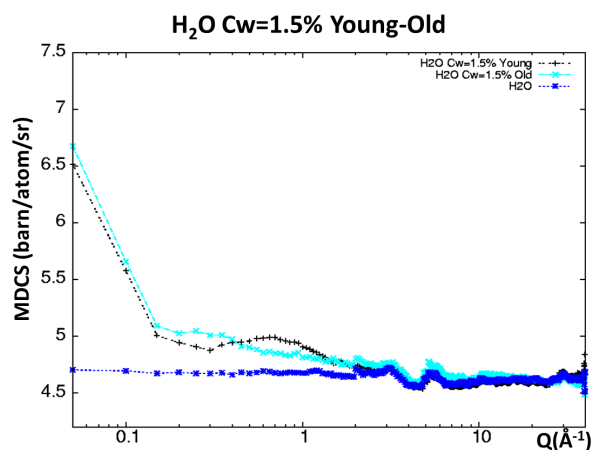


Figura 5.22: Confronto tra il segnale del campione di laponite e H_2O a $C_w = 1.5\%$ giovane (nero) e invecchiato di un anno (azzurro), entrambi corretti; è riportato anche il dato di H_2O puro corretto (blu).

pioni di laponite e acqua, sono stati poi utilizzati nell'ambito di simulazioni EPSR, necessarie per trarne informazioni più quantitative, che verranno dis-

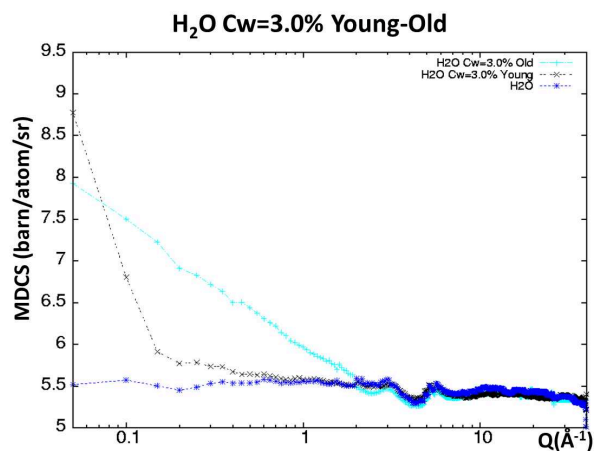


Figura 5.23: Confronto tra il segnale del campione di laponite e H_2O a $C_w = 3.0\%$ giovane (nero) e invecchiato di un mese (azzurro), entrambi corretti; è riportato anche il dato di H_2O puro corretto (blu).

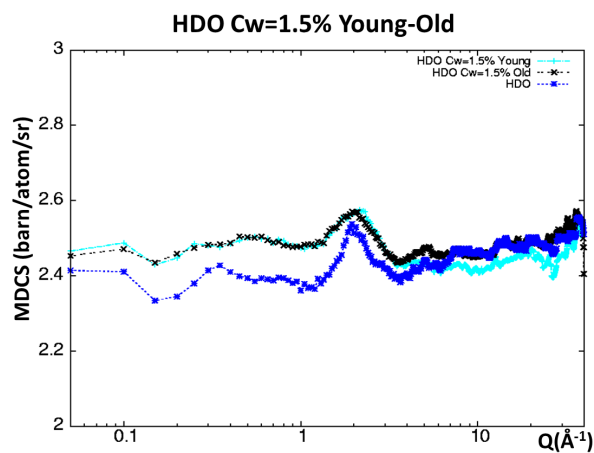


Figura 5.24: Confronto tra il segnale del campione di laponite e HDO a $C_w = 1.5\%$ giovane (azzurro) e invecchiato di un anno (nero), entrambi corretti; è riportato anche il dato di HDO puro corretto (blu).

cusse a breve. L'appiattimento del segnale a bassi valori di Q per i campioni di HDO non è un problema, poiché l'EPSR è una simulazione che non coin-

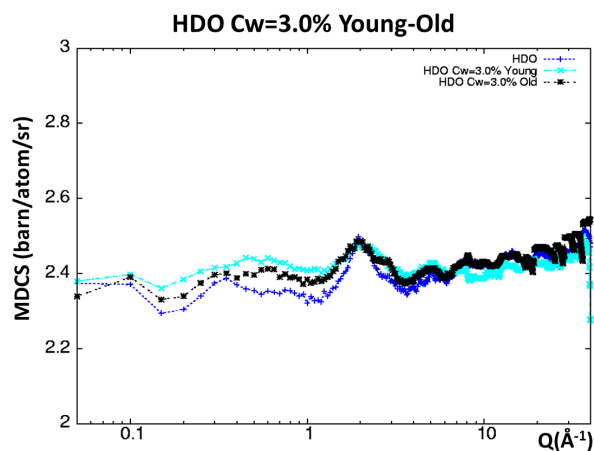


Figura 5.25: Confronto tra il segnale del campione di laponite e HDO a $C_w = 3.0\%$ giovane (azzurro) e invecchiato di un mese (nero), entrambi corretti; è riportato anche il dato di HDO puro corretto (blu).

volge valori di Q così bassi (la parte SANS dello spettro), ma si concentra sui picchi di diffrazione.

5.1.4 Simulazioni EPSR (*Empirical Potential Structure Refinement*)

Come spiegato nel terzo capitolo, per un sistema così sottodeterminato è particolarmente utile l'uso di simulazioni, come l'EPSR, che contribuiscano all'interpretazione dei dati. Se per i valori di Q più bassi siamo già in grado di dare un'interpretazione qualitativa degli spettri in Q - sia per la disponibilità di dati SAXS presenti in letteratura, che per la possibilità di usare modelli indipendenti dal sistema come il plot di Porod - per addentrarsi nella struttura atomica del sistema, a valori di Q più alti, questo approccio non è più sufficiente, ed è necessario avvalersi di una simulazione.

Per prima cosa il metodo è stato applicato ai dati dell'acqua pura corretti in modo euristico, per verificare che i risultati fossero compatibili con quelli presenti in letteratura e che, quindi, il nuovo metodo di correzione dei dati

producesse risultati ragionevoli. Una volta appurato questo, si è poi passati ai dati delle sospensioni acquose di laponite.

Primo passo: metodo EPSR sui dati di acqua pura

Per simulare un semplice fluido molecolare in condizioni ambientali si può utilizzare una scatola di simulazione cubica con un numero di molecole dell'ordine di 100 (fig. 5.26). Il numero di molecole e le dimensioni della box sono vincolate dalla necessità di riprodurre la giusta densità ρ del sistema ($\rho = N_{\text{atomi}}/V$), che per l'acqua è $0.1 \text{ atomi}/\text{\AA}^3$.

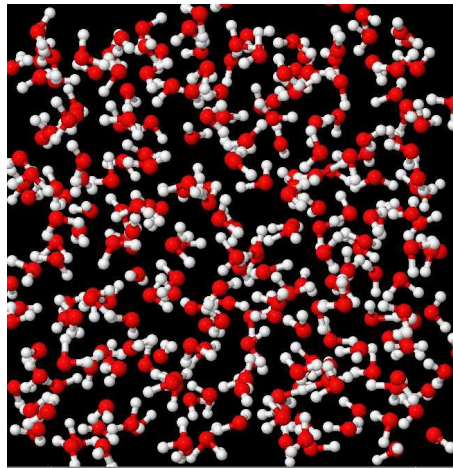


Figura 5.26: Parte della box di simulazione del sistema acqua pura.

La simulazione è stata eseguita nei diversi step previsti dal metodo EPSR, descritti nel terzo capitolo. Dopo aver costruito la scatola di simulazione, è stato minimizzato il potenziale di riferimento attraverso un confronto tra le stime della simulazione e le tre sezioni d'urto misurate per ogni campione - H_2O , HDO e D_2O - contemporaneamente. Poi è stato 'acceso' il potenziale empirico, che ha consentito di migliorare il fit dei dati sperimentali; il risultato finale è mostrato in figura 5.27.

Per tenere maggiormente in considerazione il dato di D_2O - il migliore dei tre, perché meno affetto da *scattering* anelastico e multiplo - nella simulazione è

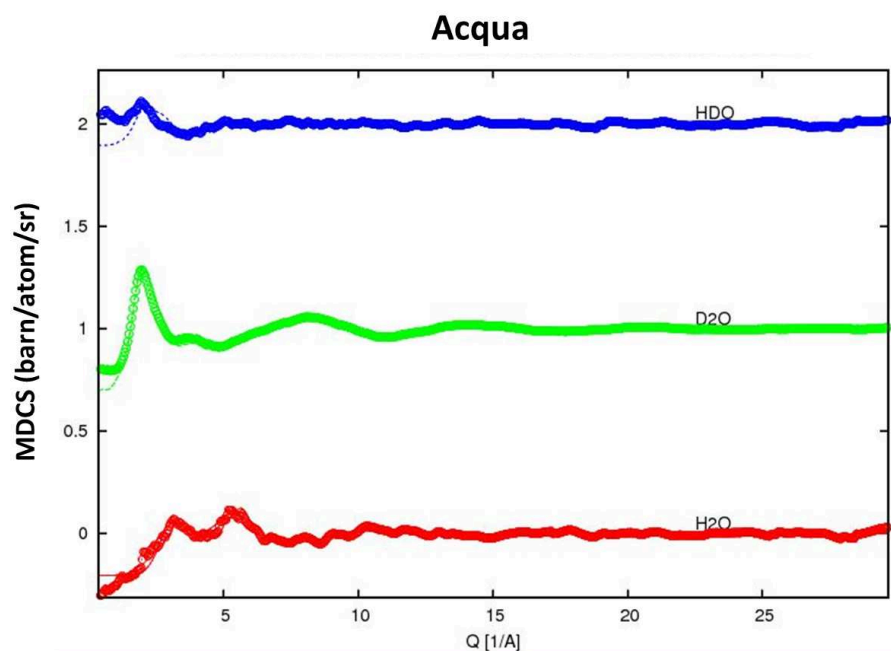


Figura 5.27: Fit dei dati sperimentali di acqua pura (H_2O , HDO e D_2O) tramite l'EPFR.

stato dato un peso inferiore ai dati di HDO e H_2O . Una volta ottenuto un fit soddisfacente, si è proceduto all'accumulazione delle configurazioni su cui mediare per ricavare le quantità di interesse. In figura 5.28 sono riportate, nello stesso grafico, le funzioni di distribuzione radiale di coppia $g(r)$ delle molecole d'acqua ottenute, $g_{HwHw}(r)$, $g_{OwHw}(r)$ e $g_{OwOw}(r)$.

