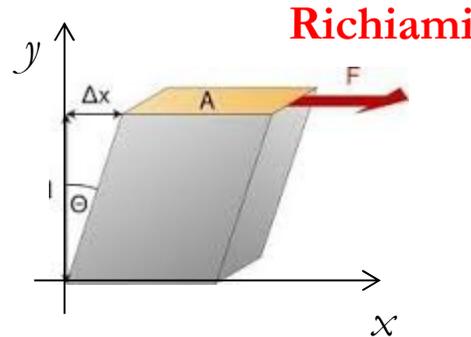


Stato di aggregazione e risposta a sollecitazioni

La soft matter è difficile da definire in termini di stati di aggregazione. Creme, gel, gomma, plastiche sono solidi o liquidi? Qual è la loro risposta a sforzi di taglio?

- **Solido di Hooke**



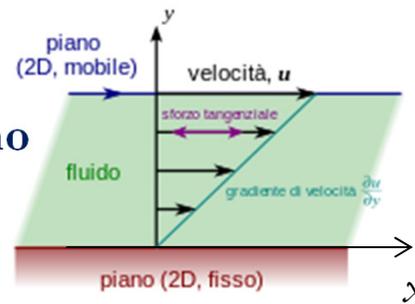
Richiami

Stress $\sigma_{xy} = \frac{F_x}{A_y}$ Sforzo [Pa]

Strain $e_{xy} = \frac{\Delta x}{l}$ Deformazione

Modulo di shear (taglio) $G \rightarrow$ legge di Hooke $\sigma_{xy} = G e_{xy}$ risposta elastica

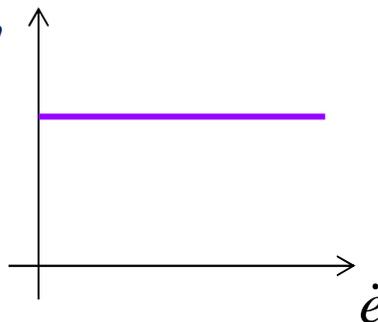
- **Liquido Newtoniano**



Stress $\sigma_{xy} = \frac{F_x}{A_y}$ Sforzo [Pa]

Strain rate $\dot{e}_{xy} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$ Velocità di Deformazione

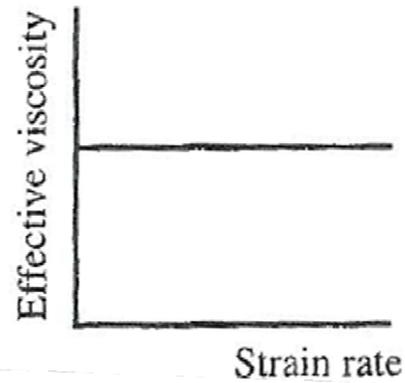
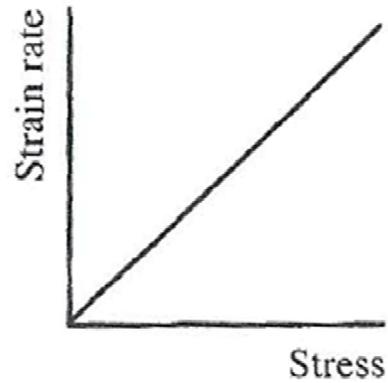
Viscosità di shear η



