

*Processi di diffusione in liquidi sottoraffreddati
di alto e basso peso molecolare*

Laura Andreozzi, IX ciclo dottorato in Fisica, A. A. 94-95
Dipartimento di Fisica, Piazza Torricelli 2, 56126 Pisa

Premessa

Il successo della idrodinamica classica dipende dal fatto che le scale di tempo e lunghezza, che caratterizzano la dinamica microscopica dei liquidi normali, sono parecchi ordini di grandezza più piccole di quelle che caratterizzano i fenomeni idrodinamici macroscopici.

Esistono tuttavia casi importanti in cui questa separazione di scala macroscopico-microscopico non è più valida. Nei liquidi vicino al punto critico liquido - vapore, per esempio, divergono sia la lunghezza di correlazione che il tempo di rilassamento. Nei liquidi sottoraffreddati, vicino alla transizione vetrosa, il tempo di rilassamento microscopico che caratterizza la riorganizzazione molecolare, aumenta rapidamente col diminuire della temperatura, finché il liquido non fluisce più e diventa un solido amorfo. Tra la temperatura di fusione T_m e la temperatura di transizione vetrosa calorimetrica T_g , il tempo di rilassamento strutturale microscopico aumenta tipicamente di 14 ordini di grandezza, con una variazione che è forse la maggior variazione nota nelle proprietà fisicamente misurabili dei materiali.

Mentre la dinamica dei liquidi nella regione critica liquido-vapore è stata abbastanza compresa, la natura del fenomeno della transizione vetrosa non è ancora ben nota. Che cosa succeda alla transizione vetrosa e che cosa produca in un liquido questo repentino e drammatico rallentamento della diffusione delle sue particelle sono domande oggi rivolte, non più ai ceramisti od ai polimeristi, bensì ai fisici ed ai ricercatori della scienza dei materiali.

La risposta a queste domande potrebbe avere ripercussioni in molti campi della scienza. Infatti lo stato vetroso, oltre ad essere di interesse dal punto di vista della ricerca fondamentale come problema non ancora compreso nella materia condensata, è di centrale importanza, per esempio, nelle applicazioni ottiche, nei materiali polimerici di uso quotidiano ed in quelli per applicazioni avanzate, nella conservazione dei cibi, nella conservazione della vita degli insetti del deserto durante le siccità, nella identificazione dell'origine di formazioni geologiche, ecc.; pare, inoltre, che lo stato vetroso dell'acqua sia la sua forma più abbondante nell'universo, poiché è stato ipotizzato che la superficie di una o più lune di Giove e l'interno di molte comete siano costituiti da ghiaccio vetroso ottenuto attraverso un processo di lenta deposizione di vapore su substrati freddi.

Introduzione

Lo stato vetroso può essere ottenuto attraverso procedure differenti (1), ma usualmente

i vetri sono preparati raffreddando dallo stato liquido. Questo tipo di processo di rallentamento viscoso è stato studiato in modo intensivo, ed in base ad esso, originariamente, sono stati classificati i materiali in grado di formare fasi vetrose. Differentemente dallo stato gassoso, liquido o cristallino della materia, si è creduto per lungo tempo che lo stato vetroso fosse prerogativa di una particolare classe di materiali, i *glass formers*. In realtà, poiché la formazione di un vetro è solidificazione senza cristallizzazione, la capacità di un materiale di formare un vetro deve dipendere profondamente dal tempo disponibile per la cristallizzazione durante il raffreddamento, e, quindi, dalla velocità di raffreddamento. Le velocità di raffreddamento tradizionali per i buoni glass formers, tipo i vetri delle finestre, sono tipicamente dell'ordine di 10^{-2} Ks^{-1} . Con l'uso di nuove tecniche, tuttavia, possono essere ottenute velocità di raffreddamento dell'ordine di 10^5 Ks^{-1} o anche maggiori (2), alle quali molte leghe metalliche formano facilmente vetri (3). Una ulteriore estensione della famiglia dei sistemi glass formers sarebbe possibile abbandonando il mondo reale per il mondo della simulazione computazionale, i cui risultati sono generalmente accettati come fisicamente significativi nel descrivere l'osservazione sperimentale quando potessero essere rimossi certi ostacoli sperimentali. È stato trovato che, a velocità di raffreddamento dell'ordine di 10^{12} Ks^{-1} , liquidi semplici come l'argon presentano una transizione tipo quella vetrosa (4). Sembra quindi che la transizione vetrosa non sia una proprietà distintiva di una classe di materiali, ma piuttosto un fenomeno universale distribuito su uno spettro molto largo di scale temporali. In tal caso, la questione non è più se un materiale può o no formare un vetro, ma piuttosto quale velocità di raffreddamento è richiesta per la sua formazione.

Un liquido sottoraffreddato entra nello stato vetroso passando attraverso la transizione vetrosa (GT) che è l'intervallo di temperatura in cui il sistema esce dallo stato di equilibrio. Così come osservata in laboratorio, la GT è un fenomeno cinetico (5). Infatti, se la temperatura di un liquido sottoraffreddato viene cambiata improvvisamente, la variazione, per esempio, del volume o dell'entalpia, non avviene istantaneamente. Le proprietà variano invece col tempo rilassando ai valori finali. Il tempo di rilassamento medio, che è il tempo necessario per la proprietà a rilassare al nuovo valore, dipende fortemente dalla temperatura ed aumenta col diminuire della temperatura potendo variare, per esempio, da microsecondi ad anni su un intervallo di temperatura di 50 K . La GT si presenta quando il tempo richiesto per questo rilassamento è lungo rispetto al periodo di tempo dell'esperimento, che è approssimativamente l'inverso della velocità di raffreddamento. Per temperature inferiori a T_g , il liquido si comporta come un solido su tutte le scale temporali sperimentalmente realizzabili. Non è accidentale il fatto che la GT identificata dalle grandezze termodinamiche (vedi per esempio figura 1 per l'andamento del calore specifico a temperatura costante $\Delta C_p(T)$ attraverso T_g) coincida con quella osservata nella risposta elastica AC del liquido in funzione della temperatura; entrambi i processi, infatti, sono pilotati dall'arresto del moto diffusivo atomico e del rilassamento strutturale sulla scala tempo sperimentale. In termini di meccanica statistica, alla GT un liquido cessa di esplorare ergodicamente differenti parti dello spazio delle fasi corrispondenti a configurazioni atomiche differenti. Tecnicamente, un vetro, visto come un liquido lento, è ergodico nel

limite di tempo infinito, ma e' ben lungi dall'esserlo su scale temporali fisicamente ragionevoli (6).