Questo risultato è compatibile con i dati presenti in letteratura sull'acqua. In particolare, la $g_{HwHw}(r)$ presenta un primo picco intorno a 2.3 \AA , e un secondo intorno a 3.7 \AA . La $g_{OwHw}(r)$ presenta un primo picco intorno a 1.8 \AA , che è la distanza media tra un Ow di una molecola e un Hw di un'altra, in presenza di legame idrogeno, e un secondo intorno a 3.2 \AA , corrispondente alla distanza degli atomi di idrogeno secondi vicini rispetto all'ossigeno. $g_{OwOw}(r)$ presenta un primo picco intorno a 2.75 \AA , distanza intermolecolare tra due Ow in presenza di legame idrogeno, e un secondo a 4.6 \AA , relativo alla distanza da un ossigeno secondo vicino. Che le $g(r)$

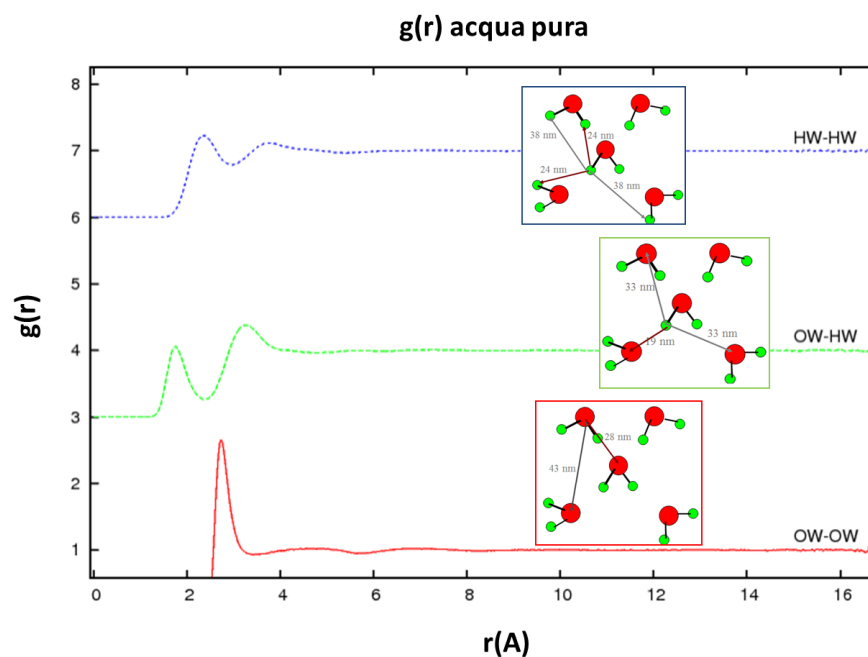


Figura 5.28: Funzioni di correlazione a coppie per l'acqua di *bulk* ricavate tramite l'EPSR.

ricavate siano compatibili con i risultati presenti in letteratura è un dato che ci permette di fidarci del procedimento di correzione euristica dei dati sviluppato.

Metodo EPSR sui dati delle sospensioni di laponite e acqua

Anche per le sospensioni di laponite e acqua sono stati utilizzati simultaneamente, per ognuno dei quattro campioni considerati - $C_w = 3.0\%$ giovane e invecchiato di oltre un mese e $C_w = 1.5\%$ giovane e invecchiato di circa un anno - i tre dati relativi alle diverse miscele isotopiche, in H_2O , HDO e D_2O , dando un peso minore ai primi due. Il punto di partenza delle simulazioni EPSR è stata la costruzione di una scatola di simulazione che contenesse la laponite e l'acqua in una proporzione molare ragionevole, il più vicina possibile a quella dei campioni reali, considerando i due limiti principali della

simulazione: il numero di atomi inseribili nella box (circa 10000 atomi in tutto) e le dimensioni della box. Queste ultime devono essere abbastanza grandi da consentire un'estensione in r soddisfacente delle funzioni di correlazione a coppie $g(r)$. Con questi vincoli, il compromesso migliore è stato quello di costruire una box non cubica, ma data da un parallelepipedo, con dimensioni trasversali (x, y) coincidenti con quelle di una porzione di dischetto di laponite fissato al centro della box, perpendicolarmente al lato più lungo. Il fatto che la porzione del dischetto sia trasversale e coincidente con la sezione della box ci assicura che, con le condizioni di periodicità, venga riprodotto un dischetto esteso. La laponite è stata costruita a partire dalla sua cella elementare, sulla base dei dati sulle posizioni atomiche disponibili in letteratura [129], e poi replicata considerando la simmetria romboedrale. La sezione della box (di $26 \times 27 \text{ \AA}^2$) è data da 15 celle elementari, come mostrato in figura 5.29. Per ogni cella elementare di laponite è stato inoltre introdotto in soluzione uno ione sodio Na^+ , presente nella formula chimica della laponite per compensare la sua carica strutturale negativa.

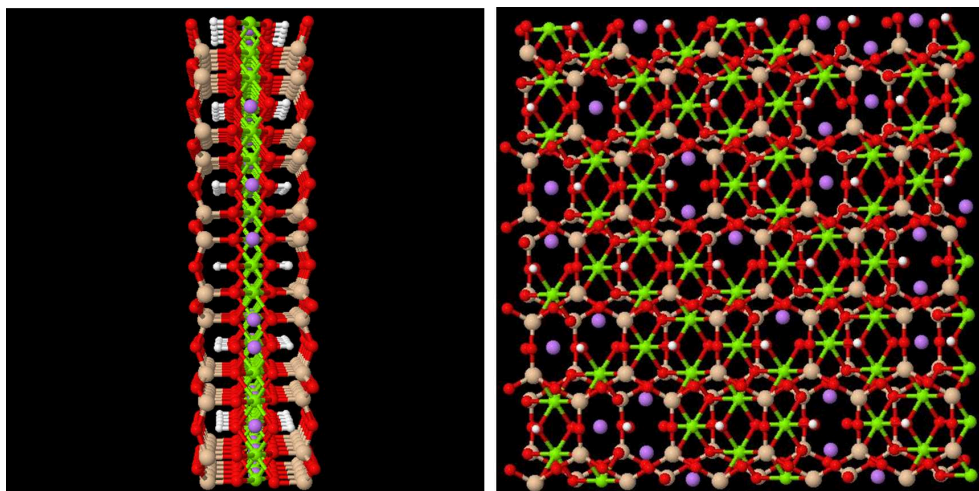


Figura 5.29: Porzione del dischetto di laponite (15 celle elementari) usata nella simulazione EPSR, di profilo (perpendicolarmente all'asse z , il lato lungo della box) e dall'alto. Gli atomi viola sono atomi di litio, sostituiti in modo random agli atomi di magnesio nella giusta percentuale (30%).

Dopo aver costruito la box contenente la laponite, ai lati della laponite sono state aggiunte le molecole d'acqua. Considerando il vincolo sulle dimensioni trasversali minime della box e sul numero massimo di atomi, non è stato possibile introdurre la quantità di molecole d'acqua dell'esperimento reale; il numero di molecole d'acqua è stato ridotto di circa un terzo per entrambi i campioni alle diverse concentrazioni. Imponendo la densità corretta di $0.1 \text{ atomi}/\text{\AA}^3$, le dimensioni longitudinali della scatola sono risultate $z = 234 \text{ \AA}$ per i campioni a $C_w = 3.0\%$, e $z = 395 \text{ \AA}$ per i campioni a $C_w = 1.5\%$. In figura 5.30 è mostrata la box di simulazione completa focalizzata sulla porzione di laponite, vista di lato, per una configurazione equilibrata e compatibile con i dati sperimentali.

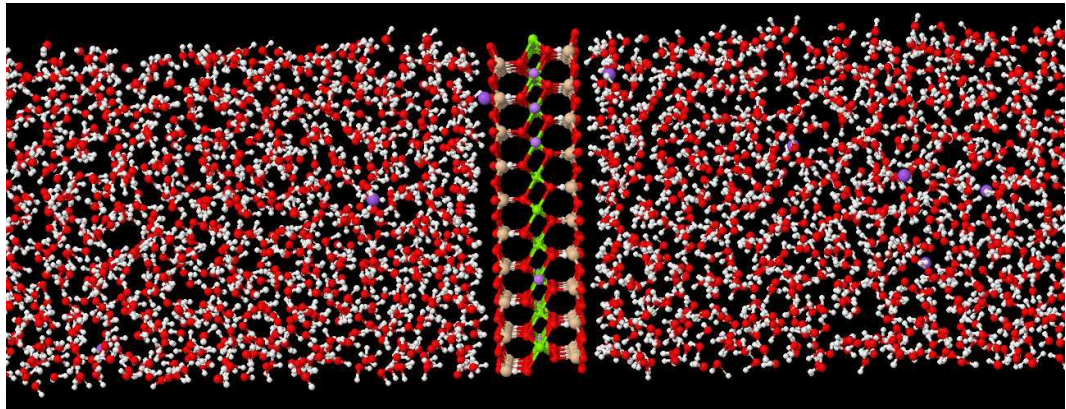


Figura 5.30: Parte della box di simulazione delle sospensioni di laponite e acqua: è qui riportata in particolare una configurazione relativa ad un campione con $C_w = 3.0\%$ “giovane” ottenuta dopo aver equilibrato la scatola e ottenuto un buon fit dei dati sperimentali.

Già da questa semplice visualizzazione è possibile ricavare qualche informazione sul sistema, a livello qualitativo: osserviamo che la natura della laponite è leggermente idrofobica (le molecole d'acqua non si avvicinano alla superficie, lasciando uno spazio vuoto di dimensioni caratteristiche maggiori della tipica distanza interatomica tra primi vicini nei liquidi), e che le molecole d'acqua nello strato adiacente alla laponite si orientano in modo che siano gli atomi di idrogeno H_w ad esserle più vicini. Questo è spiega-

bile considerando la carica superficiale negativa della laponite, dovuta alla sostituzione di una percentuale di atomi di magnesio con atomi di litio. Possiamo notare inoltre che lo strato di molecole d'acqua più vicino alla laponite è più denso della media, mentre, allontanandosi, si osservano gli spazi vuoti tipici della presenza del legame idrogeno. La stima del profilo di densità dell'acqua in funzione di z , riportata in figura 5.31 per tutti i campioni, conferma questa prima impressione. L'origine in z coincide con il centro del dischetto di laponite: le molecole d'acqua si addensano intorno a 2.7 \AA di distanza rispetto alla superficie della laponite, che si trova intorno a $z = 3.3 \text{ \AA}$. Questo risultato trova conferma anche in letteratura per simulazioni effettuate su laponite e acqua [129] e per altri sistemi in cui l'acqua è confinata da una parete idrofobica [130].

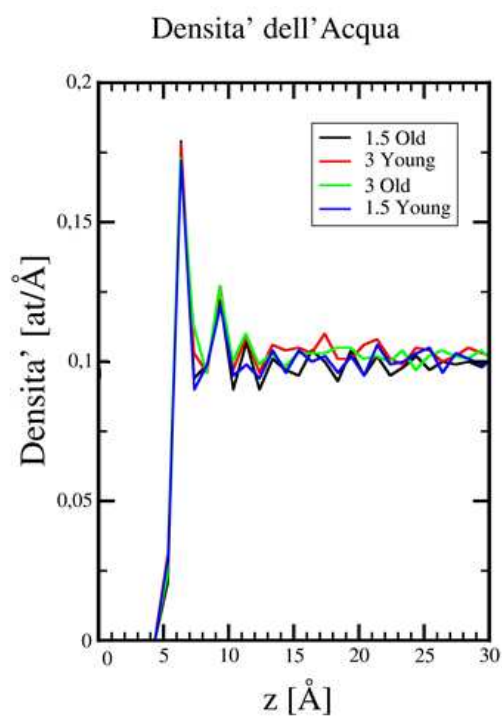


Figura 5.31: Profilo di densità dell'acqua nel sistema laponite-acqua in funzione del lato maggiore della box, z , perpendicolare al dischetto di laponite; l'origine di z coincide con il centro della porzione di laponite.

