

Fino ad adesso abbiamo trattato fasi liquide e/o "Soft", che sono in stati di equilibrio termodinamico, anche se sono caratterizzate da strutture e dinamiche complesse. Vediamo adesso alcune fasi che non sono in equilibrio e sono dette metastabili o fuori equilibrio. Questi concetti sono alla base delle teorie di non-equilibrio termodinamico e la loro trattazione rigorosa è fuori dallo scopo di queste lezioni. Per avere alcuni esperimenti rivivete la trattazione delle miscele liquido-liquido e le transizioni con separazione di fase dove i concetti di instabilità (non-equilibrio), metastabilità e stabilità (equilibrio) sono stati introdotti e collegati alle caratteristiche di curvatura dell'energia libera.

Nel caso di una transizione di fase liquido-cristallo del 1° ordine è frequente che il sistema oltrepassi il punto critico, T_m o P_m , V_m , rimanendo in una fase liquida. Esiste una zona, simile a quella delimitata dalla spinodale delle miscele, in cui la competizione tra processi di nucleazione e fase liquida viene stabilizzata termodinamicamente. In altre parole le fluttuazioni che producono i nuclei cristallini non sono favorite dall'energia libera e quindi rientrano nello stato liquido. In questa situazione si parla di metastabilità di un liquido.

Quando la temperatura (e/o pressione, volume) viene ulteriormente ridotta si hanno due possibilità:

- il liquido cristallizza perché supera la barriera dell'energia libera che bloccava la crescita dei nuclei
- il liquido sottoraffredda e quindi vetrifica.

Le teorie che spiegano questi fenomeni sono a tutt'oggi argomento di ricerca.

Tuttavia molte delle proprietà fisiche dei vetri sono state studiate e caratterizzate per le notevoli ricadute applicative. → vedi slides.

Evidenze sperimentali

Consideriamo tre principali categorie di osservabili: termodinamiche, strutturali e dinamiche.

→ Termodinamiche: la principale grandezza misurabile correlata con le transizioni è il calore specifico. Come avevamo visto:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad \text{essendo} \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Molte alle transizioni di fase del 1° ordine avevano discontinuità in S e C_V .

Per quelle del 2° ordine S è continua ma C_V no. Quindi la misura di C_V e C_P in funzione di T è particolarmente significativa per evidenziare le transizioni.

Nel caso delle transizioni vetrose le misure effettuate tramite le tecniche di

"Differential Scanning Calorimetry" → (vedi slides) mostrano una variazione di C_V che identifica la temperatura di transizione vetrose T_g

In particolare si trova:

- T_g dipende dal "cooling rate",

La misura di c_v consente di calcolare l'entropia in funzione di T , $S(T) = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT$

L'andamento dell'entropia mette in evidenza:

- La differenza tra le fasi sottoraffreddate (metastabilità - quasi-equilibrio termodinamico) e quelle vetrose (fuori-equilibrio). Infatti quest'ultime dipendono dal cooling rate, presentano entropie diverse. Quindi non tutti i microstati statistici sono accessibili, in altre parole abbiamo un sistema che presenta una rottura di ergodicità.
- Diminuendo il cooling rate la T_g diminuisce e l'entropia si avvicina a quella cristallina, potenzialmente si potrebbe avere un'entropia minore di quella cristallina, se non addirittura negativa. Questo scenario costituisce il PARADOSSO di KAUFMANN, a tutt'oggi non è chiaro la soluzione di questo paradosso. La temperatura in cui $S_{\text{glass}} = S_{\text{cryst}}$ è detta temperatura di Kaufmann e rappresenta la temperatura ideale di vetrificazione o la minima temperatura di metastabilità.

→ Strutturali statiche:

Le proprietà strutturali sono determinate dalla distribuzione degli atomi/molecole nello spazio. Queste sono variabili su scale temporali accessibili sperimentalmente nelle fasi sottoraffreddate e inaccessibili in quelle vetrose.