I sistemi con rilassamento lento, e con conseguenti transizioni tra stati ergodico e non ergodico, presentano un insieme di andamenti con caratteristiche ricorrenti che suggeriscono la presenza di universalita' e che sono ben visualizzate in grafici ridotti di opportune proprieta' dipendenti dal tempo. Per i liquidi, la proprieta' piu' studiata e' la viscosita' di taglio. Scalando la temperatura con la temperatura di transizione vetrosa T_g e scegliendo una viscosita' invariante di $10^{13} P$ alla temperatura di scaling, si ottiene un diagramma, noto come diagramma *strong / fragile* (figura 2), diventato la base per la classificazione dei liquidi (7). I liquidi *strong* hanno una variazione della viscosita' logaritmica con la temperatura di tipo *Arrhenius*, mentre per i liquidi *fragile* sono osservate variazioni fortemente *non Arrhenius*. L'intero andamento puo' essere riprodotto, utilizzando una versione modificata della equazione di *Vogel-Tamman-Fulcher (VFT)* (8), in termini del parametro D che controlla quanto il sistema segua la legge di *Arrhenius* ($D = \infty$):

$$\eta(T) = \eta_0 \exp[B/(T - T_0)] = \eta_0 \exp[D T_0 / (T - T_0)] \quad [1]$$

dove T_0 e' la temperatura di *Vogel*.

E' importante notare che la [1] non e' il solo modo di descrivere l'andamento in temperatura della viscosita' (o dei tempi di rilassamento) nei liquidi viscosi. Sono state infatti suggerite un gran numero di relazioni (1), a seconda dell'estensione dei dati disponibili per il fit.

La viscosita' e' una misura della risposta di un liquido ad uno sforzo di taglio applicato repentinamente, ed e' correlato al corrispondente tempo di rilassamento dalla relazione di *Maxwell* (9) $\eta = G_\infty \tau_s$, dove G_∞ e' il modulo di taglio ad alta frequenza e τ_s il tempo di rilassamento medio del sistema, che, in termini di meccanica statistica, e' l'integrale temporale della funzione di autocorrelazione del tensore sforzo di taglio. Un secondo aspetto caratteristico dello stato liquido viscoso e', tuttavia, che per liquidi che presentano un andamento *non Arrhenius* dei tempi di rilassamento, tale funzione di correlazione non e' a singolo esponenziale. E' stato mostrato (10 a) che il carattere non esponenziale e' convenientemente caratterizzato dall'*esponente di stretching* β ($0 \leq \beta \leq 1$) della funzione di rilassamento di *Kohrausch-Williams-Watt (KWW)*:

$$\theta(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad [2]$$

Allo stato attuale, non e' ancora stato chiarito se la [2] nasce da un rilassamento non esponenziale a livello molecolare, dovuto probabilmente ai moti cooperativi, oppure da una sovrapposizione di processi esponenziali con conseguente distribuzione di tempi di rilassamento (10).

E' stata trovata, inoltre, una correlazione a T_g tra il valore di D in [1] e quello di β (11) secondo la quale i sistemi con piccolo D (elevata fragilita') presentano piccoli valori di β .

Il quadro fenomenologico presente nei sistemi sottoraffreddati e vetrosi e' sicuramente

molto piu' ampio e complesso di quello qui accennato (5, 7), comprendendo, per esempio, la presenza di una legge di sovrapposizione tempo - temperatura (anche se non universale) per il rilassamento strutturale (12) o l'andamento anomalo delle eccitazioni di bassa energia (13) che si manifestano, a $T \approx 1 K$, per esempio in andamenti del calore specifico $C \propto T^x$, $x \approx 1.2-1.3$, o della conducibilita' termica $K \propto T^y$, $1.8 \leq y \leq 2$.

Teorie in grado di rendere conto parzialmente del comportamento dei liquidi sottoraffreddati e vetrosi sono state proposte a partire dagli anni 50. A tutt'oggi, tuttavia, l'argomento e' ben lontano dall'essere compreso.

Sebbene in pratica la collocazione della transizione vetrosa ed alcune proprieta' dello stato vetroso dipendano dalla velocita' di raffreddamento, la questione se sotto la transizione vetrosa esista una transizione di fase di equilibrio e' molto dibattuta. Una tale transizione potrebbe essere ottenuta nel caso ipotetico in cui potesse essere rimossa dal liquido metastabile sottoraffreddato la possibilita' di nucleazione cristallina in modo da poter far tendere a zero la velocita' di raffreddamento.

La prima teoria che fornisce una transizione vetrosa di equilibrio fu proposta da *Gibbs* e *Di Marzio* (successivamente ampliata da *Adam* e *Gibbs*) (14). Da un modello reticolare con siti occupati e vacanze e una trattazione di campo medio, trovano una temperatura, T_f a cui l'entropia configurazionale risulterebbe negativa. *Gibbs* e *Di Marzio* interpretano questo risultato come l'indizio che a T_f avviene una transizione di fase di equilibrio del second'ordine allo stato vetroso che, in questa trattazione, e' lo stato con entropia configurazionale zero. La teoria di *Gibbs* e *Di Marzio* elimina il paradosso di *Kauzmann* (15): estrapolando la fase metastabile dalla regione sopra la transizione vetrosa alle basse temperature senza coinvolgere una transizione di fase, si ottengono risultati assurdi come, per esempio, entropie negative. *Adam* e *Gibbs*, successivamente, hanno mostrato come derivare la [1] utilizzando l'idea di *regioni che si riarrangiano cooperativamente (CRR)*.

Mentre nella teoria di *Gibbs* e *Di Marzio* la transizione vetrosa risulta essere una transizione del second'ordine, quella del *volume libero* (16) implica che sottostante alla transizione vetrosa ci sia una transizione di fase di equilibrio del prim'ordine. L'idea di base della teoria del volume libero e' che il trasporto molecolare avvenga per moti delle molecole in buche, di dimensione maggiore di un certo volume critico, formate dalla redistribuzione di volume libero, v_f . Tale redistribuzione non richiede energia libera. Si postula che solo una frazione di molecole benefici del volume libero, formando gruppi di celle di tipo liquido. Col decrescere della temperatura, la frazione di celle tipo liquido decresce fino a raggiungere un valore critico al di sotto del quale i gruppi di celle tipo liquido non percolano piu' (transizione di fase). La distribuzione di celle tipo liquido e' responsabile di rilassamenti dati dalla [2]. Sebbene l'approccio del volume libero sia fenomenologico e largamente basato su concetti intuitivi, e' in grado di riprodurre una varieta' di risultati sperimentali inclusa la legge di *Doolittle* (17):

$$\ln \eta = \ln A + C (v - v_f) / v_f \quad [3]$$

(A e C costanti, v volume totale) da cui e' possibile ricavare la [1].