I vari passi della simulazione sono gli stessi descritti nel paragrafo precedente. I fit ottenuti utilizzando i dati corretti in modo euristico sono molto buoni, come si può osservare in figura 5.32, dove è riportato il fit dei dati del campione a $C_w = 1.5\%$ a titolo di esempio (i fit per gli altri tre campioni sono della stessa qualità).

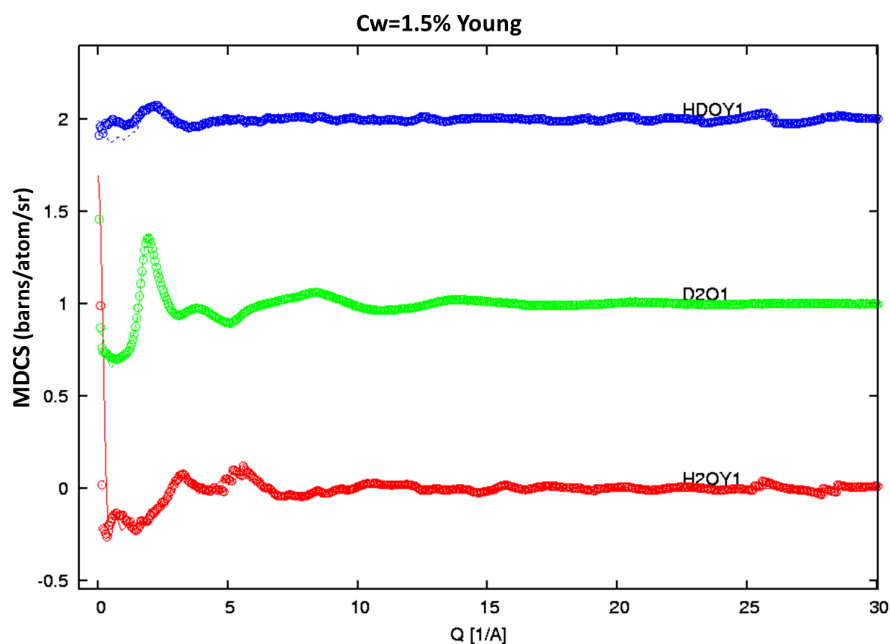


Figura 5.32: Fit dei dati sperimentali del campione di laponite a $C_w = 1.5\%$ giovane in H_2O , HDO e D_2O , tramite l'EPSR.

Riportiamo di seguito i risultati ottenuti per le $g(r)$ delle molecole d'acqua di *bulk* nelle sospensioni di laponite, confrontandole con quelle ricavate dai dati di acqua pura descritte nel paragrafo precedente. In figura 5.33 sono riportate le $g_{H_w H_w}(r)$, confrontando i risultati di campione giovane, invecchiato e dell'acqua pura in assenza di laponite per $C_w = 1.5\%$ (pannello superiore) e $C_w = 3.0\%$ (pannello inferiore).

Osserviamo che i picchi sono, in generale, più intensi e stretti per l'acqua in presenza della laponite che per l'acqua pura. Questo non è dovuto a un effetto di volume escluso, ovvero al fatto che la laponite occupa una

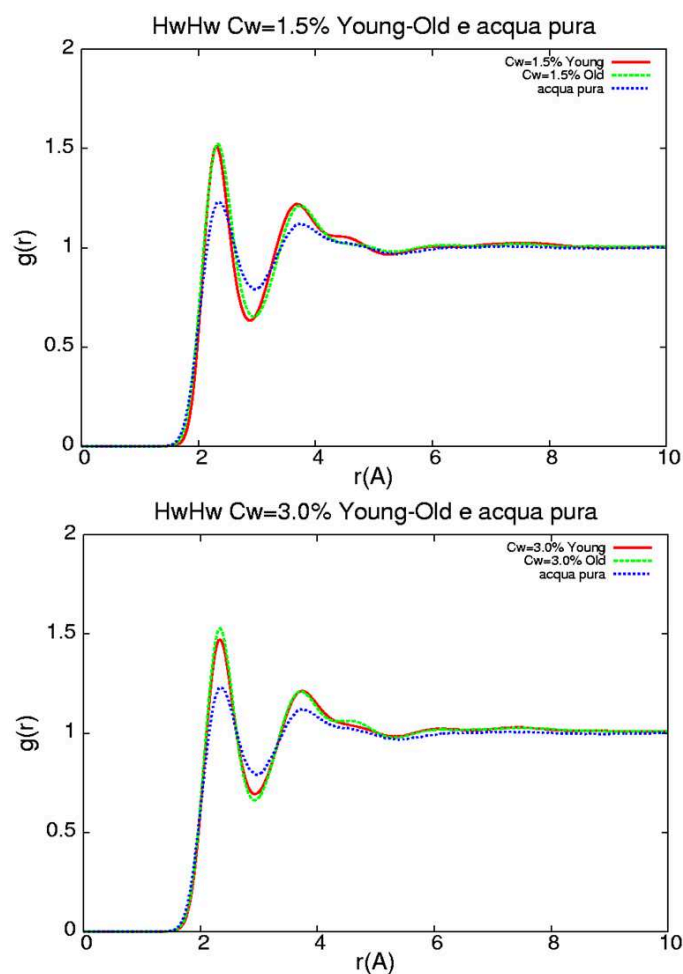


Figura 5.33: Funzioni di correlazione a coppie $g(r)$ relative agli atomi di idrogeno H_w delle molecole d'acqua per le sospensioni di acqua e laponite con $C_w = 1.5\%$ (pannello superiore) e $C_w = 3.0\%$ (pannello inferiore) confrontate con le analoghe $g(r)$ trovate per l'acqua pura (blu).

porzione di volume della box sottraendolo alle molecole d'acqua; è stato verificato infatti che l'effetto di confinamento è trascurabile. Al contrario, le $g(r)$ in presenza di laponite suggeriscono che la struttura microscopica dell'acqua sia più ordinata che non nel liquido puro di volume. Questo effetto

potrebbe essere indotto dalla struttura cristallina della laponite. Inoltre non si osservano cambiamenti significativi con l'*ageing*, se si esclude la presenza più o meno marcata di una spalla sul secondo picco ad alti valori di r . In figura 5.34 è riportato un analogo confronto per le $g_{O_wO_w}(r)$.

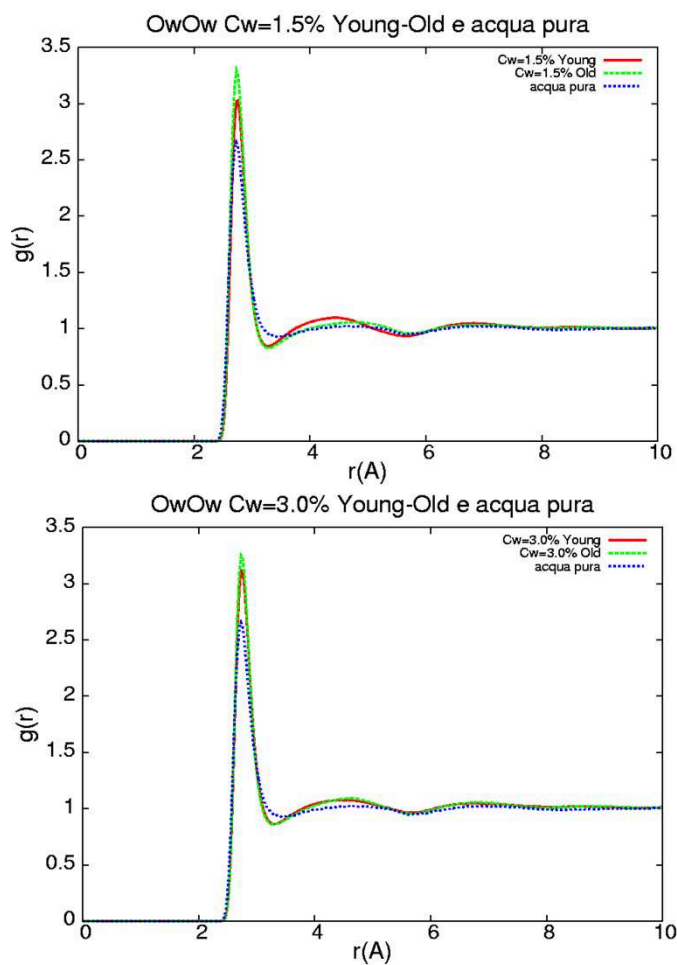


Figura 5.34: Funzioni di correlazione a coppie $g(r)$ relative agli atomi di ossigeno O_w delle molecole d'acqua per le sospensioni di acqua e laponite con $C_w = 1.5\%$ (pannello superiore) e $C_w = 3.0\%$ (pannello inferiore) confrontate con le analoghe $g(r)$ trovate per l'acqua pura (blu).

Anche in questo caso i picchi sono più pronunciati per l'acqua in presenza

di laponite. Il primo picco è leggermente spostato ad alti valori di r , rispetto all'acqua pura, per entrambe le concentrazioni, caratteristica che non cambia con l'invecchiamento, e che potrebbe essere un effetto indotto dall'interazione idrofobica con la laponite e, in tal caso, essere più evidente nei primi strati di molecole d'acqua che idratano la laponite. Si osserva inoltre uno *shift* del secondo picco verso bassi valori di r per entrambi i campioni. In letteratura tale spostamento è attribuito all'applicazione di pressione o all'effetto del campo coulombiano generato dalla presenza di ioni in soluzione ('pressione efficace') [131]. Ci si potrebbe aspettare, allora, che sia diverso per le due concentrazioni; tuttavia, confrontando le $g_{OwOw}(r)$ di entrambi i campioni giovani alle due concentrazioni (figura 5.35), vediamo che non c'è alcuna differenza nel secondo picco.

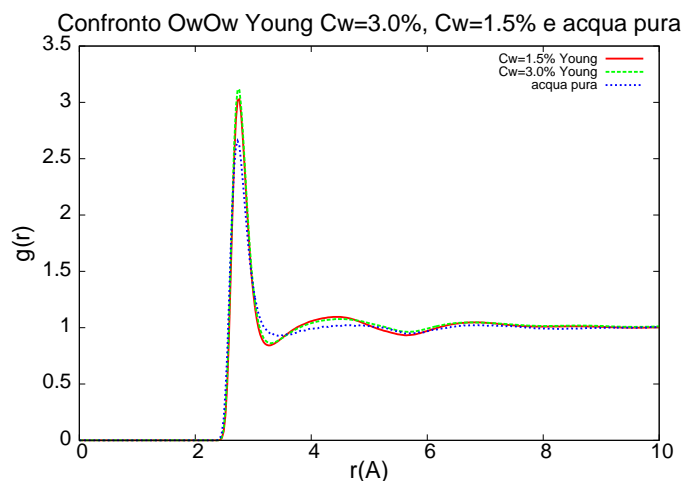


Figura 5.35: Confronto tra le funzioni di correlazione a coppie $g_{OwOw}(r)$ delle molecole d'acqua per le sospensioni di acqua e laponite dei campioni giovani a $C_w = 1.5\%$ (rosso) e $C_w = 3.0\%$ (verde); il segnale blu è quello dell'acqua pura.

