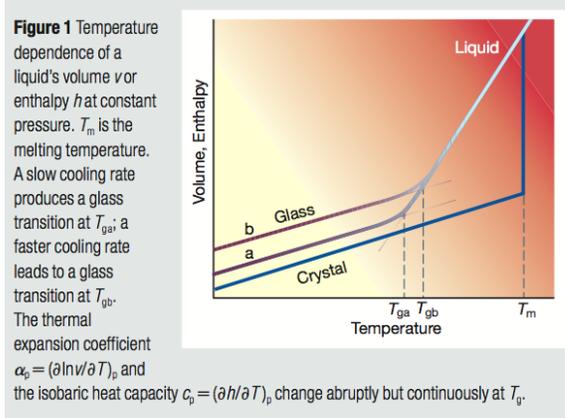


1. FENOMENOLOGIA DELLA TRANSIZIONE VETROSA

La figura seguente mostra la dipendenza del volume o dell'entalpia di un liquido al variare della temperatura, per due diverse velocità di raffreddamento. Raffreddando progressivamente, la dinamica del sistema rallenta e, ad una certa temperatura, non è più possibile raggiungere l'equilibrio termodinamico nei tempi sperimentali. L'osservabile ha una discontinuità apparente, la cui posizione in temperatura dipende dalla velocità del raffreddamento. L'intercetta tra le due pendenze del volume o dell'entalpia, calcolate rispettivamente nella fase vetrosa (non ergodica) e nella fase liquida (ergodica ma metastabile) offre una possibile definizione di temperatura di vetrificazione. Questa temperatura (per rate di raffreddamento lenti) è dell'ordine di $2T_m/3$. Le proprietà del vetro dipendono dal cooling rate. Lo stato non ergodico mantiene in qualche modo una memoria dello stato che aveva nel momento in cui ha perso l'equilibrio.



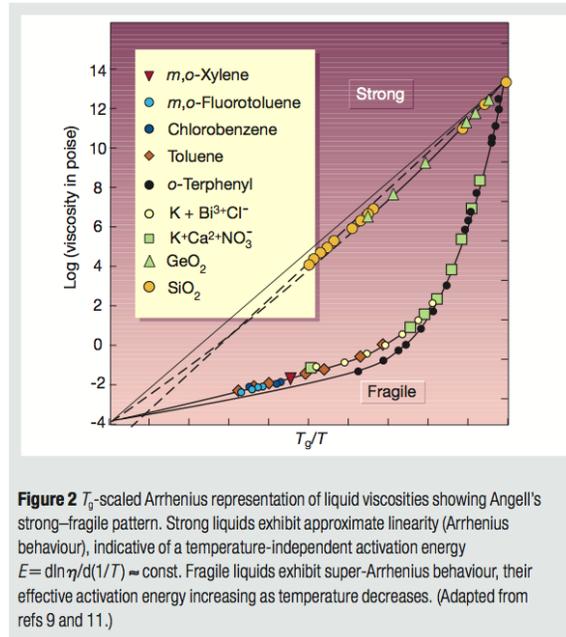
Un'altra definizione comune della temperatura vetrosa è fornita dall'andamento dei tempi caratteristici (inverso della viscosità, tempi strutturali) al variare della temperatura. Convenzionalmente si associa la transizione vetrosa alla temperatura alla quale il tempo tipico di rilassamento del sistema è 100 secondi, equivalente ad una viscosità di 10^{13} poise. Due forme funzionali estreme descrivono il comportamento dei liquidi. La forma di Arrhenius

$$\eta = Ae^{\frac{E}{k_B T}}$$

e la Vogel-Fulcher-Tammann

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-T_0}}$$

dove A , E e B sono costanti. I liquidi che soddisfano la prima relazione prendono il nome di liquidi forti (tipicamente liquidi network forming) mentre gli altri prendono il nome di liquidi fragili. La figura seguente mostra il comportamento di alcuni glass-formers



L'aumento della viscosita' e' associato all' aumento dei tempi di decadimento delle funzioni di correlazione, che mostrano un plateau seguito da un decadimento che puo' essere ben descritto da una forma funzionale di esponenziale *stretched*

$$\phi(t) \sim e^{-(t/\tau)^\beta}$$

con $\beta < 1$. La presenza di tale forma funzionale indica, nel caso piu' semplice, una moltitudine di processi di rilassamento ciascuno con un tempo di decadimento diverso.

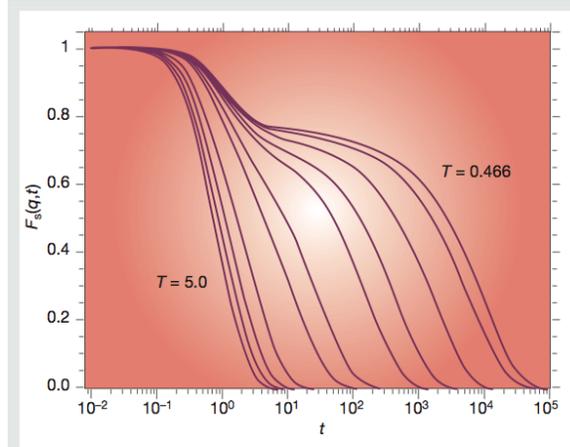
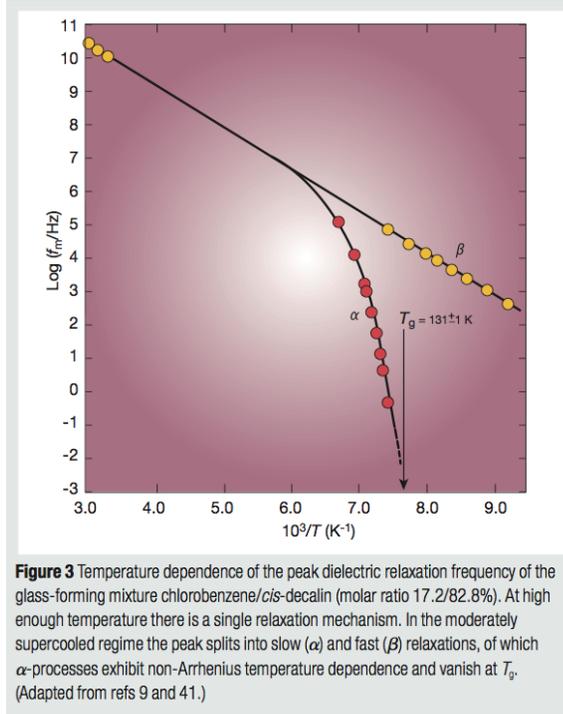