Anche se i risultati di simulazioni dinamiche Monte Carlo in polimeri potrebbero essere interpretate secondo questa teoria, non c'è accordo sul fatto che sia un approccio ragionevole (12); conseguentemente sono state sviluppate idee molto diverse in letteratura. Per esempio, ci sono un certo numero di proposte (18) secondo cui la transizione vetrosa avviene con singolarità che si presentano solo nelle quantità cinetiche, mentre le statiche si mantengono regolari. Tra queste la più nota e più discussa è la teoria di mode coupling (*MCT*) (19). La *MCT* è basata sulla presenza di un accoppiamento tra variabili di interesse e modi rilevanti nella fase amorfa. La singolarità, che nasce dalla presenza di interazioni non lineari attraverso reazioni ritardate, è individuata alla temperatura critica T_c ($\sim 1.2 T_g$) al di sotto della quale i processi di rilassamento associati alla riorganizzazione cooperativa della fase sottoraffreddata (*processi α*) sono inibiti e la fase è strutturalmente bloccata (transizione ergodico non-ergodico). Nello stato non ergodico sopravvivono i rilassamenti dovuti ai processi di riorganizzazione locale del materiale (*processi β*). La teoria, che è stata sviluppata per la variabile di interesse densità, prevede universalità della scala dei tempi e una legge di scala per la funzione di rilassamento, implicando che sia l'andamento del tempo di rilassamento $\tau(T)$ che la forma del rilassamento α rivelati con tecniche diverse siano le stesse per $T > T_c$; prevede inoltre il fenomeno dello stiramento (*KWW*) e una divergenza a potenza della viscosità alla singolarità: $\eta \propto |T - T_c|^{-\gamma}$ ($\gamma > 1.76$). Quando processi di *hopping* sono inclusi nella *MCT*, l'ergodicità è reinstaurata a $T < T_c$, prolungando l'esistenza dei processi α e risolvendo la contraddizione del risultato $T_c > T_g$. La *MCT* ha molto successo nel descrivere i risultati sperimentali in semplici sistemi atomici o anche più complessi (per cui peraltro non è stata sviluppata) alle alte temperature, ma per le basse temperature la *MCT* ha poco da dire sui processi lenti di rilassamento quali per esempio il *physical aging* (20).

Il concetto di cooperatività ha giocato e gioca un ruolo preminente nel tentativo di interpretare l'andamento dei liquidi sottoraffreddati e vetrosi. Sono stati sviluppati diversi concetti teorici e modelli connessi con scale di lunghezza caratteristiche associate alle *CRR*. Siamo tuttavia molto lontani da una teoria in cui una lunghezza cooperativa potrebbe avere un significato definito come la lunghezza di correlazione nei fenomeni critici.

A partire dalla teoria di *Adam e Gibbs*, *Ngai* e altri (21) hanno proposto una estensione del modello in cui è introdotta una interazione tra le *regioni che si riarrangiano cooperativamente*. È ottenuta una funzione di rilassamento del tipo *KWW* (eq.[2]) ma nessuna lunghezza caratteristica, poiché lo schema di accoppiamento non prevede parametri collegati con il numero di *CRR* accoppiate. *Donth*, invece, ha aggiunto gli effetti delle fluttuazioni termiche alla descrizione in termini di *CRR*, e, usando dati calorimetrici, ha stimato il raggio delle *CRR* a T_g (22). *Fischer* descrive i risultati sperimentali in termini di un modello a due fasi in cui regioni tipo solido e tipo liquido sono in equilibrio metastabile (ovviamente si differenzia dal modello di ref.16), riuscendo ad identificare un andamento divergente per la scala di lunghezza a partire da $T_A > T_c > T_g$ (23). Altri modelli (24) postulano l'esistenza di aggregati rigidi che traslano e ruotano come unità, e sulla base di essi viene fornita l'interpretazione di risultati sperimentali.

Poiché tutti questi modelli descrivono risultati sperimentali ma si basano su concetti che non possono essere tutti simultaneamente corretti, sarebbe di interesse avere la

possibilita' di discriminare, utilizzando i dati sperimentali, i casi di validita' o di inquadrare, alla luce di nuove idee, i dati sperimentali esistenti, nonche' di stabilire la natura del moto molecolare cooperativo vicino alla *GT*. Infatti, esperimenti che misurano le proprieta' medie a singola particella (per esempio tempi di rotazione o coefficienti di diffusione traslazionale) non possono stabilire come una molecola si riarrangia rispetto all'altra. D'altra parte, esperimenti che misurano il moto collettivo (polarizzazione dielettrica, fluttuazioni di densita' o viscosita') non possono dare direttamente una risposta a questa questione.

Idea su cui si basa la tesi e programma di tesi

La relazione tra viscosita' e diffusione e' espressa dalle relazioni di *Stokes-Einstein (SE)* e *Debye-Stokes-Einstein (DSE)* (caso di molecole a simmetria sferica)

$$D_t = k_B T / 6 \pi \eta r \quad [4a]$$

$$D_r = k_B T / 8 \pi \eta r^3 \quad [4b]$$

secondo le quali sia il coefficiente di diffusione traslazionale D_t , che il rotazionale D_r sono proporzionali all'inverso della viscosita' η (r il raggio della particella). Queste relazioni, ricavate dall'idrodinamica, possono essere ottenute equivalentemente a partire dall'equazione di *Langevin* e dal teorema di fluttuazione-dissipazione (25).

La proporzionalita' tra l'inverso dei coefficienti di diffusione, o i tempi di correlazione ($\tau \sim D^{-1}$), ed il rapporto η / T e' stata ampiamente verificata in liquidi di bassa viscosita' anche su scala molecolare (26). Nei liquidi sottoraffreddati, invece, sono stati osservati disaccoppiamenti tra gli andamenti in temperatura delle viscosita' e quelli dei tempi di correlazione o dei coefficienti di diffusione (27); queste deviazioni dalla legge di *SE* e *DSE* possono risultare importanti perche' potrebbero essere collegate ai fenomeni cooperativi che nascono vicino alla transizione vetrosa.

In questo lavoro di tesi, verra' assunto che in un esperimento di diffusione le quantita' di interesse siano la viscosita' del mezzo e la dimensione della particella diffondente rispetto al mezzo. Per illustrare l'idea, partiamo da dati sperimentali esistenti in letteratura.

Per viscosita' dell'ordine dei *cP*, le *SE* e *DSE* sono state verificate fino alla scala molecolare. La figura 3 riporta, come esempio del caso di piccola molecola disciolta in un liquido a bassa viscosita', il calcolo del raggio della molecola d'acqua a partire da misure separate di viscosita' e coefficienti di autodiffusione. La validita' di [4] e' evidenziata dalla costanza del raggio per l'intervallo di temperature considerato. Il caso di una particella di grandi dimensioni disciolta in un liquido di piu' grande viscosita' e' presentato nella figura 4: la dipendenza in temperatura dei tempi di correlazione rotazionale segue quella di η / T nell'intervallo di temperature investigato.

Questi casi limite possono essere entrambi collocati nel grafico di figura 5 in cui e' visualizzata la regione di validita' da noi supposta per le [4]. Ci si aspetta che la linea di confine, che delimita tale regione di validita', sia strettamente connessa con la dimensione delle regioni cooperative presenti nel fluido sottoraffreddato.