La spiegazione potrebbe stare nel fatto che la carica, nel caso delle sospensioni di laponite, è distribuita su un piano, la superficie del dischetto, mentre i dati presenti in letteratura si riferiscono alla presenza di cariche su piccoli soluti ionici, quindi sostanzialmente puntiformi. Ebbene, se il campo prodotto da una carica puntiforme dipende fortemente dalla distanza

(come $1/r^2$), per cui il campo dipende dalla concentrazione di ioni, non si può dire lo stesso per un campo prodotto da una superficie carica, che è invece indipendente dalla distanza. Questo vale teoricamente per un piano infinito, ma per un piano reale vale comunque in prossimità della superficie. Per questo aumentare la concentrazione di dischetti, in sospensioni così diluite, non dovrebbe alterare il campo elettrico e quindi il secondo picco della $g_{OwOw}(r)$.

Inoltre l'effetto dell'invecchiamento si nota di più sul campione a bassa concentrazione che su quello ad alta concentrazione, sia per lo spostamento verso destra del secondo picco, che ritorna più simile al caso dell'acqua di *bulk* nel campione invecchiato (mentre nel 3% rimane spostato a bassi r rispetto a quest'ultima), che per l'intensità maggiore del primo picco nel campione invecchiato. Questa evidenza potrebbe essere legata alla diversa natura dello stato arrestato nei due casi: per la concentrazione più alta la struttura del vetro di Wigner non dovrebbe differire di molto da quella del liquido, al di là del fatto che è arrestata; mentre per la bassa concentrazione si ha un riarrangiamento del sistema per la formazione di legami a T tra i dischetti, che danno luogo ad un gel con una struttura simile a quella di un castello di carte. In questo contesto, l'acqua è sicuramente più perturbata che nella fase liquida del campione giovane, dal momento che può essere considerata confinata negli spazi creati all'interno del castello di carte.

Infine, in figura 5.36 sono riportate le $g_{OwHw}(r)$.

In questo caso, oltre alla maggiore intensità dei picchi rispetto all'acqua pura, si osserva uno *shift* verso r maggiori del primo picco e verso r minori del secondo picco per entrambi i campioni. Anche in questo caso l'effetto dell'invecchiamento si osserva solo nel campione a bassa concentrazione, nella definizione della spalla del secondo picco. Incidentalmente la presenza di questa spalla nella sospensione di laponite è indice di una distorsione della rete di legami idrogeno. Il fatto che il primo picco, in particolare, compaia a distanze più corte che nel *bulk* suggerisce che i legami idrogeno tra le molecole d'acqua sono più forti che nel *bulk*.

I risultati ottenuti per le $g_{OwOw}(r)$ e le $g_{OwHw}(r)$ dell'acqua di *bulk* sono in buon accordo con altri riportati in letteratura [129]. Guardiamo invece

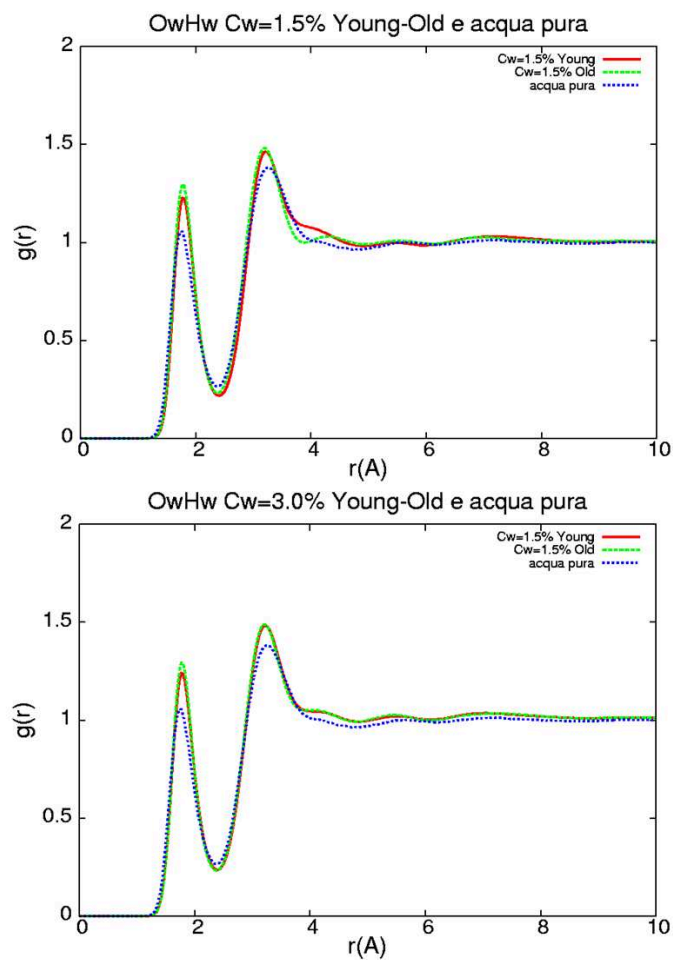


Figura 5.36: Funzioni di correlazione a coppie $g(r)$ relative agli atomi di ossigeno O_w con gli atomi di idrogeno H_w delle molecole d'acqua per le sospensioni di acqua e laponite con $C_w = 1.5\%$ (pannello superiore) e $C_w = 3.0\%$ (pannello inferiore) confrontate con le analoghe $g(r)$ trovate per l'acqua pura (blu).

cosa vedono gli atomi di ossigeno O_s posti sulla superficie del dischetto di laponite. Le $g(r)$ mostrate sono state corrette per l'effetto di volume escluso. In figura 5.37 sono riportate le $g_{O_s H_w}(r)$.

Osservando le $g_{O_s H_w}(r)$ possiamo affermare che le molecole d'acqua più vicine alla superficie della laponite non formano legame idrogeno con gli O_s

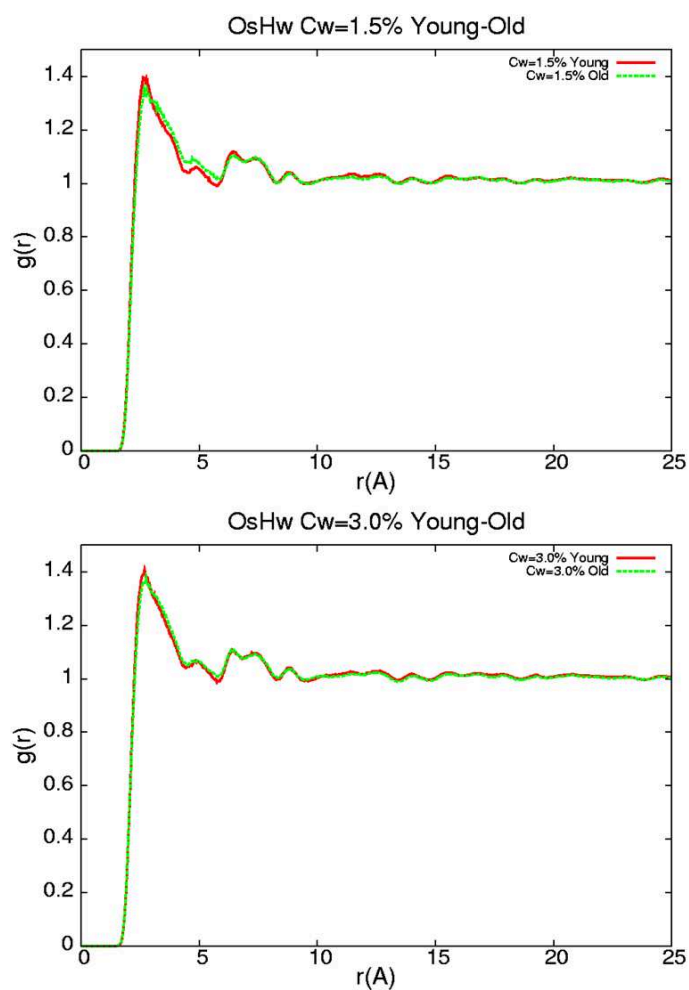


Figura 5.37: Funzioni di correlazione a coppie $g(r)$ relative agli atomi di ossigeno O_s posti sulla superficie dei dischetti di laponite con gli atomi di idrogeno H_w delle molecole d'acqua per le sospensioni di acqua e laponite con $C_w = 1.5\%$ (pannello superiore) e $C_w = 3.0\%$ (pannello inferiore), ricavate dalla simulazione EPSR ma considerando la densità locale invece della densità media.

della laponite, poiché il picco della $g(r)$ è molto largo e si trova a circa 2.5 \AA , contro $\sim 1.7 \div 1.9 \text{ \AA}$ corrispondenti alla formazione di legame idrogeno. Questo conferma il carattere idrofobico della laponite, già intuibile dagli *snapshot* della simulazione, e vale per entrambe le concentrazioni, sia per i

campioni giovani che per quelli arrestati. L'unico segnale dell'invicchiamento si osserva forse per il campione a bassa concentrazione: infatti il primo picco è leggermente spostato a destra e risulta più largo e meno intenso, a indicare un disordine maggiore, che potrebbe essere dovuto alla formazione del castello di carte.

In figura 5.38 sono riportate le $g_{OsOw}(r)$, che descrivono le correlazioni radiali tra gli atomi di ossigeno sulla superficie della laponite, Os , e quelli dell'acqua, Ow .

Anche in questo caso la posizione del primo picco, oltre i 3 \AA , conferma il carattere idrofobico della laponite: in caso contrario, ci si aspetterebbe infatti una distanza confrontabile con quella tra due atomi Ow (intorno a 2.7 \AA). I picchi successivi mostrano una peculiare periodicità, con una correlazione che si estende ben oltre i 10 \AA , limite in corrispondenza del quale, per un fluido molecolare, di solito la correlazione si è esaurita. Questa periodicità potrebbe essere legata alla simmetria del cristallo di laponite, i cui atomi di ossigeno in superficie, Os , sono disposti su degli esagoni che condividono uno spigolo (fig. 5.39).

Già in letteratura [130] sono presenti studi in cui si afferma che, nel caso l'acqua sia a contatto con una parete idrofobica cristallina, essa stessa, influenzata dalle interazioni con la superficie, può ordinarsi in modo simile, addensandosi in prossimità della superficie. Lo spessore del monostrato più denso risulta spesso circa 2 \AA , e questo si riscontra anche nei nostri dati, se si osserva l'andamento della densità in funzione di z riportato in figura 5.31. Il 'confinamento' rompe inevitabilmente l'isotropia strutturale caratteristica dei liquidi di *bulk*: il substrato cristallino può indurre un ordine a lungo *range* anche nel liquido. Ad esempio è stato osservato tramite simulazioni che, nel caso di una parete di silica, le strutture inerenti mostrano che le molecole del monostrato di acqua adiacente alla superficie si dispongono su di un anello esagonale di molecole d'acqua intorno agli atomi di ossigeno della superficie. Nel caso delle sospensioni di acqua e laponite è possibile, ragionando in termini geometrici, interpretare il significato della periodicità osservata, a partire dalla disposizione a esagoni degli Os sulla superficie del dischetto. Ipotizziamo che gli atomi di ossigeno Ow delle molecole d'acqua