La maggioranza delle osservabili finite strutturali sono determinate dalle funzioni di correlazione a due corpi (esempio fattori di struttura), queste mostrano piccole quasi-trascurabili variazioni alla transizione.

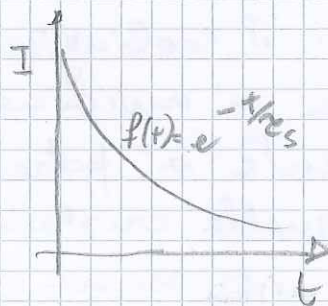
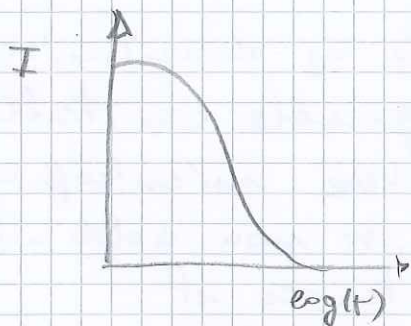
→ Dinamiche:

Le proprietà dinamiche sono quelle che presentano gli effetti più evidenti della transizione vetrosa.

Prendiamo gli andamenti del Funzione di scattering intermedia

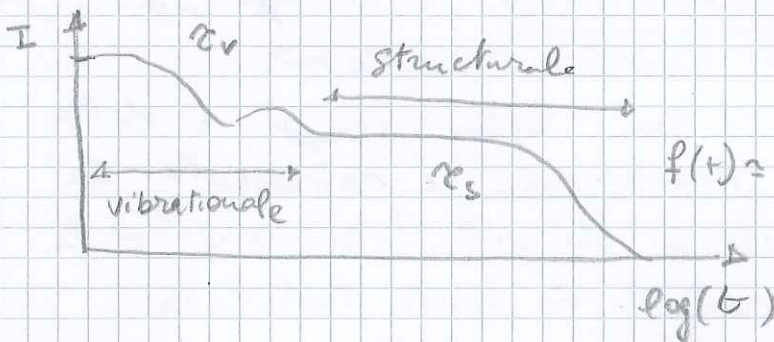
$$I(\underline{q}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \sum_j e^{i \underline{q} \cdot [\underline{r}_i(t) - \underline{r}_j(t)]} \right\rangle$$

$$= \langle \delta \rho(-\underline{q}, 0) \delta \rho(\underline{q}, t) \rangle$$



$T > T_g$

τ_s tempo di rilassamento strutturale
($\tau_s \approx 10^{-12}$ ps)

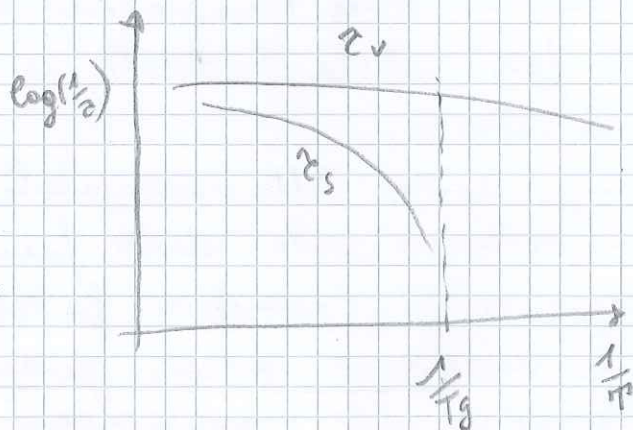
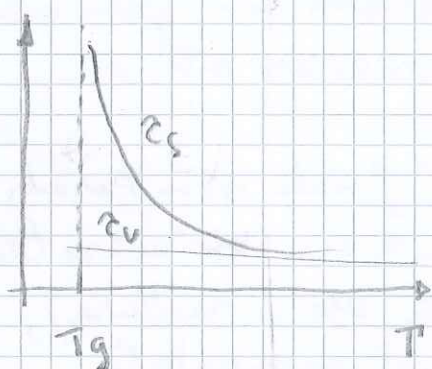