Una maniera naturale di verificare la validita' della *DSE*, secondo il suggerimento della figura 5, e' di misurare i valori dei coefficienti di diffusione per sonde di diverse dimensioni ad un valore costante della viscosita' del solvente. Partendo da particelle di grosse dimensioni, ci si aspetta che *DSE* sia verificata fino ad una dimensione critica della particella sonda, al di sotto della quale la *DSE* non vale piu'. Alternativamente, puo' essere variata la viscosita' del solvente, e possono essere misurati i coefficienti di diffusione di una particella di dimensioni intermedie. Ci si aspetta un passaggio tra i due regimi quando la viscosita' e' tale che la dimensione della sonda e' dell'ordine della scala di lunghezza cooperativa del solvente. Un esempio dalla letteratura e' fornito nella figura 6 relativa alla diffusione rotazionale di una particella di dimensioni intermedie disciolta nel glass former *ortoterfenile*. Se la *DSE* valesse in tutto l'intervallo di temperature studiato, i punti dovrebbero avere un valore costante. In realta', nel regime di profondo sottoraffreddamento, si osserva un disaccoppiamento di circa un ordine di grandezza.

In questa tesi, si vuol verificare la validita' della *DSE* in liquidi sottoraffreddati in relazione alla viscosita' e alla dimensione della sonda secondo l'immagine appena fornita. In particolare, si vorrebbero effettuare misure di diffusione rotazionale al variare della viscosita' per diverse sonde disciolte in materiali glass formers. Allo stato attuale, tali misure sono state effettuate, al variare della viscosita', per una sonda di dimensioni comparabili a quelle del materiale in cui e' disciolta, sia per un mezzo di basso peso molecolare che per un materiale polimerico.

Spettroscopie di risonanza di spin elettronico lineare e non lineare.

Lo studio della dinamica rotazionale delle molecole sonda e' ottenuto usando le spettroscopie di risonanza di spin elettronico (*ESR*) lineare e non lineare. In un esperimento *ESR*, il sistema di spin interagisce, attraverso una Hamiltoniana di interazione, con i gradi di liberta' riorientazionali del bagno termico (28). Il moto molecolare casuale del bagno modula i valori dei campi magnetici locali che nascono dalla anisotropia magnetica del sistema di spin. Questo processo di modulazione, pilotato dal bagno termico, fa si che il sistema di spin rilassi all'equilibrio con tempi caratteristici.

Le forme di riga osservate nella spettroscopia *ESR* lineare dipendono marcatamente dal regime di moto del sistema di spin, determinato dai valori assunti dai tempi di correlazione τ (figura 7). La regione di moto lento, in cui per le sonde paramagnetiche di tipo *nitrossido* (28 b) utilizzate in questo studio $10^{-9} < \tau < 10^{-7}$, e' la regione di interesse per liquidi ad alta viscosita', quali i sistemi sottoraffreddati o i polimerici.

In questo regime di moto la spettroscopia *ESR* lineare presenta la massima sensibilita' ai dettagli del moto molecolare (28). Questa caratteristica e' illustrata nella figura 8, per il caso specifico del *tempo*, una delle molecole sonda utilizzate in questo lavoro di tesi. La funzione s (29)

$$s_{\phi}(\tau) = \left(\lim_{\Delta H \rightarrow 0} \delta H^{-1} \int_{H_0 - \delta H/2}^{H_0 + \delta H/2} L_{\phi}^J(H) - L^D(H)^2 dH \right)^{1/2}$$

e' una misura delle differenze tra le forme di riga, $L^D(H)$ e $L_{\phi}^J(H)$, calcolate, per lo stesso valore

del tempo di correlazione, assumendo che la molecola paramagnetica riorienti in modo diffusivo (30 a) o per salti (30 b), rispettivamente. Nel caso specifico, l'angolo di salto ϕ vale *80 gradi*. La figura 8 illustra chiaramente come la spettroscopia *ESR* lineare nella regione di moto lento discrimini tra modelli diversi di riorientazione molecolare.

Dal confronto fra gli spettri sperimentali e le relative simulazioni possono essere ottenuti i valori dei tempi di riorientazione microscopici e informazioni sul tipo di moto della molecola paramagnetica. Nel nostro caso, le forme di riga teoriche in regime di moto lento sono calcolate utilizzando un algoritmo (M. Giordano e al. in 28 c), basato sull'equazione stocastica di Liouville, per due differenti modelli di rotazione molecolare: diffusivo (piccoli angoli) (30 a) e a salti (grandi angoli) (30 b).

La spettroscopia *LODESR* si basa sulla risposta non lineare di un sistema di spin all'irraggiamento di due onde trasversali oscillanti alle frequenze ν_1 e ν_2 , prossime alla frequenza di Larmor. In tale condizione, la magnetizzazione longitudinale oscilla alla frequenza differenza e alle sue armoniche: nella spettroscopia *LODESR* e' rivelato il segnale di prima armonica (31). L'espressione teorica della forma di riga del segnale *LODESR* (32) pu' essere scritta, sotto opportune condizioni,

$$L^{LODESR} = L_L(\nu_1 - \nu_2) [L_T(\nu_1) - L_T(\nu_2)] \quad [5]$$

come doppia trasformata di Laplace, rispetto ai tempi t_2 e t_1 , di un processo a tre stadi nel dominio del tempo: un primo decadimento della magnetizzazione longitudinale per un tempo t_1 , una rotazione istantanea di $\pi/2$ *radianti* della magnetizzazione residua e un successivo decadimento della magnetizzazione residua per un tempo $t_2 - t_1$. Il termine L_T e' un contributo di tipo trasversale (tipo *ESR* lineare) mentre L_L dipende dai processi longitudinali (e quindi dal tempo di rilassamento spin reticolo T_1), che rendono conto dello scambio di energia tra sistema di spin e bagno termico. Dettagli sperimentali sul modo di selezionare i diversi contributi sono forniti in (31) e (33).

Nella fattorizzazione [5], valida in presenza di ergodicit' sulla scala dei tempi di osservazione macroscopica, determinata dal tempo di rilassamento longitudinale T_1 , e di separazione di scala tra tempi di correlazione e T_1 , il termine trasversale L_T (*LODESR* in spazzata di campo) riproduce lo spettro ottenuto con la spettroscopia *ESR* lineare, mentre il contributo L_L (*LODESR* in spazzata di frequenza) vale:

$$L_L(\nu_1 - \nu_2) = C T_1^2 \sqrt{T_1^2 (\nu_1 - \nu_2)^2 + 1} \quad [6]$$

Quindi, la forma di riga della spettroscopia *LODESR* in spazzata di frequenza e' determinata dall'unico parametro T_1 . Conoscendo l'espressione del T_1 in termini di quantita' microscopiche (32 a, 34, 35 a), possono essere ottenute dalla spettroscopia *LODESR* informazioni dinamiche, senza ricorrere ai pesanti codici numerici richiesti invece dalla spettroscopia lineare in regime di moto lento (M. Giordano al. in 28 c).

Nel corso di questa tesi sono state chiarite (34) le condizioni di presenza di un singolo tempo di rilassamento longitudinale nel caso dei sistemi *nitrossidi* nella cui Hamiltoniana e'

presente, oltre ad un termine Zeeman, anche un termine iperfine ($I = 1$). Inoltre e' stata calcolata l'espressione esplicita del tempo di rilassamento longitudinale T_1 per un sistema *nitrossido* a simmetria rotazionale assiale e a simmetria magnetica biassiale in termini di densita' spettrali e parametri magnetici (35 a).