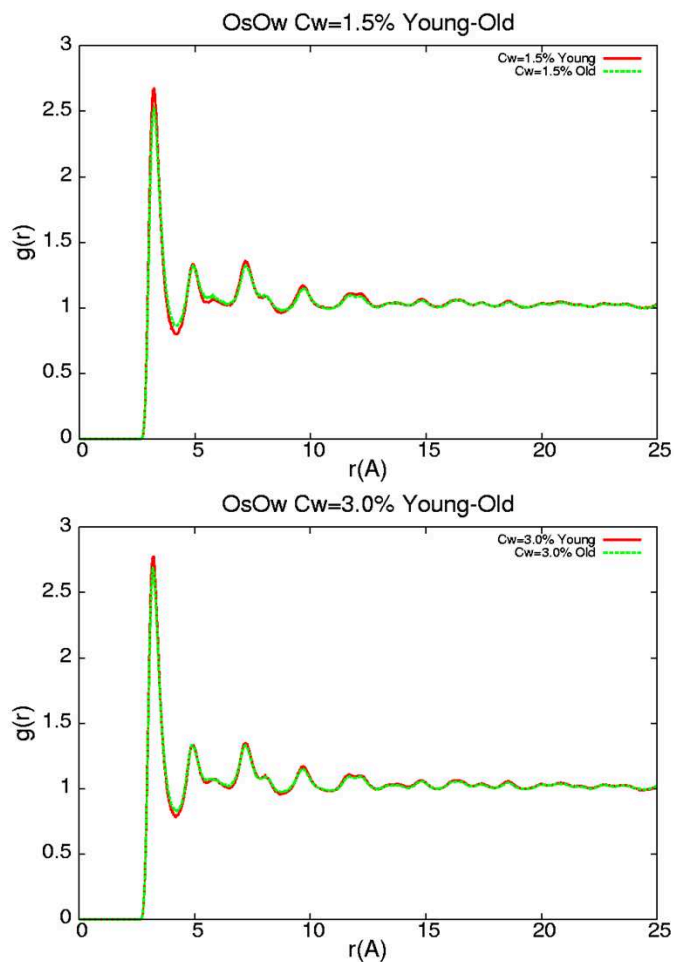


Figura 5.38: Funzioni di correlazione a coppie $g(r)$ relative agli atomi di ossigeno O_s posti sulla superficie dei dischetti di laponite con gli atomi di ossigeno O_w delle molecole d'acqua per le sospensioni di acqua e laponite con $C_w = 1.5\%$ (pannello superiore) e $C_w = 3.0\%$ (pannello inferiore), ricavate dalla simulazione EPSR ma considerando la densità locale invece della densità media.

più prossimi alla laponite si posizionino, sul piano xy , in corrispondenza del centro degli esagoni (fig. 5.40), per minimizzare la repulsione elettrostatica rispetto agli O_s ; gli O_s dell'esagono saranno quindi i primi vicini di un O_w al centro dell'esagono, ad una distanza data dal primo picco di $g_{OsOw}(r)$,

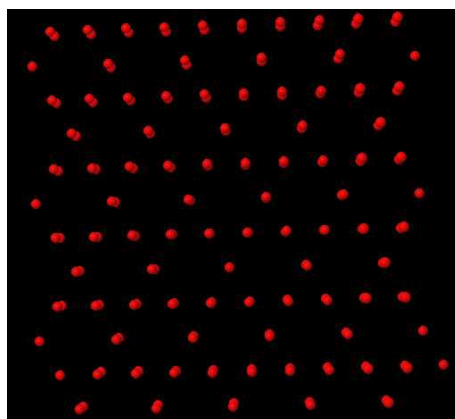


Figura 5.39: Porzione di laponite vista dall'alto visualizzando solo gli atomi di ossigeno in superficie O_s : oltre alla simmetria esagonale, si può osservare che gli O_s sono disposti su due file parallele che si alternano, una con maggiore densità e una con una minore densità.

che risulta intorno ai 3.2 \AA .

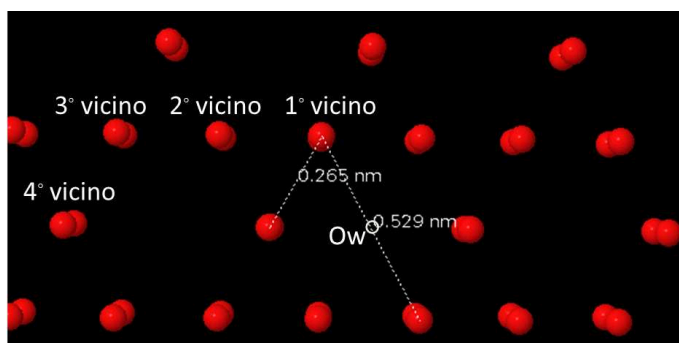


Figura 5.40: Atomi di ossigeno O_s sulla superficie della laponite visti dall'alto. Al centro di uno degli esagoni è posto un atomo di ossigeno dell'acqua, Ow , a una certa distanza dalla superficie del dischetto, stimabile tramite il teorema di Pitagora dalla conoscenza del primo picco di $g_{O_sO_w}(r)$ (ipotenusa) e della proiezione dell'ipotenusa sul piano (un cateto).

Conoscendo la geometria dell'esagono, i cui lati misurano 2.64 \AA , possiamo stimare la proiezione della distanza $O_s - Ow$ sul piano xy . Dalla conoscenza

della distanza $Os - Ow$ (l'ipotenusa) e della sua proiezione sul piano xy (uno dei cateti), possiamo stimare facilmente la distanza di Ow dal piano xy (il secondo cateto, o l'altezza) tramite il teorema di Pitagora. Una volta nota l'altezza di Ow rispetto al piano, con ragionamenti geometrici analoghi possiamo stimare la distanza radiale (sempre come ipotenusa) tra l' Ow e l' Os più vicino appartenente all'esagono adiacente (secondo vicino, in figura 5.40), e tra l' Ow e un Os di questo stesso esagono adiacente, ma più lontano (terzo vicino in figura 5.40). Queste due ultime distanze calcolate - tra l' Ow dell'acqua e gli Os secondo vicino e terzo vicino - coincidono con la posizione dei picchi più pronunciati e periodici della $g_{OsOw}(r)$, ovvero il secondo picco, intorno 4.96 \AA , e il quarto picco, intorno a 7.23 \AA . La presenza di una struttura cristallina sulla superficie idrofobica della laponite perturba quindi fortemente la struttura dell'acqua che le è più prossima, sostituendo la geometria data dal legame idrogeno con una geometria più ordinata, legata alla periodicità del reticolo, per l'interazione elettrostatica tra gli atomi di ossigeno della laponite e dell'acqua. Una volta capito il significato del primo picco, del secondo e del quarto, resta ancora da capire il significato del terzo e del quinto picco, coinvolti anch'essi nell'andamento periodico osservabile in figura 5.38. Entrambi questi picchi risultano piuttosto allargati, meno definiti degli altri. Questo ci induce a pensare che non siano legati agli Ow dello strato di acqua più vicino alla superficie di laponite, che abbiamo visto essere disposti in modo ordinato. Potrebbe trattarsi degli Ow poco più in profondità, primi vicini degli Ow del primo strato di acqua; in questo caso dovrebbero distare da questi ultimi - gli Ow al centro degli esagoni - circa 2.7 \AA , che è la distanza degli Ow primi vicini stimata dal primo picco delle $g_{OwOw}(r)$, tipica di una struttura data dal legame idrogeno. In effetti il terzo picco di $g_{OsOw}(r)$ dista dal primo, relativo all' Os al centro dell'esagono, circa 2.7 \AA . Per capire se quest'ipotesi sia vera, mostriamo in figura 5.41 la $g_{OsOw}(r)$ e la $g_{OwOw}(r)$ sovrapposte (per il campione giovane con $C_w = 3.0\%$, a titolo di esempio), trasladando quest'ultima lungo r in modo da far coincidere la sua origine con il primo picco della prima. In questo modo diventa più evidente che il terzo picco di $g_{OsOw}(r)$ coincide con il primo picco di $g_{OwOw}(r)$. Anche il secondo di $g_{OwOw}(r)$ assume un sig-

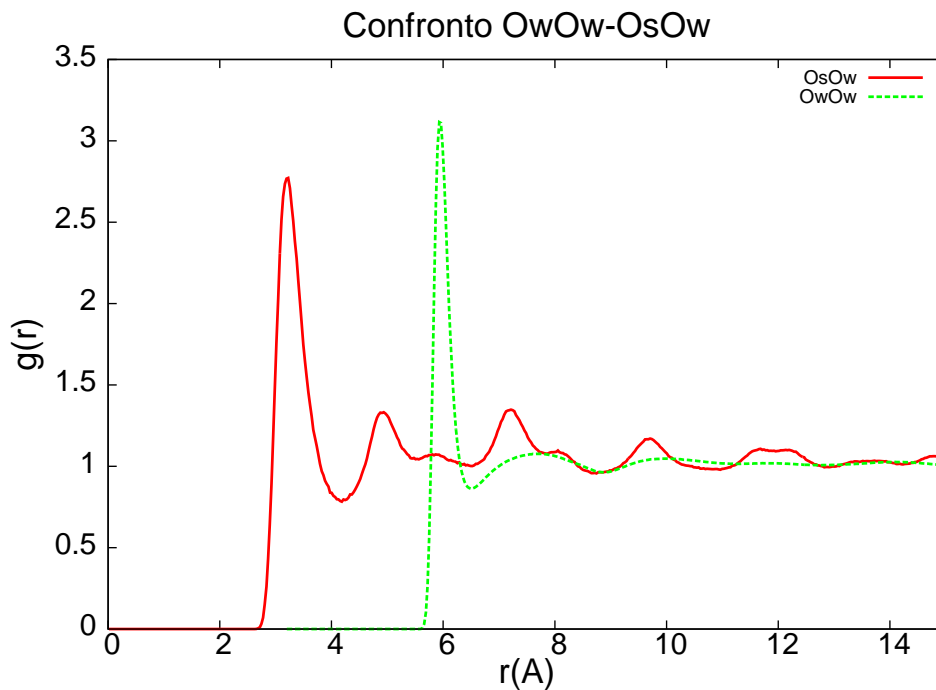


Figura 5.41: Funzioni di correlazione a coppie $g(r)$ relative agli atomi di ossigeno O_s posti sulla superficie dei dischetti di laponite con gli atomi di ossigeno O_w delle molecole d'acqua per le sospensioni di acqua e laponite con $C_w = 3.0\%$, a titolo di esempio, con la $g_{OwOw}(r)$ sovrapposta e traslata in modo da far coincidere il suo primo picco, intorno a 2.7 \AA , con il terzo picco, intorno a 5.92 \AA , di $g_{OsOw}(r)$, per evidenziare il legame tra i due risultati.

nificato analogo, essendo compatibile invece con il quinto picco di $g_{OsOw}(r)$, per quanto ci sia una convoluzione con il quarto; e ci potrebbe anche essere un contributo dell' O_w del primo strato di acqua al centro dell'esagono, distante 8.1 \AA dal quarto primo vicino dell'esagono adiacente (quarto vicino in figura 5.40). Lo stesso discorso vale per il sesto picco di $g_{OsOw}(r)$, coincidente con il terzo di $g_{OwOw}(r)$. In sintesi, i picchi di $g_{OsOw}(r)$ più bassi e allargati sono prodotti dai vicini dell' O_w al centro dell'esagono, più lontani dalla laponite rispetto a quest'ultimo. Il fatto che questi picchi siano più allargati dipende dalla maggiore indeterminazione nella posizione dei vicini O_w , che, non vincolati dall'influenza della struttura cristallina della super-

ficie di laponite, sono più disordinati. Possiamo quindi dire che, a partire dal secondo strato di acqua rispetto alla superficie della laponite, il legame idrogeno viene ripristinato, e la struttura dell'acqua è via via sempre meno perturbata.