$\sigma_{xy} = \eta \dot{e}_{xy}$ risposta viscosa

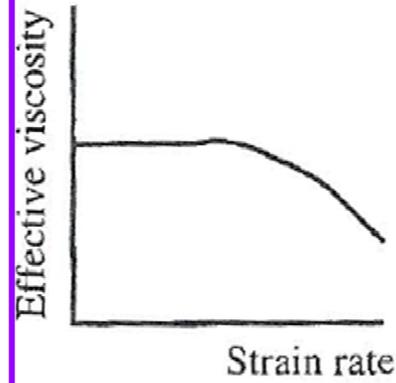
Liquido Newtoniano

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon}$$

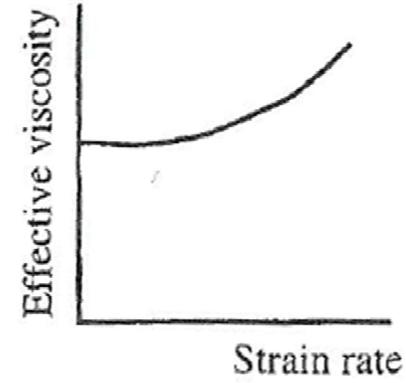
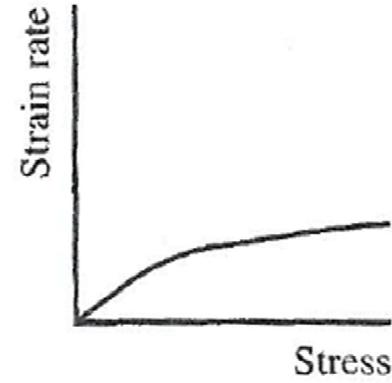


Liquidi non Newtoniani

$$\sigma = \eta(\dot{\epsilon}) \dot{\epsilon}$$



Shear thinning

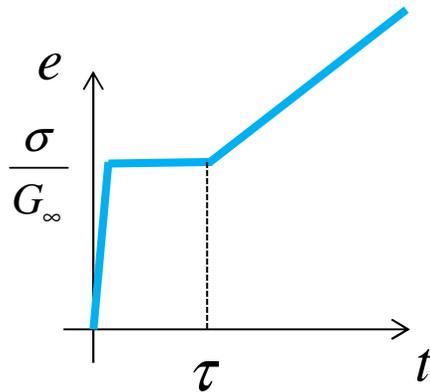


Shear thickening

Stato di aggregazione e risposta a sollecitazioni

Molti materiali (anche i liquidi semplici reali) hanno un comportamento viscoelastico.

Applicando uno sforzo costante, la risposta del sistema cambia a seconda del tempo di osservazione. Esiste un tempo di rilassamento τ tale per cui



$$\left[\begin{array}{ll} \sigma = G e & t < \tau \quad \text{risposta elastica} \\ \sigma = \eta \dot{e} & t > \tau \quad \text{risposta viscosa} \end{array} \right.$$

Risolvendo: $\sigma dt = \eta de \quad t > \tau$

Raccordo in $t = \tau$ $\frac{\sigma}{G} = \frac{\sigma}{\eta} \tau$

$$\eta \sim G \tau$$

Viscoelasticità (aspetti intuitivi e divertenti da Marco Malvaldi)

L'infinito tra parentesi

ne, qualche atomo trova sempre un modo per infilarsi. Ma, a volte, per vedere che un liquido si comporta da liquido ci vuole tempo.

Quanto tempo? Be', il tempo necessario perché un numero sufficiente di atomi riesca a sfuggire alla gabbia dei propri simili, e in questo modo riesca a cambiare la conformazione del liquido stesso nello spazio.

Il fatto che un liquido a noi sembri solido è dato semplicemente dal tempo di osservazione: in altri termini, lo guardiamo per un tempo troppo breve.

Se fotografiamo una Ferrari in corsa, usando un tempo di esposizione di un millesimo di secondo, otterremo l'immagine di un'automobile ferma; ma questa apparente immobilità è solo la conseguenza della brevissima finestra di tempo lungo la quale l'abbiamo inquadrata.

Minore è la temperatura, minore sarà la frenesia con cui l'atomo si muove, minore sarà il numero di tentativi che il nostro atomo proverà a effettuare.

Ma, ciò non di meno, ogni tanto qualche tentativo lo farà.

Invece che una volta ogni nanosecondo, una volta ogni secondo.

Il che cambia il tempo necessario all'insieme per comportarsi da liquido, dai decimi di secondo ai secoli.

Osservazioni alla luce di una candela spenta

Fu James Clerk Maxwell, nel 1867, il primo ad affrontare scientificamente il fatto che esistono solidi che si

C'era una volta, tanto tempo fa

comportano come liquidi, se si dà loro un tempo abbastanza lungo per fluire, o liquidi che possono comportarsi come solidi elastici, se abbastanza viscosi. Pensate a quello che accade quando prendete col cucchiaino del miele da un vasetto: un po' di miele cade dal cucchiaino e il resto torna su, come un magico elastico liscio e ambrato. Un Malvaldi qualunque, di fronte al mero fatto empirico, non avrebbe fatto altro che appiccicarsi le dita di miele e commentare in modo lamentoso e/o blasfemo questo fastidioso fenomeno, pulendosi le dita sulla tovaglia. Maxwell, invece di lamentarsi, ci ragionò sopra.