Il processo microscopico cui si riferiscono le formule [5] e [6] e' ergodico; nel caso specifico, ogni componente omogenea dello spettro sperimenta lo stesso processo dinamico durante il tempo tipico della spettroscopia, T_1 . Infatti, ad ogni pacchetto di spin (componente omogenea), selezionato dal valore del campo magnetico statico esterno lungo il profilo di assorbimento nell'*ESR* lineare, compete lo stesso valore del tempo di rilassamento longitudinale. In generale puo' accadere che i singoli pacchetti di spin non siano tutti equivalenti (sistema non ergodico sulla scala temporale del T_1), ed in tal caso esisteranno valori differenti del tempo di rilassamento longitudinale T_1 ; come conseguenza la fattorizzazione [5] non risulta piu' valida (35 a). In tal caso infatti il fattore di proporzionalita' tra L^{LODES} e la parte trasversale del decadimento magnetico differirebbe da punto a punto del profilo *ESR* disomogeneo.

Le spettroscopie *ESR* lineare e non lineare si candidano come utili strumenti di indagine della dinamica di sistemi sottoraffreddati e vetrosi. D'altra parte, possono essere ottenute informazioni anche dal confronto dei risultati delle due spettroscopie utilizzando la spettroscopia *LODES* sia nella configurazione in spazzata di campo che in spazzata di frequenza.

Una prima informazione sul grado di omogeneita' dei processi di rilassamento e' fornita dal confronto delle forme di riga ottenute dalla spettroscopia *ESR* lineare e *LODES* in spazzata di campo magnetico: nel caso omogeneo, ci si aspetta la possibilita' di sovrapporre le rispettive forme di riga. Nel caso disomogeneo, questa possibilita' e' persa.

Il confronto tra i valori dei tempi microscopici ottenuti dalle spettroscopie lineare e non lineare permette una verifica del carattere esponenziale del decadimento microscopico: infatti la spettroscopia *ESR* lineare, sensibile all'area sotto la curva della funzione di correlazione riorientazionale, fornisce informazioni sul suo andamento a tempi lunghi (28) e provvede una misura della componente della densita' spettrale $J^{(0)}$, mentre quella non lineare, sensibile a $J^{(\omega_0)}$, componente della densita' spettrale della funzione di correlazione valutata alla frequenza di Larmor (in banda $X \sim 10^{10} \text{Hz}$) (32, 34, 35 a), fornisce informazioni sull'andamento a tempi brevi del decadimento della funzione di correlazione.

Per decadimenti a singolo esponenziale della funzione di correlazione, i valori dei tempi di correlazione ottenuti dalla spettroscopia lineare e non lineare sono identici. In caso contrario sono ottenuti valori differenti.

Glass former di basso peso molecolare

Il glass former molecolare *fragile* (figura 2) utilizzato nell'indagine della legge di *DSE* e' l'*ortoterfenile* (*OTP*), la cui struttura molecolare e' riportata in figura 9. La sonda paramagnetica *tempo* (figura 9) e' stata disciolta in concentrazione $\text{tempo}/\text{OTP} = 10^{-3} \text{ moli/l}$ (per dettagli della preparazione del campione: 29). Si noti che le dimensioni idrodinamiche delle due molecole risultano comparabili: infatti $r = 0.37 \text{ nm}$ per *OTP* (36 a) e $r = 0.33 \text{ nm}$ per

tempo (36 b).

Gli studi di dinamica riorientazionale della molecola *tempo* disciolta in *OTP* mediante la spettroscopia ESR lineare sono stati effettuati nell'intervallo di temperatura 370-210 K; tale intervallo di temperatura comprende le temperature caratteristiche del glass former riportate in tabella 1, ad esclusione della temperatura di *Vogel* T_0 (eq.[1]).

Le forme di riga sperimentali nell'intervallo di temperatura intorno alla transizione vetrosa sono mostrate in figura 10 e paragonate con gli spettri calcolati secondo il modello dinamico di riorientazione diffusionale, assumendo un tensore diffusione sferico (36 b), o a salti. Il modello di riorientazione a grandi angoli appare, in un intervallo di temperature di circa 50 K intorno alla T_g , maggiormente appropriato (29), in accordo con quanto ottenuto da studi di dinamica molecolare del rilassamento in *OTP* (37). A temperature superiori, sono osservate deviazioni tra forme di riga sperimentali e L_{80° (29), che, però, non possono essere ridotte in modo apprezzabile neanche estendendo il modello a salti ad una distribuzione rettangolare di larghezza σ di salti angolari (30 b). Un effetto di questo tipo era già stato osservato in letteratura (38).

Nella figura 11 è mostrato l'andamento dei tempi di correlazione riorientazionali, ottenuti dalla spettroscopia *ESR* lineare, in funzione della temperatura. In figura 11 possono essere individuate quattro regioni dinamiche diverse. Nella regione di alta temperatura (regione I) fino a 308 K (T_{DS}), sono state sovrapposte le previsioni della *DSE* la cui validità risulta ben verificata. A T_{DS} inizia un regime di transizione. . Notare che $T_{DS} > T_c$. A temperature ancora più basse, i tempi di correlazione seguono un regime doppiamente attivato (regione III e IV) spezzato a $T = 238$ K, prossima alla T_g calorimetrica; la differenza tra le due temperature è dovuta alle differenti modalità di misura (1, 5, 7, 20, 39). Infatti, il tempo medio di rilassamento strutturale a T_g è 100 sec, molto più corto del periodo di tempo (20 min) durante il quale il glass former è stato fatto equilibrare prima di registrarne gli spettri *ESR*.

Nelle regioni di bassa temperatura, la legge di *DSE* non è più valida a causa del parziale disaccoppiamento della dinamica della sonda dalla matrice ospite su questa scala tempo; tuttavia, un certo accoppiamento permane, come rivelato dalla variazione nella dinamica della sonda osservata in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa del solvente.

Il controllo di validità della *DSE* eq. [4 b] per la molecola *tempo* disciolta in *OTP* è effettuato riportando in un grafico i valori dei tempi di correlazione riorientazionali in funzione del rapporto η/T (figura 12) (dati di viscosità per *OTP*: 40). Nella regione I, la *DSE* è ben verificata. La linea retta mostrata in figura è calcolata dalla eq. [4 b] modificata per aver assunto *slip boundary condition* (41), come atteso per la diffusione di piccole sonde neutre disciolte in solventi non polari (26 b). Nota che, essendo noto dalla letteratura il valore del raggio della molecola di *tempo* (36 b), in questo calcolo non ci sono parametri aggiustabili.