$T \approx T_g$

$$f(t) \approx e^{-\left(\frac{t}{\tau_s}\right)^B}$$

con τ_s lunghi
 $B < 1$
($\tau_s \approx \text{sec}$)

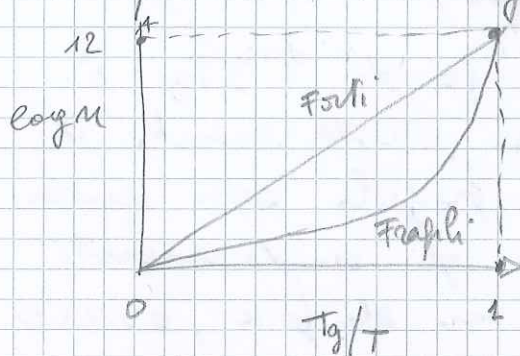
per $T \approx T_g$ la parte strutturale decade molto lentamente mostrando un effetto di "optical slowing down", che si estende su un ampio intervallo di tempo.



Le misure di dinamica in prossimità di T_g mettono in evidenza alcuni aspetti comuni.

Le misure di viscosità, $\eta(T)$, mostrano la notevole crescita per $T \rightarrow T_g$, che comunque presenta caratteristiche dipendenti dal materiale. È possibile comunque razionalizzare queste variabilità in un unico grafico:

- si identifica transizione e T_g con $\eta \approx 10^{12}$ Pa·sec
- si riportano in $\log \eta$ vs T_g/T



Forti, SiO_2 , legami covalenti
 Intermedi, glicerolo, legami H
 Fragili, eterogenee, "Van der Waals"

Per primo è indispensabile identificare le funzioni fenomenologiche che possono riprodurre questi andamenti. Si distinguono due forme funzionali di tipo Arrhenius

$$\eta_A(T) = \eta_0 e^{\frac{A}{T}}$$

→ Vedi slides

tipo Vogel-Fulcher

$$\eta_{VF}(T) = \eta_0 e^{\frac{A}{T-T_0}}$$

dove T_0 è detta temperatura di V-F e vale $T_0 < T_g$, talvolta si trova che $T_0 \approx T_K$ temp. di Kelviniumi.

Questa espressione corrisponde alla precedente per $T_0 = 0$, quindi $\eta_{VF} \rightarrow \eta_A$ quando $\frac{A}{T_0}$ è grande.

Si possono definire delle espressioni per $\eta(T)$ che interpolano i due andamenti ad esempio:

$$\eta(T) \approx \eta_0 e^{\frac{A^2}{m(\frac{T}{T_g}-1)+A}}$$

dove il parametro m è detto 'fragilità', del vetro.

Più in generale m è definito come

$$m = \left[\frac{d \log M(T)}{d(T_0/T)} \right]_{T=T_g}$$

Nei sistemi reali m varia tra 15 (vetri forti) a circa 200 (vetri fragili)

Se ci limitiamo al range di $T > T_g$ è possibile riprodurre gli andamenti di $M(T)$ per i soli vetri fragili con una espressione che ricorda gli andamenti critici delle transizioni di fase, ovvero una legge di potenza

$$M(T) = M_0 (T - T_c)^{-\gamma}$$

dove γ è un esponente critico e $T_c > T_g$ è una temperatura critica che definisce un punto di arresto dinamico. Questa formula se pur in grado di descrivere solo i vetri fragili e per un range ristretto di T , può essere derivata da una teoria rigorosa della transizione. Le altre restano di natura più fenomenologica, se pur possono essere in relazione con modelli termomeccanici.