Figure 9 Evolution of the self-intermediate scattering function for A-type atoms for the same supercooled Lennard–Jones mixture as in Fig. 6, at $q\sigma_{AA} = 7.251$, corresponding to the first peak of the static structure factor of species A (ref. 92). Here q is the magnitude of the wave vector. Temperature and time are in units of ε_{AA}/k_B and $\sigma_{AA}(m/48\varepsilon_{AA})^{1/2}$, respectively. Temperatures from left to right are 5, 4, 3, 2, 1, 0.8, 0.6, 0.55, 0.5, 0.475, and 0.466. The self-intermediate scattering function is the space Fourier transform of the van Hove function $G_s(r, t)$, which is proportional to the probability of observing a particle at $r \pm dr$ at time t given that the same particle was at the origin at $t = 0$. Note the two-step relaxation behaviour upon decreasing T . Molecular dynamics simulations of 1,000 atoms. (Adapted from refs 9 and 92.)

Una ulteriore evidenza della vicinanza della transizione vetrosa si ha a $T \approx 1.2T_g$, dove si osserva un disaccoppiamento tra la viscosita' e la diffusivita' e tra la diffusione traslazionale e la diffusione rotazionale, in gergo indicata come rottura della relazione Stoke-Einstein. Infatti, nei liquidi normali, con una buona approssimazione vale

$$\frac{D\eta}{T} = \text{costante}$$

Nei liquidi fortemente sottoraffreddati si osserva che le particelle diffondono piu' velocemente di quanto ci si aspetterebbe sulla base della viscosita' di bulk del sistema. Anche questa relazione e' indicativa di una distribuzione di tempi caratteristici che diventa molto ampia, cosi' che il tempo medio e l'inverso del tempo medio scalano in modo diverso (campionando parti diverse della distribuzione dei tempi). Un ulteriore evidenza della presenza della transizione vetrosa si osserva nelle misure di rilassamento dielettrico, in cui il picco in frequenza associato ai tempi caratteristici del sistema si separa in due picchi, con diversa dipendenza dalla temperatura. Questa separazione individua un tempo veloce che viene associato al processo β ed un tempo lento associato al processo α .



Associata alla transizione vetrosa sembra essere anche una cosiddetta crisi entropica. Alla temperatura di melting, il calore specifico del liquido e' maggiore di quello del cristallo. Dunque la differenza di entropia tra il liquido e' il cristallo, e' data da

$$\Delta S = \Delta S(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{(C_p^{liq} - C_p^{xt})}{T} dT$$

Potrebbe dunque esistere una temperature (chiamata temperatura di Kauzmann T_K) alla quale $\Delta S = 0$ e

$$\Delta S(T_m) + \int_{T_m}^{T_K} \frac{(C_p^{liq} - C_p^{xt})}{T} dT = 0 \rightarrow \int_{T_K}^{T_m} \frac{(C_p^{liq} - C_p^{xt})}{T} dT = \Delta S(T_m)$$

Poiche' il cristallo ha soltanto entropia vibrazionale e assumendo che il liquido vibri a bassa T in modo analogo al cristallo, l' annullamento della differenza di entropia segnala che anche il liquido sottoraffreddato ha raggiunto la configurazione di piu' bassa energia disordinata, e dunque configurazionalmente non ha piu' alcuna entropia. La temperatura di Kauzmann e' inferiore alla temperatura di formazione del vetro e dunque e' raggiunta solo con estrapolazioni dei dati. Ciononostante, T_k e' molto vicina alla T_0 della VTF, suggerendo che il raggiungimento dello stato con entropia nulla corrisponde anche ad un tempo α infinito.

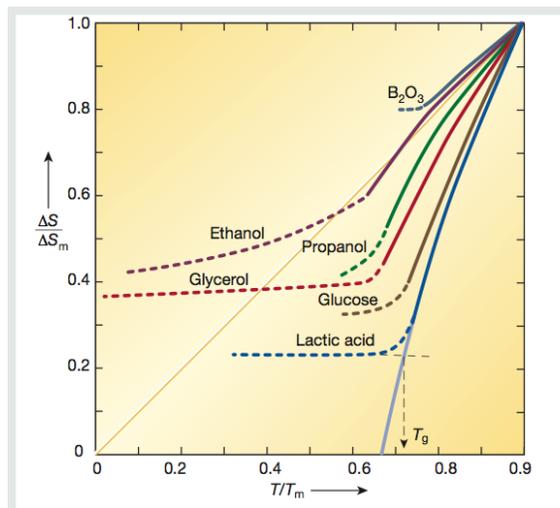


Figure 4 Temperature dependence of the entropy difference between several supercooled liquids and their stable crystals at atmospheric pressure. ΔS_m is the melting entropy and T_m is the melting temperature. The glass transition always intervenes before the vanishing of the entropy surplus. For fragile liquids such as lactic acid, however, an entropy crisis is imminent. (Adapted from ref. 45.)