Il disaccoppiamento dalla *DSE* è osservato alla temperatura "critica" $T_{DS} > T_c$. Il fatto viene sottolineato perché recentemente in letteratura (42) è stato affermato che le deviazioni dalla *DSE* alla T_c supportano l'ipotesi di validità della teoria di mode coupling. Dopo il

regime di transizione, sia al di sotto che al di sopra della temperatura T_{c^*} (280 K), i tempi di correlazione seguono, rispetto alla viscosità, leggi a potenza, $\tau \sim (\eta/T)^{\xi}$, con esponenti minori di 1. In particolare, l'esponente è minore nella regione di temperatura al di sotto di T_{c^*} . È interessante paragonare questi risultati con quelli di *Fischer* e collaboratori (23 b), che hanno misurato una quantità proporzionale al volume cooperativo dell'*OTP* (vedi figura 12, asse verticale destro). Il volume cooperativo è costante a basse viscosità, poi inizia ad aumentare per valori della viscosità corrispondenti approssimativamente alla stessa T_{DS} per cui cade la proporzionalità tra viscosità macroscopica e microscopica. Alla luce dei risultati di *Fischer* e ricordando che il raggio della molecola *tempo* è paragonabile a quello dell'*OTP*, i dati ottenuti possono essere interpretati secondo l'immagine fornita discutendo le aspettative sulla validità della *DSE* (figura 5). Per basse viscosità, la dimensione della molecola *tempo* cade nella regione di validità di *DSE* (punto tipo A in figura 5). Quando la viscosità aumenta, tuttavia, la lunghezza cooperativa dell'*OTP* aumenta, superando a T_{DS} , la dimensione della molecola *tempo*. Come risultato, sono osservate le deviazioni. C'è da sottolineare anche come sia plausibile, data la comparabilità delle dimensioni molecolari, che la T_{DS} sia molto prossima alla temperatura (T_A) individuata dalle misure di *Fischer*.

I risultati discussi fino ad adesso sono stati ottenuti con l'*ESR* lineare, sensibile ai tempi di correlazione rotazionale effettivi a tempi lunghi ($\sim 10^{-7}$ sec) della perdita di correlazione. Le informazioni a tempi brevi ($\sim 10^{-10}$ sec) sono state ottenute con la spettroscopia non lineare *LODESR*.

Le condizioni di validità della fattorizzazione del segnale *LODESR* (eq. 5) sono state verificate. In particolare, per confronto delle forme di riga dell'*ESR* lineare e del *LODESR* in spazzata di campo, il sistema è risultato omogeneo sulla scala di tempi imposta dal tempo di rilassamento longitudinale T_1 (43).

La figura 13 riporta, nello stesso intervallo di temperatura, l'andamento della densità spettrale $J(\omega_0)$, ottenuta dalla spettroscopia *LODESR*, ed i valori dei tempi di correlazione ottenuti dalla spettroscopia lineare. Questi ultimi forniscono l'andamento della ampiezza della densità spettrale della funzione di correlazione calcolata alla frequenza zero, $J^{(0)}$ (28). L'impiego congiunto delle spettroscopie *ESR* lineare e non lineare permette di ottenere informazioni su regioni diverse dello spettro di potenza dello stesso processo stocastico, cioè la riorientazione della sonda. L'andamento generale in temperatura delle densità spettrali $J(\omega_0)$ e $J^{(0)}$ è quello atteso. Tuttavia, può essere notato che la densità spettrale alla frequenza di Larmor mostra, circa in corrispondenza della temperatura critica T_{c^*} , un cambiamento dinamico improvviso. Corrispondentemente, sono state osservate variazioni di dinamica anche nell'andamento della $J^{(0)}$. È come se, all'aumentare della temperatura, improvvisamente il valore del tempo di rilassamento longitudinale T_1 diventasse più breve. Assumendo per la $J(\omega_0)$ una struttura corrispondente ad un decadimento esponenziale effettivo a tempi brevi, si sono calcolati i tempi di correlazione medi effettivi a tempi brevi in funzione della temperatura e posti a confronto con quelli effettivi a tempi lunghi, come illustrato in figura 14. Nella regione di temperature intorno e sotto la temperatura critica T_{c^*} , il decadimento risulta essere non esponenziale. I valori dei tempi di correlazione a tempi brevi e lunghi sono separati da circa un ordine di grandezza e i loro andamenti seguono

leggi attivate alla *Arrhenius* con energie di attivazione di $\Delta E^{LODESr} = 13.6 \text{ KJ/mole}$ e $\Delta E^{ESR} = 17.1 \text{ KJ/mole}$ rispettivamente. Tale risultato e' in accordo con l'atteso maggior disaccoppiamento dalla *DSE* a tempi brevi (39). Una stima immediata dell'*esponente di stretching* che compare nella [2] puo' essere ottenuta a partire dal rapporto tra le energie di attivazione $\Delta E^{LODESr} / \Delta E^{ESR} = \beta_{CD}$ e la relazione approssimata che lega tale rapporto all'esponente β (10, 44) della *Kohlrausch-Williams-Watt*. E' ottenuto un $\beta \approx 0.85$.

Allo stato attuale della ricerca, per temperature superiori a T_{c^*} , a causa dell'eccesso di densita' spettrale discusso in figura 13, non e' stato possibile ottenere i valori dei tempi di correlazione sia usando una densita' spettrale *Lorentziana* che di tipo *Cole-Davidson* (10, 44) (tale densita' spettrale approssima bene la trasformata di *Fourier* della eq. [2]).

Recentissime misure di diffusione della sonda *colestano* (vedi sezione relativa al glass former polimerico), che presenta simmetria assiale del tensore diffusione, mostrano che la deviazione dalla *DSE* relativa al tempo di correlazione di spinning avviene a temperature piu' alte di circa 20 K rispetto a quella del moto di tumbling, quest'ultima essendo dello stesso ordine di quella della sonda *tempo*.

Glass former polimerico

La unita' monomerica del glass former polimerico *fragile* (45) (vedi figure 19 e 20) utilizzato nell'indagine della legge di *DSE* e' riportata in figura 15 (46) (acronimo *PA*). La sonda paramagnetica nitrossido *colestano* (figura 15) e' stata disciolta in concentrazione *moli colestano / moli monomero PA* = 10^{-2} (per dettagli sperimentali: 45, 35 a). L'ingombro sterico della molecola di *colestano* e' stato stimato dell'ordine di quello dell'unita' monomerica di *PA*.

Gli studi sulla rotazione della molecola *colestano* disciolta in *PA* usando la spettroscopia *ESR lineare* sono stati effettuati nell'intervallo di temperatura $393\text{-}268 \text{ K}$ comprendente le temperature caratteristiche del glass former, ad esclusione della temperatura di *Vogel* T_0 (eq.[1]), secondo la tabella 2. Le temperature caratteristiche sono state determinate mediante studi di calorimetria differenziale a scansione (35 a, 47).

Le forme di riga sperimentali sono state simulate secondo il modello dinamico diffusivo (per un esempio specifico di forme di riga e relativa simulazione: 48).

Le condizioni di validita' della fattorizzazione del segnale *LODESr* (eq. 5) sono state verificate. In particolare, per confronto delle forme di riga dell'*ESR lineare* e del *LODESr in spazzata di campo*, il sistema e' risultato omogeneo sulla scala di tempi imposta dal tempo di rilassamento longitudinale T_1 ($7 \mu\text{sec}$) (49) (figura 16).

