



## UNIVERSITÀ DI PISA GLASS TRANSITION

---

**DINO LEPORINI**

Anno accademico  
CdS

2019/20  
MATERIALS AND  
NANOTECHNOLOGY  
271BB  
3

| Moduli           | Settore/i | Tipo    | Ore | Docente/i     |
|------------------|-----------|---------|-----|---------------|
| GLASS TRANSITION | FIS/01    | LEZIONI | 24  | DINO LEPORINI |

### Obiettivi di apprendimento

#### *Conoscenze*

Il Corso intende fornire conoscenze di base nella descrizione ed interpretazione del processo di vetrificazione in liquidi, vetri e polimeri.

#### *Modalità di verifica delle conoscenze*

Le conoscenze saranno verificate tramite prova orale.

#### *Capacità*

Alla fine del Corso lo studente avrà acquisito capacità di comprensione e di analisi di studi sperimentali, teorici e computazionali nel campo della fisica dei sistemi disordinati e fuori equilibrio.

#### *Modalità di verifica delle capacità*

Le lezioni sono svolte in modo quanto più interattivo possibile per verificare che gli studenti acquisiscano le capacità tecniche e di logica necessarie alla comprensione dei principali aspetti della fisica dei sistemi vetrosi.

#### *Comportamenti*

Sarà acquisita capacità di analisi e di schematizzazione dei principali aspetti della fisica dei sistemi vetrosi.

#### *Modalità di verifica dei comportamenti*

Lezioni interattive e prova orale finale.

#### *Prerequisiti (conoscenze iniziali)*

Conoscenze di base in Fisica della Materia.

#### *Indicazioni metodologiche*

Lezioni frontali, ricevimenti, utilizzo di e-mail e del sito e-learning per comunicazioni e materiale didattico aggiuntivo.

#### *Programma (contenuti dell'insegnamento)*

- Aspetti fenomenologici generali della transizione vetrosa. Termodinamica della nucleazione cristallina omogenea in fase liquida.
- Deformazioni nei sistemi viscosi ed elastici ideali in presenza di sforzi di taglio. Comportamento viscoelastico. Grafico di Angell per liquidi a basso peso molecolare. Indice di fragilità. Glassformers forti e fragili. Correlazione tra fragilità e variazione di calore specifico alla transizione vetrosa.
- Legge di Vogel-Fulcher-Tammann ( o di William-Landel-Ferry ) per la dipendenza dalla temperatura della viscosità nei



## UNIVERSITÀ DI PISA

---

glassformers a basso peso molecolare. Andamento in temperatura dello spostamento quadratico medio di una molecola in prossimità della transizione vetrosa. Concetto di gabbia.

- Tempo di rilassamento strutturale e di Maxwell: definizioni e dipendenza dal peso molecolare. Valutazione delle dimensioni delle regioni di riarrangiamento cooperativo. Grafico di Angell per sistemi a peso molecolare arbitrario. Relazione empirica tra temperatura di transizione vetrosa e temperatura di fusione. Criterio di Lindemann per la fusione dei cristalli e sua estensione alla transizione vetrosa
- Correlazioni tra dinamica vibrazionale e di rilassamento. Dipendenza della temperatura di transizione vetrosa dalla velocità di raffreddamento e di riscaldamento. Cenni sulle transizioni di fase del primo e del secondo ordine. Rapporto di Prigogine-Defay. Impossibilità di descrivere la transizione vetrosa come transizione di fase del secondo ordine.
- Concetto di volume libero: problematicità nella sua definizione. Definizione operativa. Dipendenza dalla temperatura. Descrizione della transizione vetrosa come fenomeno di diminuzione del volume libero. Modello a volume libero della transizione vetrosa: derivazione della equazione di Doolittle e dell'equazione di Vogel-Fulcher.
- Paradosso di Kauzmann per l'entropia nei sistemi fragili. Temperatura di Kauzmann. Transizione vetrosa ideale. Esempio di situazione in cui  $S_{\text{liquido}} < S_{\text{cristallo}}$ : il fenomeno della fusione inversa. Regioni a riarrangiamento cooperativo nei vetri fragili e loro contributo all'entropia configurazionale.
- Rilassamento strutturale ed entropia configurazionale: modello di Adam-Gibbs. Predizioni del modello di Adam-Gibbs: confronto delle temperature di Kauzmann e di Vogel. Materiali polimerici: nozioni di configurazione e conformazione: tatticità, omopolimeri, copolimeri, polimeri a stella, a pettine, a rete, dendrimeri, strutture supramolecolari.
- Polimeri amorfi e semicristallini: principali proprietà fisiche. Richiami sul moto browniano ideale e autoevitante. Modello a giunti flessibili per polimeri lineari: analogie con il moto browniano. Condizioni di idealità e effetti di volume escluso.
- Origine entropica dell'elasticità nei polimeri ad alta flessibilità. Effetto Gough-Joule. Entropia di una singola catena polimerica e suo calcolo secondo il modello a giunti flessibili. Costante elastica. Cenni sulle proprietà conformazionali nei fusi polimerici e nelle soluzioni polimeriche. Solventi buoni e cattivi. Temperatura  $T_g$ .
- Problema del volume escluso nelle soluzioni polimeriche. Ruolo delle interazioni binarie. Espansione del viriale per l'energia interna. Derivazione di Flory per la distanza testa-coda di una catena polimerica in un buon solvente.

### Bibliografia e materiale didattico

P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids* (Princeton University Press, Princeton, 1996),  
M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics* (Oxford University Press, Oxford, 2003)

### Indicazioni per non frequentanti

Nessuna

### Modalità d'esame

Esame finale orale attraverso colloquio.

Ultimo aggiornamento 28/08/2019 10:13