

Titolo della Tesi: **Correlazioni spazio-temporali tra dinamica veloce e rilassamento in liquidi sottoraffreddati e polimeri.**

Candidato: Francesco Puosi

Relatore: Prof. Dino Leporini

Un liquido, se raffreddato opportunamente, può superare il limite della temperatura di cristallizzazione senza che tuttavia esso solidifichi; un tale sistema è detto liquido sottoraffreddato. Diminuendo ulteriormente la temperatura del liquido si registra un enorme aumento della viscosità  $\eta$ ; si definisce vetro un liquido sottoraffreddato in cui la viscosità raggiunge il valore  $10^{12}$  *Pa s* e la temperatura a cui questo avviene è detta temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ . In un liquido sottoraffreddato le particelle non sono libere di muoversi ma risultano intrappolate in gabbie, costituite dai primi vicini, all'interno delle quali compiono dei moti di natura vibrazionale. La natura di tali gabbie è comunque transitoria poichè a causa di riorganizzazioni della struttura la particella al suo interno può uscirne. Questi processi di riorganizzazione strutturale sono molto lenti e possono richiedere tempi, il cui valor medio, detto tempo di rilassamento strutturale  $\tau_\alpha$ , può raggiungere le centinaia di secondi rispetto ai moti di vibrazione che avvengono su scale temporali dell'ordine del picosecondo. Per la dinamica di un liquido sottoraffreddato è quindi possibile distinguere tra una dinamica veloce, moti vibrazionali, ed una dinamica lenta, rilassamento. L'esistenza di una forte correlazione tra queste è stata lungamente dibattuta in ambito scientifico [1] ricevendo talvolta parziali conferme sperimentali. Recentemente è stata mostrata, dal gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il presente lavoro di Tesi, l'esistenza di una legge di scaling universale tra dinamica lenta e veloce.

Scopo di questa Tesi è quello di iniziare uno studio sistematico dell'origine microscopica della legge di scaling tra dinamica veloce e rilassamento appena citata. L'approccio seguito è quello delle simulazioni numeriche con tecnica Molecular Dynamics (MD). L'oggetto dell'analisi è rappresentato da un modello di polimero lineare in fase liquida. In particolare lo studio si è concentrato sugli stati fisici del modello polimerico che, pur differenti (per densità, temperatura, peso molecolare o potenziale di interazione), mostrano una dinamica statisticamente identica su una scala temporale che va dalle vibrazioni al rilassamento. Per il lavoro di Tesi sono state studiate:

- La matrice delle distanze, uno strumento di natura grafica che permetta la visualizzazione, quasi diretta, della traiettoria del siste-

ma e dalla quale è possibile ricavare informazioni semiquantitative sulla dinamica del sistema.

- La funzione di Van Hove per le due scale temporali, vibrazionale e di rilassamento strutturale.
- Le funzioni di correlazioni di gabbia che descrivono l'evoluzione temporale dell'immediato intorno di una particella del sistema.
- Le funzioni di correlazione, in modulo e direzione, tra gli spostamenti di due particelle, calcolati su tempi sia caratteristici delle vibrazioni che del rilassamento.

I principali risultati della precedente analisi sono così riassunti:

- L'uguaglianza per gli elementi di cluster di stati a dinamica statisticamente identica, negli opportuni limiti temporali, delle funzioni di Van Hove che conferma ulteriormente l'equivalenza della dinamica per questi sistemi.
- La maggiore importanza, rispetto al modulo, della direzione dello spostamento a cui corrisponde una più grande estensione spaziale e temporale della funzione di correlazione.
- L'eterogeneità dinamica del sistema è sensibile essendo possibile individuare frazioni ad alta mobilità e frazioni bloccate.
- L'esistenza di una correlazione tra proprietà statiche (distribuzione radiale di densità) e dinamiche (funzioni di correlazioni degli spostamenti).
- La reinterpretazione delle funzioni di gabbia come una visione alternativa alla funzione intermedia di scattering, funzione utilizzata per definire il rilassamento strutturale.

## Riferimenti bibliografici

- [1] J.C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **78** 953 (2006).