Infine verifichiamo, con un programma che permette di visualizzare la densità di atomi idrogeno o ossigeno dell'acqua lungo z , entro una distanza z scelta a piacere dalla superficie della laponite, che l'ipotesi di partenza del nostro ragionamento - ovvero che gli atomi di ossigeno Ow dell'acqua tendano a posizionarsi al centro degli esagoni formati dagli Os - sia vera. In figura 5.42 è mostrata, per il campione a $C_w = 3.0\%$ giovane, a titolo di esempio, la densità di atomi di ossigeno Ow entro una distanza di 4 \AA dalla superficie della laponite, che dovrebbero essere i responsabili del primo picco della $g_{OsOw}(r)$.

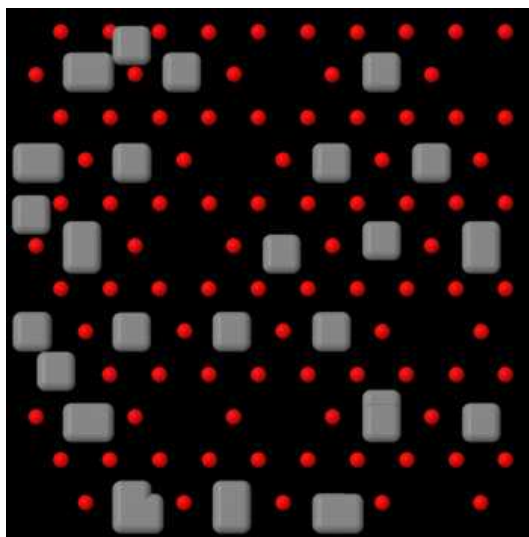


Figura 5.42: In grigio sono riportate le zone sul piano $x - y$, in forma di pixel, in cui si ha maggiore probabilità di trovare gli atomi di ossigeno dell'acqua Ow , entro una distanza di 4 \AA dalla superficie della laponite, vista dall'alto. Sono mostrati soltanto quei pixel che rappresentano una probabilità superiore al 20% della probabilità massima registrata di trovare gli Ow in quel *range*. Si vede che gli Ow tendono a disporsi al centro degli esagoni formati dagli Os della laponite.

Possiamo notare come, in effetti, gli atomi di ossigeno O_w tendano ad addensarsi in corrispondenza del centro degli esagoni formati dagli atomi di ossigeno superficiali O_s della laponite, e come siano invece restii a posizionarsi al di sopra di essi.

Una volta capito il significato della $g_{O_s O_w}(r)$, ritornando alla figura 5.38, possiamo dire che le differenze tra campioni giovani e invecchiati per le due concentrazioni di laponite indagate, 1.5% e 3%, dal punto di vista degli atomi di ossigeno O_s sulla superficie del dischetto sono minime.

5.1.5 Conclusioni sui risultati di diffusione di neutroni

Le misure di neutroni hanno fornito informazioni sulla struttura degli stati, giovani e arrestati, dei campioni alle due concentrazioni di laponite prescelte, $C_w = 1.5\%$ e $C_w = 3.0\%$; l'uso di NIMROD, nonostante i dati fossero affetti da ingenti segnali sgraditi di *scattering* multiplo e anelastico, ha consentito di poter osservare la struttura, allo stesso tempo, su un *range* di lunghezze che vanno dall' \AA (diffrazione) fino ai ~ 10 nm (SANS). Per interpretare la parte dei picchi di diffrazione ci si è avvalsi di simulazioni EPSR, che tengono conto dei dati sperimentali, e che hanno permesso di ricavare le funzioni di correlazione di coppia $g(r)$.

In generale, si è osservato che il processo di *ageing* apporta pochi cambiamenti alla struttura dei campioni ad alta concentrazione ($C_w = 3.0\%$) sulle scale di lunghezza osservate: la struttura del vetro di Wigner non differisce di molto da quella del liquido, a parte il fatto che è arrestata. Sulle scale di tempo che caratterizzano l'*ageing* dal punto di vista dinamico, stimate dalle misure di *Dynamic Light Scattering*, la struttura rimane pressoché identica. Soltanto se si aumenta il tempo di osservazione di un ordine di grandezza si riesce ad osservare qualche cambiamento su scale di lunghezza dell'ordine del nm: a valori di Q poco più piccoli rispetto a quelli dove si trovano i picchi di diffrazione, compare una pendenza che potrebbe essere ricondotta alla presenza di contatti sporadici tra i dischetti. Il segnale a basso Q , dato da una pendenza molto più pronunciata, è legato invece ad un picco al di fuori della finestra sperimentale, che denota la distanza media tra i dischetti di laponite primi vicini in soluzione [40], e rimane, al contrario, inalterato

anche a distanza di mesi. Questi dati potrebbero avvalorare l'ipotesi per cui le interazioni repulsive e attrattive nelle sospensioni di laponite agiscono su scale temporali separate: se l'interazione repulsiva tra le superfici dei dischetti di laponite carichi negativamente agisce immediatamente, producendo una repulsione tra i dischetti che, con il tempo, li congela in una struttura di vetro di Wigner, l'interazione attrattiva richiede invece un tempo maggiore per superare tale barriera repulsiva, e può indurre contatti sporadici tra le facce e i bordi dei dischetti, di segno opposto. I dati suggeriscono che, se la struttura del vetro di Wigner persiste nel tempo a livello globale, l'interazione attrattiva può invece agire a livello locale, perturbando questa struttura diluita, in cui le particelle sono ben separate, con la presenza di contatti sporadici tra i dischetti.

Per i campioni a bassa concentrazione ($C_w = 1.5\%$) l'effetto dell'invecchiamento è più evidente. La struttura, in questo caso, cambia rispetto a quella del liquido di partenza. Dal punto di vista SANS questo si riflette nella diminuzione della pendenza a bassi valori di Q , che ha un significato analogo a quello che assume nei campioni ad alta concentrazione, ma è legato alla formazione del gel, e quindi a un riarrangiamento della struttura a livello globale; come nel campione ad alta concentrazione arrestato, compare inoltre una pendenza a valori di Q intermedi, che potrebbe essere di nuovo collegata alla presenza di contatti sporadici tra i dischetti.

Anche dal punto di vista della diffrazione i cambiamenti con l'invecchiamento riguardano soprattutto le $g(r)$ relative ai campioni a bassa concentrazione, e potrebbero suggerire un confinamento nella struttura a 'castello di carte' creata dai dischetti di laponite.

In generale, le simulazioni hanno consentito di osservare che la presenza della laponite ha l'effetto di ordinare l'acqua, evidente nella maggiore intensità dei picchi delle $g_{H_wH_w}(r)$, $g_{O_wO_w}(r)$ e $g_{O_wH_w}(r)$ nelle sospensioni di laponite che nell'acqua pura. Già la semplice osservazione dei dati suggeriva che l'acqua venisse ordinata dalla presenza della laponite, poiché il picco di diffrazione principale dei campioni in D_2O è, per entrambe le concentrazioni, più intenso che per l'acqua pura; tramite le simulazioni, si è riusciti però a definire meglio quest'idea. Le cariche del dischetto di laponite, indipen-

dentemente dalla concentrazione, hanno l'effetto di una 'pressione efficace': comprimono la distanza degli $Ow - Ow$ secondi vicini. La presenza della laponite perturba notevolmente la struttura dell'acqua, che viene influenzata - per interazione coulombiana - dalla struttura cristallina dell'argilla. Lo strato d'acqua più vicino alla laponite ne viene respinto (la laponite risulta idrofobica) e il legame idrogeno con gli atomi di ossigeno Os sulla superficie della laponite non si crea; ne risulta uno strato di molecole d'acqua più denso rispetto all'acqua di *bulk*, con gli atomi di idrogeno Hw rivolti verso la laponite, per la carica negativa superficiale di quest'ultima, e gli atomi di ossigeno Ow che tendono a posizionarsi al centro degli esagoni formati dagli Os sulla superficie della laponite. Per il secondo strato d'acqua più vicino, il legame idrogeno viene ripristinato, ma la perturbazione dovuta alla presenza della laponite ha un effetto che si propaga anche a lungo *range*, distorcendo la rete dei legami idrogeno, e producendo delle $g(r)$ in cui la correlazione persiste ben oltre i valori di r in corrispondenza dei quali, per un liquido, la correlazione si esaurisce, per la definizione stessa di liquido, caratterizzato da un ordine a corto *range*.

Conclusioni

Questo lavoro di ricerca ha contribuito a fare luce su alcuni aspetti, sia da un punto di vista dinamico che da un punto di vista strutturale, delle sospensioni di laponite e acqua in assenza di sale aggiunto, concentrandosi su due diverse zone del diagramma di fase C_w - C_s : $C_w = 1.5\%$ (bassa concentrazione) e $C_w = 3.0\%$ (“alta” concentrazione). In particolare, l’attenzione è stata focalizzata sul ruolo del solvente, l’acqua, indagando la dinamica tramite misure di *Dynamic Light Scattering*, e la statica con misure di diffusione elastica di neutroni, queste ultime su un *range* di Q che ha consentito di correlare i cambiamenti su scale dell’ordine dei 10 nm con quelli su scale dell’ordine dell’Å.

Da una parte, con la diffusione della luce, si è osservato l’effetto della sostituzione isotopica nel solvente, misurando campioni con H_2O , D_2O e una miscela equimolare dei due, HDO . Quello che si è osservato è che la sostituzione isotopica non altera la fenomenologia dell’arresto dinamico nelle due zone del diagramma di fase, ma ne modifica le scale temporali: l’aumento della percentuale di deuterio, l’isotopo più pesante, rallenta il processo di *ageing*. Riflettendo sulle differenze tra H_2O e D_2O , si è ipotizzato che questo rallentamento sia ascrivibile ad una maggiore viscosità dell’acqua pesante, e che siano soprattutto i gradi di libertà traslazionali del solvente ad essere coinvolti nella transizione delle sospensioni verso gli stati arrestati amorfi. Questo studio tramite *Dynamic Light Scattering*, nato come lavoro di indagine preliminare alle misure di neutroni (che richiedono la sostituzione isotopica), offre spunti di riflessione per ricerche teoriche sul ruolo del solvente ed è un buon punto di partenza per l’utilizzo di altre tecniche, come ad

esempio l’NMR, interessate dalla sostituzione isotopica, che consentirebbero di accedere ad ulteriori scale temporali e spaziali.