Maxwell era una personalità piuttosto interessante; fisico, religioso, musicista e convinto assertore dell'esistenza degli atomi, nonché poeta di una certa abilità. E ci voleva, effettivamente, un poeta per fare il percorso che fece Maxwell: osservare i solidi, vedere che taluni si comportano come liquidi e spiegare il loro comportamento descrivendoli come se fossero gas.

La prima osservazione di Maxwell sulla viscosità dei corpi riguarda infatti materiali che sembrano solidi, come la ceralacca o, guarda caso, la pece. Un liquido, osservò Maxwell, è un materiale che si deforma molto facilmente, mentre un solido richiede una certa forza: questo lo capisce chiunque, anche un centravanti di serie B. Ed esistono materiali più duri e più morbidi, anche questo è alla portata del nostro centravanti. Ma durezza e morbidezza non vogliono dire nulla, quando dobbiamo capire se un dato materiale è solido o liquido: bisogna guardare altro.

Quindi, una candela di sego è molto più morbida di un bastoncino di ceralacca; ma se la candela e il bastoncino di ceralacca sono appoggiati in orizzontale su due supporti (tipo asticella del salto in alto, N.d.A.), la ceralacca nel giro di qualche settimana, in estate, comincerà a piegarsi sotto il suo stesso peso, mentre la candela rimarrà diritta. La candela è quindi un solido morbido, la ceralacca un fluido molto viscoso.

Quello che serve per alterare la forma di un solido soffice è una forza sufficiente, e questa, quando applicata, produce il suo effetto istantaneamente. Nel caso di un fluido viscoso quello che serve è il *tempo*, e se si concede abbastanza tempo la più piccola delle forze produrrà un effetto sensibile.

Un blocco di catrame può essere abbastanza duro da non lasciarsi deformare se viene colpito con le nocche delle dita; pur tuttavia, nel corso del tempo, si appiattirà sotto il suo stesso peso, e scorrerà verso il basso come se fosse acqua.

La parola *tempo* è evidenziata anche nel testo originale di Maxwell, il quale capiva l'importanza del concetto che stava descrivendo, e anche la sua poca immediatezza. Un liquido ha bisogno di tempo per scorrere, non di forza; la forza è quello che serve per deformare un solido. È un concetto semplice, ma per nulla banale.

Ma perché, si chiese Maxwell, i liquidi richiedono tempo per scorrere?

La risposta ha origine indietro nel tempo, qualche migliaio di anni prima, per essere esatti.

Atomi vecchi, ma pur sempre validi

Liquidi diversi, ragionò Maxwell, scorrono in modo diverso. Questa osservazione era già stata fatta diversi annetti prima. Indovinate da chi?

Esatto, bravi. Proprio da Tito Lucrezio Caro.

Vediamo il vino traversare il filtro in un istante, mentre il pigro olio non passa che lentamente; perché formato da elementi più grandi o più uncinati e tra loro intricati, che non possono separarsi abbastanza rapidamente per scorrere ad uno ad uno separatamente...

Ma Lucrezio, per giustificare la natura discreta degli atomi, faceva notare anche altre diversità:

Infine, perché vediamo che alcune cose sopravanzano altre nel peso, pur non avendo affatto dimensioni maggiori?

Infatti, se in un gomitolino di lana c'è tanta quantità di materia quanta ce n'è in un uguale pezzo di piombo, è naturale che pesi altrettanto,

L'opinione che le proprietà osservabili di corpi visibili apparentemente a riposo sono dovute all'azione di molecole invisibili in moto rapido deve essere attribuita a Lucrezio. Nell'esposizione che dà delle teorie di Democrito così come modificate da Epicuro, egli descrive gli atomi invisibili come precipitanti verso il basso con velocità uguale, le quali, in momenti e posti incerti, sottostanno a un cambiamento impercettibile, appena sufficiente a permettere occasionali collisioni tra gli atomi stessi.