Una importante osservazione sperimentale mostra come vale per la maggioranza dei liquidi, sottoraffreddati o meno, che i tempi strutturali e le viscosità sono proporzionali:

$$\tau_s(T) \propto M(T)$$

Come abbiamo visto alla transizione vetrosa si hanno degli effetti termodinamici evidenti, ovvero discontinuità di calori specifici e non unitarietà dell'entropia, e degli enormi effetti dinamici, ovvero rallentamento critico dei tempi strutturali e divergenza delle viscosità di taglio, viceversa non si evidenziano variazioni strutturali statistiche significative.

A tutt'oggi non esiste una teoria comprensiva della transizione vetrosa che sia in grado di inquadrare i fenomeni termodinamici e dinamici in un modello statistico completo e consistente.

Esistono le teorie di tipo termodinamico e/o statistico che cercano di mettere in relazione le funzioni di stato termodinamico con gli aspetti dinamici.

Teorie di tipo dinamico e/o idrodinamico che cercano di risolvere le equazioni a molti corpi, introducendo approssimazioni necessarie, ma riuscendo a prevedere le cinetiche di rilassamento nei dettagli.

Il testi dove si possono approfondire questi argomenti sono:

Barrat & Hansen cap 10.2

Bilodek & Kob "Glasny materials and disordered solids," cap 5

Una teoria di tipo termo dinamico è stata introdotta da Adam-Gibbs.

Riparto qui una descrizione semplificata di questa teoria rimandando ad altri testi per la trattazione rigorosa.

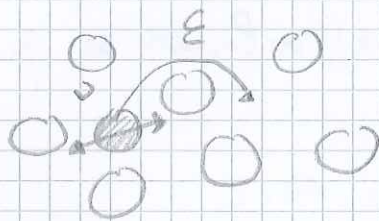
Ricordiamo cosa avevamo trovato per la viscosità in un liquido viscoso normale.

Il modello di Zwanig partendo dall'ipotesi che $\eta(t) = \theta(t) G e^{-t/\tau}$

trovava che per tempi lunghi si aveva $\eta = G \tau$ ovvero i tempi di rilassamento e le viscosità sono proporzionali

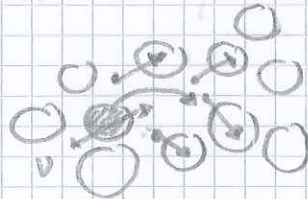
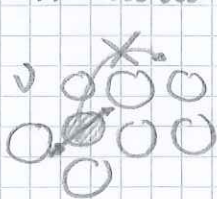
Inoltre avevamo introdotto un modello semplice per valutare la dipendenza da T di τ , trovando $\tau \approx \frac{e}{\nu} e^{E/kT}$

dove ν è la frequenza di vibrazione di un atomo nella gabbia e E è l'energia potenziale prodotta dalla gabbia.



liquidi a $T \gg T_g$

Quando la temperatura si abbassa gli spazi si riducono e gli atomi si muovono...



liquidi $T \rightarrow T_g$

quando le altre molecole/atomini hanno fatto spazio, ovvero si è avuto un riarrangiamento cooperativo

Quindi si devono muovere Z atomi ognuno superando una barriera di potenziale E quindi

$$\tau_s \approx \frac{1}{\nu} e^{\frac{E}{kT}}$$

Adam e Gibbs tramite il loro modello riuscirono a trovare una definizione termodinamica di E collegandola all' Entropia Configurazionale S_c , da cui

$$M(T) \propto \tau_s(T) \propto e^{-\frac{C}{T S_c(T)}} \quad \text{dove } C \equiv \text{cost.}$$

dove S_c corrisponde alla differenza di entropia tra il liquido sottoraffreddato e il cristallo, ΔS .
Supponendo $S_c \propto \Delta S \propto \frac{(T - T_k)}{\pi}$ si trova

$$M(T) \propto e^{-\frac{C'}{T - T_k}}$$

ovvero un andamento di tipo VF con $T_0 \equiv T_k$.