D’altra parte, la diffusione dei neutroni è servita a capire come la struttura dell’acqua viene perturbata dalla presenza di laponite in soluzione, e che la struttura su scale spaziali diverse viene modificata dall’invecchiamento, a sua volta, su scale temporali diverse. I tempi di invecchiamento sono, in ogni caso, maggiori rispetto a quelli caratteristici delle sospensioni di laponite dal punto di vista del *Dynamic Light Scattering*. I dati di neutroni, la cui interpretazione è stata coadiuvata da simulazioni EPSR, hanno mostrato che la presenza della laponite perturba considerevolmente la struttura dell’acqua, soprattutto in prossimità dei dischetti di laponite. Da una parte, la laponite risulta idrofobica, e la sua carica superficiale negativa induce le molecole d’acqua del primo strato adiacente alla superficie del dischetto a rinunciare, almeno in parte, ai legami idrogeno, per orientare la maggior parte degli atomi Hw verso la superficie della laponite, con un conseguente aumento della densità locale di molecole d’acqua. Allo stesso tempo, la struttura cristallina stessa della laponite ha un’influenza sulla struttura dell’acqua: gli atomi di ossigeno Ow tendono a posizionarsi, per repulsione elettrostatica rispetto agli Os sulla superficie della laponite, in corrispondenza del centro degli esagoni formati da questi ultimi. In questo modo anche la struttura dell’acqua in prossimità della superficie risulta caratterizzata da una periodicità che non è propria di un liquido, con una correlazione che si estende a lungo *range*, sebbene il legame idrogeno venga ripristinato già dal secondo strato di molecole d’acqua più vicine. La rete di legami idrogeno risulta però perturbata globalmente, anche per la presenza della carica del dischetto, che agisce come una pressione efficace sulle molecole d’acqua. Non sappiamo però se questo scenario influenzi, in qualche modo, il processo di *ageing*, poiché si osserva per tutti i campioni, sia appena preparati che arrestati. La struttura dell’acqua, sulle scale di lunghezza osservabili con la diffusione di neutroni, cambia poco per il campione con $C_w = 3.0\%$, coerentemente con l’ipotesi che lo stato arrestato sia un vetro di Wigner, con una struttura, quindi, piuttosto simile a quella del liquido di partenza; cambia invece di più per il campione con $C_w = 1.5\%$, la cui

struttura è quella di un gel in cui i dischetti formano legami a T tra le facce e i bordi, che presentano cariche di segno opposto. Questo, nel *range* di Q tipico della diffrazione, potrebbe essere determinato da una sorta di confinamento dell'acqua all'interno della struttura percolante del gel. Spontandosi su scale di lunghezza maggiori, quello che si osserva per i campioni ad entrambe le concentrazioni è la comparsa di una pendenza a valori di Q poco prima del picco principale di diffrazione. Tale pendenza potrebbe essere interpretata come la presenza di contatti sporadici e parziali tra i dischetti in entrambi i campioni. Quest'ipotesi confermerebbe l'idea che le interazioni repulsive e attrattive siano caratterizzate da scale temporali diverse: minori per le prime, maggiori per le seconde. Questo permetterebbe ai dischetti nel campione con $C_w = 3.0\%$, separati nella struttura del vetro di Wigner, di superare la barriera superficiale repulsiva per creare alcuni contatti, perturbando localmente la struttura del vetro di Wigner, che persiste, anche dopo lungo tempo, a livello globale. Quest'ipotesi è anche coerente con il fatto che i campioni a bassa concentrazione, la cui C_w è così bassa da consentire alle forze attrattive tra le facce e i bordi dei dischetti di laponite di superare la barriera repulsiva tra le superfici e guidare l'arresto dinamico, impiegano un tempo di almeno un ordine di grandezza maggiore per arrestarsi.

Una parte del lavoro di tesi è stato dedicato inoltre allo sviluppo di un metodo di correzione euristica per i dati del diffrattometro di ultima generazione, NIMROD, della sorgente di neutroni inglese ISIS. Si è avuto a che fare con dati fortemente compromessi da segnali indesiderati di *scattering* multiplo e anelastico, dovuti all'ampio *range* di lunghezze d'onda dei neutroni incidenti, necessario proprio per raggiungere valori di Q molto più bassi rispetto a quelli di un comune diffrattometro, e non ci si è potuti avvalere di un programma di analisi dati "*user friendly*", perché non è stato ancora messo a punto. Finché non si riuscirà ad elaborare un programma di analisi dati che tenga conto della presenza di neutroni lenti, e del conseguente coinvolgimento di gradi di libertà anche vibrazionali e rotazionali dei nuclei diffusori nel contributo di *scattering* anelastico, non si potrà che procedere in modo euristico, faticosamente, alla correzione di questi effetti. Oppure converrà, in generale, limitarsi a misurare campioni a prevalenza di atomi pesanti, per

minimizzare il segnale anelastico.

Bibliografia

- [1] B. Ruzicka and E. Zaccarelli. *A fresh look at laponite phase diagram*. Soft Matter, 1268, 7, 2011.
- [2] J. Bosse e S. D. Wilke. *Low density ionic glass*. Phys. Rev. Lett., 80, 1260, 1998.
- [3] F. Sciortino and P. Tartaglia. *Glassy colloidal systems*. Advances in Physics, 471-524, 54, 2005.
- [4] K. A. Dawson. *The glass paradigm for colloidal glasses, gels and other arrested states driven by attractive interactions*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 218, 7, 2002.
- [5] V. Trappe e P. Sandkuhler. *Colloidal gels - low-density disordered solid-like states*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 494, 8, 2004.
- [6] W. C. K. Poon. *Phase separation, aggregation and gelation in colloid-polymer mixtures and related systems*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 593, 3, 1998.
- [7] E. Zaccarelli. *Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes*. J. Phys. Condensed Matter, 323101, 19, 2007.
- [8] A. K. Gaharwar, P. J. Schexnailder, B. P. Kline, G. Schmidt. *Assessment of using laponite cross-linked poly(ethylene oxide) for controlled cell adhesion and mineralization*. Acta Biomaterialia, 7, 568-577, 2011.

- [9] A. K. Gaharwar, C. P. Rivera, C. Wu, G. Schmidt. *Transparent, elastomeric and tough hydrogels from poly(ethylene glycol) and silicate nanoparticles*. Acta Biomaterialia, 7, 4139-4148, 2011.
- [10] T. U. Patro, H. D. Wagner. *Layer-by-layer assembled PVA/laponite multilayer free-standing films and their mechanical and thermal properties*. Nanotechnology, 22, 455706, 2011.
- [11] J. K. G. Dhont, G. Gompper, D. Richter. *Soft matter: complex materials on mesoscopic scale*. Lecture Manuscripts of the 33th IFF winter school, 10, 2002.
- [12] C. A. Angell. *Formation of glasses from liquids and biopolymers*. Science, 1924, 267, 1995.
- [13] L. Leuzzi e T.M. Nieuwenhuizen. *Thermodynamics of the glassy state*. CRC Press, 2007.
- [14] W. Gotze. *Liquids, freezing and glass transition*. North Holland, Amsterdam, 1971.
- [15] W. Gotze e L. Siogren. *β relaxation at the glass transition of hard sphere colloids*. Phys. Rev. A, 5442, 43, 1991.
- [16] P. N. Pusey and W. van Megen. *Dynamic Light Scattering by non-ergodic media*. Phys. Rev. A, 705, 157, 1989.
- [17] A. J. Liu e S. D. Nagel. *Jamming is not just cool anymore*. Nature, 21, 396, 1998.
- [18] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segré e D. A. Weitz. *Jamming phase diagram for attractive particles*. Nature, 772, 411, 2001.
- [19] P. G. De Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [20] K. L. Ngai, A. K. Rajagopal e S. Teitler. *Slowing down of the relaxation of a complex system by constraint dynamics*. J. Chem. Phys., 5086, 88, 1988.

- [21] K. L. Ngai, R. W. Rendell e A. K. Rajagopal. *Jamming phase diagram for attractive particles*. Annu. N.Y. Acad. Sci., 150, 484, 1985.
- [22] R. W. Rendell e K. L. Ngai. *Relaxation in complex systems*. Office of Naval Research: Washington, D. C., 1985. Edited by Ngai, K. L. and Wright, G. B..
- [23] R. W. Rendell, K. L. Ngai e G. B. McKenna. *Molecular weight and concentration dependences of the terminal relaxation times and viscosity of entangled polymer solutions*. Macromolecules, 2250, 20, 1987.
- [24] K. L. Ngai. *Universality of low-density fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter*. Comm. Solid Stat. Phys., 127, 9, 1979.
- [25] K. L. Ngai. *Universality of low-density fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter*. Nature, 141, 9, 1980.
- [26] A. K. Rajagopal, S. Teitler e K. L. Ngai. *Low-frequency relaxation in condensed matter and the evolution entropy*. J. Phys. C., 6611, 17, 1984.
- [27] K. L. Ngai, C. H. Wang, G. Fytas, D. L. Plazek e D. J. Plazek. *Physical interpretation of various dynamic light scattering data, their interconnections and relations to other relaxation data*. J. Chem. Phys., 468, 86, 1987.
- [28] B. Nystrom, H. Walderhaug, F. K. Hansen. *Dynamic crossover effects observed in solution of a hydrophobically associating water soluble polymer*. J. Phys. Chem., 7743, 97, 1993.
- [29] K. L. Ngai. *Structure and dynamics of strongly interacting colloids and supramolecular aggregates in solution*. NATO ASI series C, 369, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1992.
- [30] K. L. Ngai. *Dynamics of semidilute solutions of polymers and associating polymers*. Adv. Coll. Interface Sci., 1, 64, 1996.

- [31] S. Z. Ren, W. F. Shi, W. B. Zhang e C. M. Sorensen. *Anomalous diffusion in aqueous solutions of gelatin*. Phys. Rev. A, 2416, 45, 1992.
- [32] H. Z. Cummins. J. Non Cryst. Sol., 3892, 353, 2007.
- [33] D. W. Thompson and J. T. Butterworth. J. Colloid Interface Sci., 236, 151, 1992.
- [34] T. Nicolai and S. Cocard. Langmuir, 8189, 16, 2000.
- [35] M. Kroon, G. H. Wegdam e R. Sprik. *Dynamic light scattering studies of a suspension of anisotropic colloidal particles*. Phys. Rev. E, 6541, 54, 1996.
- [36] L. J. Kaufman e P. A. Weitz. *Nanoscale determination of the gel point in sol-gels*. Nat. Mat., 2006.
- [37] L. J. Kaufman e P. A. Weitz. *Direct imaging of repulsive and attractive colloidal glasses*. J. Chem. Phys., 074716, 125, 2006.
- [38] H. Tanaka, J. Meunier e D. Bonn. *Non-ergodic states of charged colloidal suspensions. Repulsive and attractive glasses and gels*. Phys. Rev. E, 31404, 69, 2004.
- [39] E. Zaccarelli, S. Andreev, F. Sciortino e D. R. Reichman. Phys. Rev. Lett., 195701, 100, 2008.
- [40] B. Ruzicka, L. Zulian, E. Zaccarelli, R. Angelini, M. Sztucki, A. Mousaid, G. Ruocco. *Competing interactions in arrested states of colloidal clays*. Phys. Rev. Lett., 085701, 104, 2010.
- [41] S. Buzzaccaro, R. Rusconi, R. Piazza. Phys. Rev. Lett., 098301, 99, 2007.
- [42] P. J. Lu, E. Zaccarelli, F. Ciulla, A. B. Schofield, F. Sciortino e D. A. Weitz. Nature, 499, 453, 2008.
- [43] J. Groenewold, W. Kegel. J. Phys. Chem. B, 11702, 105(47), 2001.