La molecola di *colestano* e' a simmetria diffusionale assiale ed il suo moto rotazionale e' quindi caratterizzato da un tempo di correlazione di *spinning* (rotazione intorno all'asse lungo) ed uno di *tumbling* (rotazione dell'asse lungo). Nella figura 17, i tempi di correlazione di spinning effettivi a tempi lunghi e brevi del decadimento sono riportati in funzione della temperatura (49). Notare che il tempo di correlazione di tumbling apporta un contributo trascurabile nella spettroscopia non lineare *LODESr* a causa della elevata anisotropia diffusionale della molecola di *colestano* (28 b, 35).

Le due spettroscopie forniscono valori diversi dei tempi di correlazione riorientazionali

nell'intero intervallo di temperature studiato. Nella zona di alte temperature, al di sopra della temperatura di fusione T_m , si osserva una dipendenza dolce dei tempi di correlazione $LODESR$, τ^{LODESR} , dalla temperatura. La cosa puo' essere compresa osservando che la spettroscopia $LODESR$ sonda la funzione di correlazione per tempi, dell'ordine di 10^{-10} sec, dove sono attivi modi locali piuttosto che cooperativi. Invece, la dipendenza in temperatura dei tempi di correlazione ESR lineare, τ^{ESR} , mostra marcate variazioni: a partire dalla temperatura di fusione, i loro valori diminuiscono rapidamente all'aumentare di T con una elevata energia di attivazione ($\Delta E = 103$ KJ / mole). L'andamento sembra suggerire il recupero dell'esponenzialita' nel decadimento della funzione di correlazione alle alte temperature, al di sopra della temperatura di isotropizzazione T_i , dove competono al sistema viscosita' ridotte.

Nella regione di temperature di liquido sottoraffreddato e vetro, i valori di τ^{LODESR} e τ^{ESR} sono separati circa da due ordini di grandezza. La dipendenza in temperatura, analogamente al caso gia' discusso dell'*ortoterfenile*, dei τ^{LODESR} e' piu' debole. Questa osservazione e' confermata dalla figura 18, dove i valori dei τ^{LODESR} sono riportati in funzione di τ^{ESR} . Una stima dell'*esponente di stretching* β (10, 44) che compare nella [2] fornisce $\beta \cong 0.79$. Come osservazione finale, notare che, nella regione di basse temperature, l'andamento dei tempi di correlazione segue la legge di *Vogel - Tamman - Fulcher* (eq. 1) (figura 19, nel caso della spettroscopia $LODESR$) (49).

Per verificare per il sistema *PA/colestano* la *DSE*, sono state studiate le proprieta' di trasporto macroscopiche del *PA* con misure di *analisi dinamico meccanica* (50 a). E' stata usata la geometria *three point bending* dell'analizzatore e, per cio', a causa dell'instabilita' dimensionale del materiale polimerico, non e' stato possibile ottenere informazioni per temperature superiori a 300 K. Utilizzando il principio di sovrapposizione-tempo temperatura (12), le scansioni in frequenza registrate a diverse temperature sono state *shiftate* per ricostruire la *master curve*, e sono stati cosi' ottenuti i valori del *fattore di shift* a_T , che risulta essere proporzionale alla viscosita' di taglio η (12). Nella figura 20 e' riportato il suo andamento con la temperatura che e' ben riprodotto da una legge *VFT*.

Il grafico dei tempi di correlazione del $LODESR$, τ^{LODESR} , in funzione del *fattore di shift*, a_T , e' mostrato in figura 21. La curva a tratto continuo sovrapposta ai dati sperimentali e' la curva di best fit assumendo che valga una legge a potenza del tipo $\tau^{LODESR} \sim a_T^\xi$ (35 a, 50 b). L'esponente di best fit vale $\xi = 0.037$. Nella figura e' riportato anche l'andamento ideale della *Debye - Stokes - Einstein*, dalla quale i dati sperimentali si discostano in maniera inequivocabile. E' importante notare che la validita' di una legge a potenza che collega i coefficienti di trasporto microscopici e macroscopici non e' un risultato banale. Infatti, gli andamenti in temperatura sia di a_T che di τ^{LODESR} non sono semplicemente alla *Arrhenius*, bensu seguono la legge eq. [1] di *Vogel - Tamman - Fulcher*: la presenza di una relazione a potenza implica che sia i tempi di correlazione che il fattore di shift abbiano in comune la temperatura di *Vogel* T_0 .

Considerazioni sulle regioni che si riarrangiano cooperativamente

Dalla teoria del volume libero (16), l'andamento in temperatura dei coefficienti di diffusione o dei tempi di correlazione e' connesso, attraverso l'equazione di *Doolittle* [3], al

minimo volume v_m ($(v - v_f) = v_m$) necessario per diffondere. Da questo punto di vista, l'esponente ξ della legge a potenza $\tau \sim \eta^\xi$, che collega i tempi di correlazione delle molecole sonda e la viscosità del solvente, viene ad essere approssimativamente il rapporto tra i minimi volumi liberi del soluto e del solvente e, quindi, tra il minimo volume libero del soluto ed il volume cooperativo del solvente $\xi \equiv v_m^{(solute)} / v_m^{(solvent)} \equiv v^{(solute)} / v^{(cooperative)}$. Poiché il volume molecolare del soluto e del solvente sono comparabili per le coppie *tempo / OTP* e *colestano / unità monomerica del PA*, l'inverso dell'esponente ξ fornisce una stima del numero di molecole cooperative.

La stima del numero di molecole cooperative dell'*ortoterfenile* in funzione della temperatura è mostrata in figura 22. I valori sono diversi nelle diverse regioni di temperatura: il numero, partendo dal valore 1 aumenta all'approssimarsi della transizione vetrosa. Nella figura, è riportato anche l'andamento della quantità proporzionale al volume cooperativo valutata da Fischer e collaboratori (23 b). Dal numero di molecole cooperative alla transizione vetrosa si può ottenere una rozza stima della dimensione delle *regioni che si riarrangiano cooperativamente* nell'*OTP*: 2.8 nm. Questo numero è in accordo con quello fornito da Donth (2 nm) (22), Sillescu (2.8nm) (27 a) ed Ediger (2.5 nm)(27 b). Nel caso del materiale polimerico, a causa del limitato intervallo di temperatura, il numero di unità monomeriche cooperative è fornito solo intorno alla temperatura di transizione vetrosa (figura 23). La lunghezza cooperativa risulta essere maggiore di quella dell'*OTP*, cosa attesa per i sistemi polimerici a causa della loro più elevata connettività'.