Seguono altre citazioni, da Clausius a Kohlrausch a Le Sage, ma la prima è categorica: l'idea *deve* essere attribuita a Lucrezio. Punto.

Reso il giusto omaggio alla sua autorevole seppur vetusta musa, Maxwell è pronto per esporre l'aspetto innovativo della propria teoria: i liquidi richiedono un *tempo di rilassamento* per essere deformati in conseguenza del moto degli atomi, cioè del tempo che gli atomi stessi richiedono per dimenticarsi della traiettoria che stavano seguendo al momento in cui si inizia a rompere loro i coglioni tentando di versarli, mescolarli o travasarli.

Se gli atomi mantenessero tutti la stessa traiettoria, la stessa posizione e velocità, il corpo non si deformerebbe ma resterebbe lì, solido e stolido come un liceale. Il liquido si deforma; quindi qualcosa deve far cambiare direzione agli atomi e/o alle molecole che lo compongono.

Ora, se un atomo di un liquido fosse imperturbato, se non cozzasse mai contro qualcosa, non potrebbe

mai scordarsi della posizione e della velocità che ha; quindi, il tempo di rilassamento dipende dalla facilità con cui un atomo picchia o struscia su di un altro, cosa che capita piuttosto di frequente.

Questa continua mutua interazione tra atomi, o tra molecole, causa la resistenza che un corpo oppone alla deformazione. A tutti i tipi di deformazione. Anche l'elasticità dei corpi, pensò Maxwell, deve quindi dipendere da questi fenomeni. Se il mio ragionamento è corretto questi tre aspetti di un corpo (tempo di rilassamento, viscosità ed elasticità) sono dovuti allo stesso fenomeno, e se è così devono poter essere messi in una qualche relazione tra loro.

Si arriva quindi, in conseguenza di questa solida catena di ragionamenti, a quella che sarà la poesia più bella di Maxwell. Un'espressione compatta, che con soli cinque simboli ci dice come capire quanto un corpo che sembra solido sia in realtà destinato a cambiare forma:

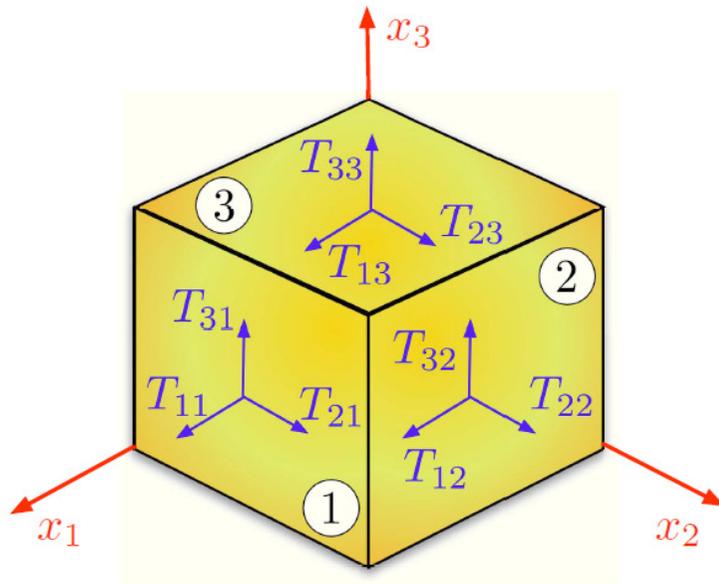
$$\tau = \frac{\eta}{G_{\infty}}$$

Ovvero, il tempo di rilassamento di un liquido è pari alla viscosità divisa per il modulo elastico infinito, la costante di elasticità con cui il corpo reagisce se la deformazione avviene istantaneamente, e cioè a velocità infinita.

In tre caratteri, e una frazione, la distanza che ci separa dall'eternità. Se non è poesia questa...