- [44] F. Sciortino, S. Mossa, E. Zaccarelli e P. Tartaglia. *Phys. Rev. Lett.*, 055701, 93(5), 2004.
- [45] A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W. C. K. Poon, S. U. Egelhaaf, and P. Schurtenberger. *Nature*, 492, 432, 2004.
- [46] J. C. F. Toledano, F. Sciortino e E. Zaccarelli. *Soft Matter*, 2390, 5, 2009.
- [47] C. L. Klix, C. P. Royall, and H. Tanaka. *Phys. Rev. Lett.*, 165702, 104, 2010.
- [48] A. I. Campbell, V. J. Anderson, J. van Duijneveldt, e P. Bartlett. *Phys. Rev. Lett.*, 208301, 94, 2005.
- [49] H. Sedgwick, S. U. Egelhaaf e W. C. K. Poon. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4913, 16, 2004.
- [50] V. N. Manoharan, M. T. Elsesser, D. J. Pine. *Science*, 483-7, 301, 2003.
- [51] S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine, F. F. Lange. *Langmuir*, 6669-74, 21, 2005.
- [52] Y. S. Cho, G. R. Yi, J. M. Lim, S. H. Kim, V. N. Manoharan, D. J. Pine, S. M. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, 15968-75, 127, 2005.
- [53] G. Zhang, D. Wang, H. Mohwald. *Angew. Chem. Int. Edn.*, 1-5, 44, 2005.
- [54] A. van Blaaderen. *Nature*, 545, 439, 2006.
- [55] S. C. Glotzer. *Science*, 419-20, 306, 2004.
- [56] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop e B. A. Grzybowski. *Science*, 420-4, 312, 2006.
- [57] J. P. K. Doyen, A. A. Louis, I. Lin, L. R. Allen, E. G. Noya, A. W. Wilber, H. Chwan Kok, R. Lyus. *Chem. Phys.*, 2197, 9, 2007.

- [58] E. Bianchi, J. Largo, P. Tartaglia, E. Zaccarelli e F. Sciortino. *Phys. Rev. Lett.*, 168301, 97, 2006.
- [59] B. S. Neumann e K. G. Sansom. *Laponite clay - a synthetic inorganic gelling agent for aqueous solutions of polar organic compounds*. *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 237-258, 21, 1970.
- [60] www.laponite.com.
- [61] E. Trizac, L. Bocquet, R. Agra, J. Weis, M. Aubouy. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 9339, 14, 2002.
- [62] S. Meyer, P. Levitz, and A. Delville. *J. Phys. Chem. B*, 10684, 105, 2001.
- [63] S. L. Tawari, D. L. Koch, and C. Cohen. *J. Coll. Inter. Sci.*, 54, 240, 2001.
- [64] B. Jonsson, C. Labbez, and B. Cabane. *Langmuir*, 11406, 24, 2008.
- [65] *Laponite - synthetic layered silicate - its chemistry, structure and relationship to natural clays*. Laponite technical bulletin, 2003. L204/01g, www.laponite.com.
- [66] E. Trizac and J. P. Hansen. *Free energy of electric double layers around laponite particles*. *J. Phys. Cond. Matt.*, 9191, 8, 1996.
- [67] J. P. Hansen e H. Lowen. *Effective interactions between electric double layer*. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 209, 51, 2000.
- [68] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [69] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Hot Saunders, Philadelphia, 1976.
- [70] J. N. Israelachvili. *Van der Waals dispersion force contribution to works of adhesion and contact angles on the basis of macroscopic theory*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1729, 69, 1973.

- [71] R. J. Hunter. *Foundation of colloid science I*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [72] B. V. Derjaguin e L. D. Landau. *Acta Phisicochem.*. USSR, 633, 14, 1941.
- [73] E. J. W. Verwey e L. D. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [74] B. Ruzicka, L. Zulian, and G. Ruocco. *Langmuir*, 1106, 22, 2006.
- [75] B. Ruzicka, E. Zaccarelli, L. Zulian, R. Angelini, M. Sztucki, A. Mous-said, T. Narayanan, and F. Sciortino. *Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay*. *Nature Materials*, 2921, 10, 2011.
- [76] S. Jabbari-Farouji, G. H. Wegdam, and D. Bonn. *Phys. Rev. Lett.*, 065701, 99, 2007.
- [77] B. Ruzicka, L. Zulian, and G. Ruocco. *Routes to gelation in a clay suspension*. *Phys. Rev. Lett.*, 258301, 93, 2004.
- [78] D. W. Thompson and J. T. Butterworth. *The nature of laponite and its aqueous dispersions*. *J. Colloid Interface Sci.*, 151:236, 1992.
- [79] A. Mourchid, E. LeColier, H. Van Damme and P. Levitz. *Langmuir*, 4718, 14, 1998.
- [80] D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, G. Wegdam, and J. Meunier. *Langmuir*, 7534, 15, 1999.
- [81] F. Ianni, R. di Leonardo, S. Gentilini, and G. Ruocco. *Phys. Rev. E*, 011408, 75, 2007.
- [82] Y. M. Joshi, G. R. K. Reddy, A. L. Kulkarni, N. Kumar, and R. P. Chhabra. *Proc. R. Soc. A*, 469, 464, 2008.
- [83] S. Jabbari-Farouji, H. Tanaka, G. H. Wegdam, and D. Bonn. *Phys. Rev. E*, 061405, 78, 2008.

- [84] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. LeColier, and P. Levitz. *Langmuir*, 1942, 11, 1995.
- [85] D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay e J. Meunier. *Aging of a colloidal Wigner glass*. *Europhys. Lett.*, 52-57, 45, 1999.
- [86] T. Nicolai and S. Cocard. *J. Coll. Inter. Sci.*, 51, 244, 2001.
- [87] T. Nicolai and S. Cocard. *Eur. Phys. J. E*, 221, 5, 2001.
- [88] P. Mongondry, J. F. Tassin, and T. Nicolai. *J. Colloid Interface Sci.*, 397, 283, 2005.
- [89] B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier. *Aging dynamics in a colloidal glass*. *Phys. Rev. E*, 021510, 64, 2001.
- [90] B. Ruzicka, L. Zulian e G. Ruocco. *Phil. Mag.*, 449, 87, 2007.
- [91] B. Ruzicka, L. Zulian, R. Angelini, M. Sztucki, A. Moussaid, and G. Ruocco. *Arrested state of clay-water suspensions: Gel or glass?*. *Phys. Rev. E*, 020402, 77, 2008.
- [92] S. C. Glotzer and M. J. Solomon. *Nat. Mater.*, 557, 6, 2007.
- [93] D. Frenkel and R. Eppenga. *Phys. Rev. Lett.*, 1089, 49, 1982.
- [94] F. V. van der Kooij and H. N. W. Lekkerkerker. *J. Phys. Chem. B*, 7829, 102(40), 1998.
- [95] H van Olphen. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley, New York, 1977.
- [96] S. Kutter, J. Hansen, M. Sprik, and E. Boek. *J. Chem. Phys.*, 311, 112, 2000.
- [97] R. De Carvalho, E. Trizac, and J. Hansen. *Europhys. Lett.*, 369, 43, 1998.
- [98] D. Rowan, J. Hansen, and E. Trizac. *Mol. Phys.*, 1369, 98, 2000.

- [99] B. Abou and F. m. c. Gallet. *Phys. Rev. Lett.*, 160603, 93, 2004.
- [100] L. Bellon and S. Ciliberto. *Physica D Nonlinear Phenomena*, 325, 168, 2002.
- [101] P. Pusey. *Introduction to Scattering Experiments*. Elsevier Sciences B. V. 2002 in *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering methods applied to Soft Condensed Matter*, P. Lindner and T. Zemb eds..
- [102] R. Brown. *Dynamic Light Scattering: the methods and some applications*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [103] B. Chu. *Laser Light Scattering*. Academic Press, New York, 1991.
- [104] H. Z. Cummins e E. R. Pike. *Photon correlation and light beating spectroscopy*. Plenum Press, New York, 1974.
- [105] P. Pusey. Plenum Press, New York, 1977. *Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry*. H. Z. Cummins and E. R. Pike eds.
- [106] F. Ianni, R. Di Leonardo, S. Gentilini and G. Ruocco. *Aging after shear rejuvenation in a soft glassy colloidal suspension: evidence for two different regimes*. *Phys. Rev. E*, 2006.
- [107] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Wiley, New York, 1976.
- [108] J. P. Hansen, I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, 1986.
- [109] V. F. Sears. *Physics Report* 141, 281-317, 5, 1986.
- [110] V. F. Sears. *Neutron News* 3, 16, 1992.
- [111] P. A. Egelstaff. *An introduction to the liquid state*. Oxford: Science Publications, 1994.
- [112] A. Botti, F. Bruni, A. Isopo, M. A. Ricci e A. K. Soper. *Experimental determination of the site-site radial distribution functions of supercooled ultrapure bulk water*. *Journal of Chemical Physics*, 6196, 117, 2002.

- [113] A. Soper. *EPSR Manual*.
- [114] A. J. Jackson. *Introduction to Small-Angle-Neutron-Scattering and Neutron Reflectometry*. NIST Center for Neutron Research, 2008.
- [115] B. Hammouda. *Probing nanoscale structures. The SANS toolbox*. <http://www.ncnr.nist.gov/staff/hammouda/the-SANS-toolbox.pdf>.
- [116] J. A. Schouten. Phys. Rep. 172, 34, 1989.
- [117] J. E. Martin, J. Wilcoxon, J. Odinek. *Decay of density fluctuations in gels*. Phys. Rev. A, 858, 43, 1991.
- [118] J. P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, M. Mézard. *Out of equilibrium dynamics in spin glasses and other glassy systems*. Spin glasses and random fields, P. A. Young, World Scientific Press, Singapore, 1998.
- [119] B. Ruzicka, L. Zulian, G. Ruocco. *Ergodic to non-ergodic transition in low concentration laponite*. Journal of Physics Condensed Matter, S4993, 16, 2004.
- [120] Weitz et al.. Physical Review E, 051505, 65.
- [121] L. Zulian, B. Ruzicka, G. Ruocco, S. Capaccioli. *Dynamics of laponite solutions: an interpretation within the coupling model scheme*. Journal of Non-Crystalline solids, 3885-3890, 353, 2007.
- [122] L. Zulian, B. Ruzicka, G. Ruocco. *Influence of an adsorbing polymer on the aging dynamics of laponite clay suspensions*. Philosophical Magazine, 4213-4221, 88, 2008.
- [123] A. Soper. *Multiple scattering from an infinite slab*. Nuclear Instr. and Methods, 337-347, 212, 1983.
- [124] R. Mancinelli. *Multiple neutron scattering corrections. Some general equations to do fast evaluations*. Journal of Physics, Conference series, 012033, 340, 2012.
- [125] P. Postorino, M. A. Ricci e A. Soper. J. Chem. Phys., 4123-4132, 101.

- [126] P. Postorino, M. Nardone, M. A. Ricci, M. Rovere. *Inelasticity effects in the neutron diffraction measurements from water steam using pulsed sources*. J. Mol. Phys., 221, 64, 1995.
- [127] A. Soper. *Gudrun Manual*.
- [128] H. H. Paalman, C. J. Pings. *Journal of Applied Physics*, 2635, 33, 1962.
- [129] R. J. Leote de Carvalho e N. T. Skipper. *Atomistic computer simulation of the clay-fluid interface in colloidal laponite*. Journal of Chemical Physics, 3727-3733, 114, 2000.
- [130] T. G. Lombardo, N. Giovambattista e P. Debenedetti. *Structural and mechanical properties of glassy water in nanoscale confinement*. Faraday Discussions, 359-376, 141, 2008.
- [131] A. Botti, F. Bruni, S. Imberti, M. A. Ricci, e A. K. Soper. *Ions in water: The microscopic structure of concentrated NaOH solutions*. Journal of Chemical Physics, 10154, 120, 2004.
- [132] A. Mourchid and P. Levitz. *Long-term gelation of laponite aqueous dispersions*. Phys. Rev. E, 57:4887, 1998.
- [133] H. M. Lindsay and P. M Chaikin. *J. Chem. Phys.*, 3774, 76(7), 1982.