Tensore degli sforzi

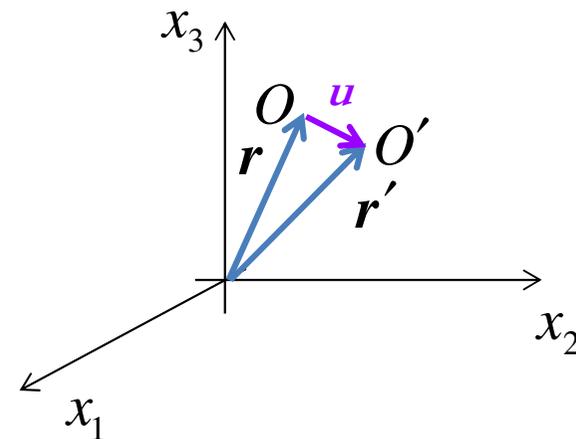
In teoria dell'elasticità dei solidi le forze che si applicano ad un volumetto di materiale (mezzo continuo) possono essere definite tramite un tensore 3x3, simmetrico, le cui componenti sono definite come



$$\sigma_{ij} = (T_{ij} \text{ in figura}) = \frac{F_i}{S_j}$$

dove F_i è la forza agente in direzione i sulla superficie S_j ortogonale a x_i .

Lo stress provoca deformazioni: ogni punto O del corpo si sposta in O' . $\mathbf{r}' - \mathbf{r} = \mathbf{u}$ è lo spostamento:



In genere \mathbf{u} è una funzione complicata poiché legata a deformazioni locali che non necessariamente sono uniformi nel materiale.

Tensore delle deformazioni

In genere si introduce una grandezza, derivata da \mathbf{u} , che caratterizza le deformazioni locali nel mezzo e che, nell'ipotesi di piccole deformazioni (Landau Lifšits, Teoria dell'elasticità) ha componenti:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Per i liquidi o materiali viscoelastici in generale è necessario definire diversamente le deformazioni e riferirsi al tensore **velocità** delle deformazioni:

$$\dot{e}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

$$\sigma_{ij} = f(e_{ij})$$

solido

$$\sigma_{ij} = f(\dot{e}_{ij})$$

liquido

Equazioni costitutive

Equazione costitutiva

Per generalizzare al caso intermedio di materiali viscoelastici si può scrivere l'equazione costitutiva in una forma più generale, introducendo la dipendenza dal tempo:

$$\sigma(t) = \int \eta(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt'$$

che comprende il caso di un solido elastico, per cui $\eta(t)=G$, indipendente dal tempo (caso statico) e quello di un liquido newtoniano per cui $\eta(t)=\eta \delta(t)$, con η costante e $\delta(t)$ la delta di Dirac. Un modello semplice che interpola fra le due situazioni è quello di Zwanzig:

$$\eta(t) = \theta(t) G e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Infatti, facendo la trasformata di Fourier dell'equazione costitutiva si ha:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = TF \left[\int \eta(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt' \right] = \tilde{\eta}(\omega) FT(\dot{\epsilon}) = \tilde{\eta}(\omega) i\omega \tilde{\epsilon}(\omega)$$

mentre la trasformata della viscosità generalizzata dà:

$$\tilde{\eta}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(t) G e^{-\frac{t}{\tau}} e^{-i\omega t} dt = G \int_0^{+\infty} e^{-\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)t} dt = G \left[-\frac{1}{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)} e^{-\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)t} \right]_0^{+\infty} = G \frac{\tau}{1+i\omega\tau}$$

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \tilde{\eta}(\omega) i\omega \tilde{e}(\omega)$$

$$\tilde{\eta}(\omega) = G \frac{\tau}{1+i\omega\tau}$$

$$\boxed{\omega\tau \ll 1} \quad \tilde{\eta}(\omega) \approx G\tau \approx \eta \Rightarrow \tilde{\sigma}(\omega) \approx \eta i\omega \tilde{e}(\omega) \xrightarrow{ATF} \sigma(t) = \eta \dot{e}(t)$$

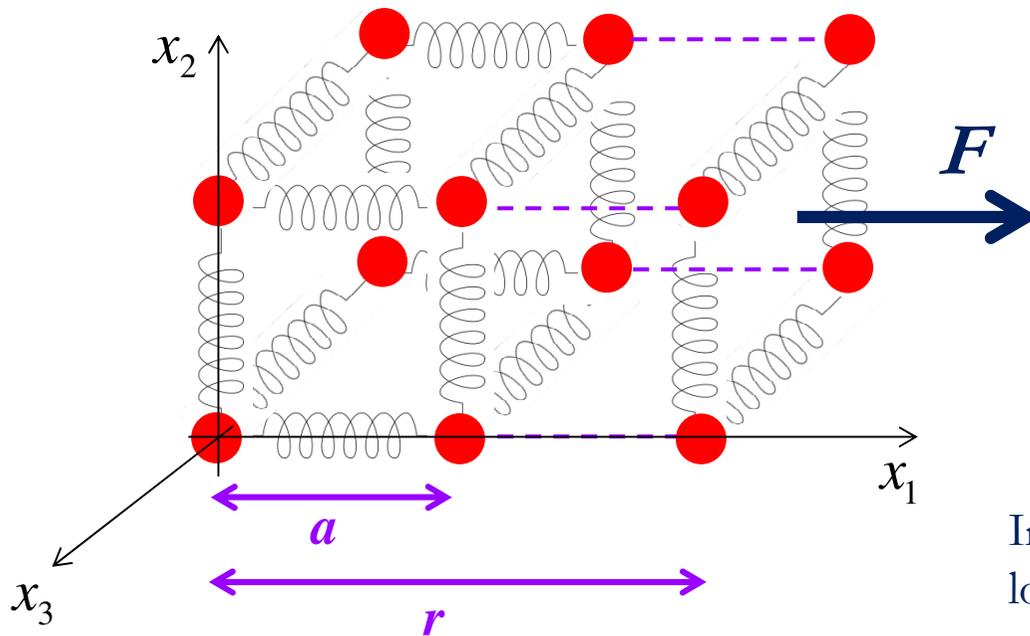
liquido

$$\boxed{\omega\tau \gg 1} \quad \tilde{\eta}(\omega) \approx \frac{G}{i\omega} \Rightarrow \tilde{\sigma}(\omega) \approx G \tilde{e}(\omega) \xrightarrow{ATF} \sigma(t) = G e(t)$$

solido

Moduli elastici e potenziale di interazione

Per comprendere il collegamento fra proprietà macroscopiche e microscopiche, consideriamo il semplice esempio di un solido armonico:



Legge di Hooke:

$$F = k(r - a)$$

Tensore degli sforzi:

$$\sigma = \frac{F}{a^2} = \frac{k(r - a)}{a^2}$$

Tensore delle deformazioni:

$$e = \frac{(r - a)}{a}$$

Introducendo il modulo elastico longitudinale E (modulo di Young) si ha anche:

$$\sigma = E e \Rightarrow E = \frac{\sigma}{e} = \frac{k(r - a)}{a^2} \frac{a}{r - a} = \frac{k}{a}$$

dove la costante elastica k può essere legata al potenziale interatomico.

Moduli elastici e potenziale di interazione

Sviluppiamo il potenziale armonico $V(r) = \frac{1}{2}k(r-a)^2$ in un intorno di $r = a$

$$V(r) = V(a) + (r-a) \left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r=a} + \frac{1}{2} (r-a)^2 \left. \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right|_{r=a} + \dots \approx V(a) + \frac{1}{2} (r-a)^2 k$$

dunque si vede che $E = \frac{k}{a} = \frac{1}{a} \left. \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right|_{r=a}$ ovvero è legato alla derivata seconda del potenziale.

Per generalizzare, evitando ipotesi sulla forma del potenziale, prendiamo $V(r) = \varepsilon f\left(\frac{r}{a}\right)$
con $f(1) = -1 \Rightarrow V(a) = -\varepsilon$. Le derivate del potenziale danno:

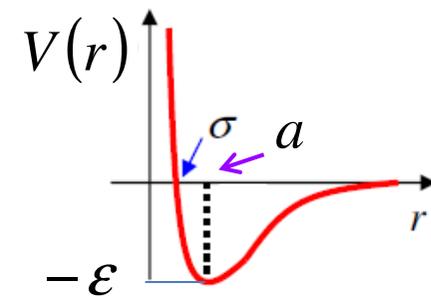
$$\frac{dV(r)}{dr} = \varepsilon f'\left(\frac{r}{a}\right) \frac{1}{a}$$

$$\left. \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right|_{r=a} = \frac{\varepsilon}{a} \left. f''\left(\frac{r}{a}\right) \right|_{r=a} \frac{1}{a} = \frac{\varepsilon}{a^2} f''(1) = A \frac{\varepsilon}{a^2}$$

quindi

$$E = \frac{1}{a} \left. \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right|_{r=a} = A \frac{\varepsilon}{a^3} \Rightarrow E \propto \varepsilon, E \propto a^{-3}$$

← Energia di legame ← Densità di legami



Alta densità di legami → alti moduli elastici → materiali rigidi, forti

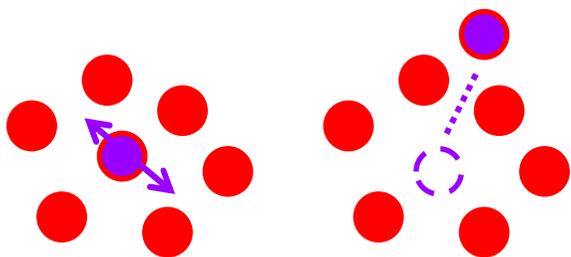
Bassa densità di legami → bassi moduli elastici → materiali soffici, deboli

| Alcuni | valori | di E e G | in $[GPa]$ |
|-------------------|--------|--------------|--|
| | E | G | |
| Legno | 10 | 13 | |
| Osso umano | 15 | 4 | unità di misura SI |
| Acciaio | 200 | 80 | $E \text{ o } G = \frac{G}{E} = \frac{[Pa]}{[1]} = [Pa]$ |
| Nanotubi carbonio | 1000 | 300 | |
| Diamante | 1200 | 500 | |

Aspetti microscopici circa la viscosità dei liquidi

La viscosità (in realtà c'è anche una viscosità di bulk, oltre che di shear) è l'effetto macroscopico di processi microscopici legati al riarrangiamento delle molecole a livello locale. I processi di ristrutturazione locale sono guidati dalle interazioni intermolecolari, ma anche dalle fluttuazioni termiche.

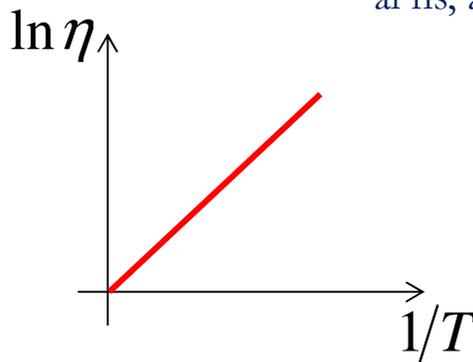
Lo stress viene rilassato grazie a riarrangiamenti locali che annullano l'aumento di energia causato dalla sollecitazione, senza che sia necessario un riarrangiamento globale e collettivo come nei solidi. In un liquido l'atomo oscilla nella gabbia dei vicini con una frequenza dell'ordine delle frequenze fononiche. Il tempo di rilassamento τ è il tempo necessario per diffondere, uscendo dalla gabbia.



$$\eta = G\tau \Rightarrow \eta = \frac{G}{\nu} e^{E/k_B T}$$

Andamento di tipo Arrhenius

$$\frac{1}{\tau} \sim \nu e^{-E/k_B T}$$



E è l'energia della barriera creata dalla gabbia che in genere è una frazione del calore latente di vaporizzazione per molecola. A seconda del sistema il tempo di rilassamento può cambiare di ordini di grandezza! Dai ps (liquidi semplici), ai ns, addirittura ai ms (polimeri) o s.

Ancora sui liquidi e solidi...

solidi

- Correlazioni permanenti fra gli atomi
- Assenza di diffusione, a meno di difetti (creep)
- Tornano all'equilibrio se si elimina lo stress

liquidi

- Le correlazioni fra gli atomi decadono con tempi $\tau \sim \text{ps}$ (liq. Semplici)
- Diffusione, scorrimento
- Incapacità di rispondere in modo statico ad uno stress
- Non basta rimuovere la sollecitazione per ritornare subito all'equilibrio