Questa attività di ricerca ha portato alla pubblicazione di diversi articoli (29), (34), (35 a), (35 b), (43), (48), (49), (50 a), (50b), ad un certo numero di partecipazioni a congressi, poster e orali. In particolare, sono stata invitata a tenere relazioni orali nelle seguenti conferenze:

- i) I Congresso della Società Italiana Cristalli Liquidi, Amalfi 1-4 giugno 1994.
- ii) Workshop on non equilibrium phenomena in supercooled fluids, glasses and amorphous materials, Pisa, 25-29 settembre 1995
- iii) Congresso nazionale GNSM/INFM, Sezione liquidi e sistemi disordinati, San Giuliano 2-4 novembre 1995

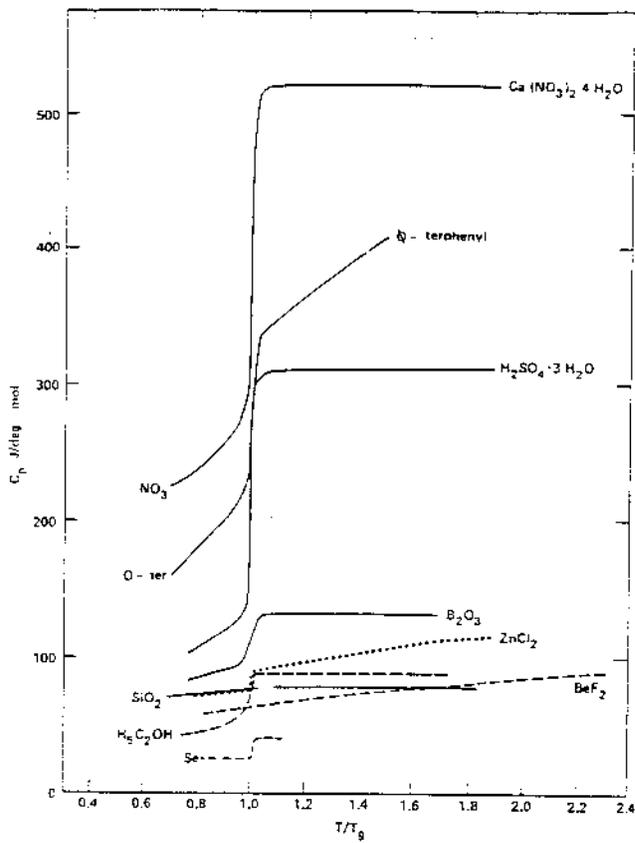


Figura 1 Andamento del calore specifico C_p in funzione della temperatura T . La temperatura è normalizzata dalla temperatura di transizione vetrosa T_g (entrambe le temperature in K). Le T_g dei materiali mostrati sono (in K): SiO_2 -1440, BeF_2 -480, H_2SO_4 -158, NO_3 -200, B_2O_3 -543, $ZnCl_2$ -375, etanolo-97, ortoterfenile-240, Se-300. Rif.: (5 a).

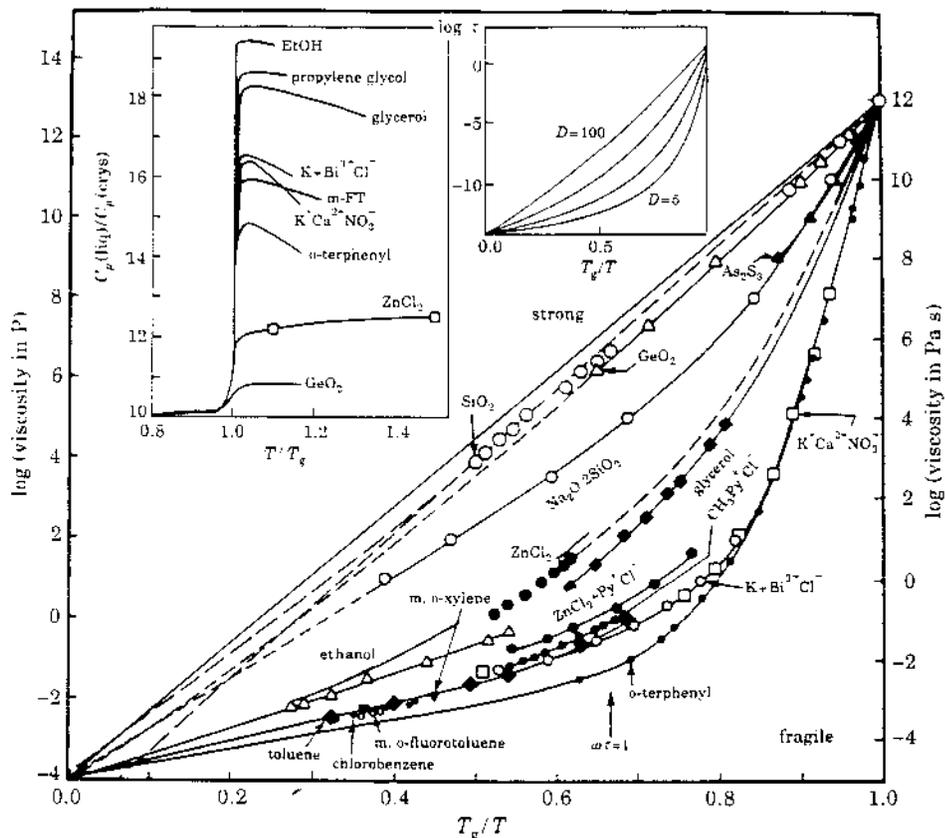


Figura 2 Grafico alla Arrhenius della viscosità che mostra la struttura *strong/fragile* dell'andamento dei liquidi su cui è basata l'omonima classificazione. Come mostrato nell'inserito, la variazione di calore specifico è generalmente grossa nei liquidi *fragile* e piccola per gli *strong*, sebbene ci siano eccezioni particolarmente quando è presente legame a idrogeno. L'andamento ottenuto dalla [1] per il tempo di rilassamento τ al variare di D è mostrato nell'inserito. Rif: (1).

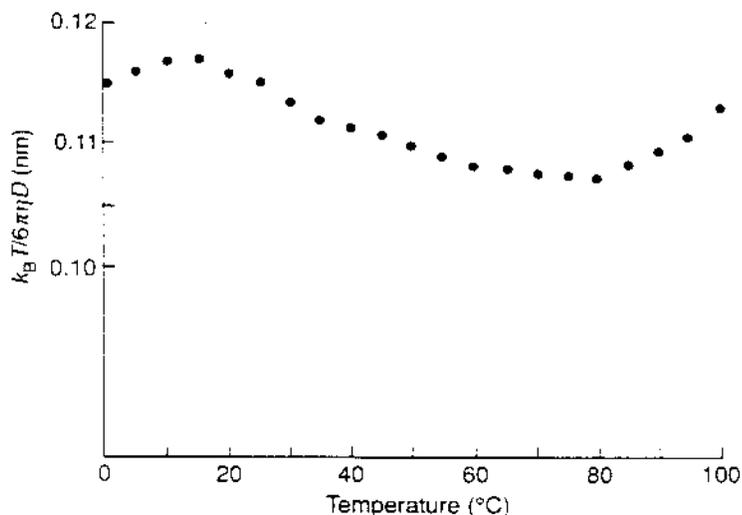


Figura 3 Raggio della molecola d'acqua a 1 atm di pressione, determinato dalla relazione di Stokes-Einstein [4a] usando i dati di Simpson e Carr (Phys. Rev., **111**, 1201 (1958)) per D e Korson e al. (J. Phys. Chem. **73**, 34 (1969)) per η . I coefficienti variano di circa un ordine di grandezza da 0° C a 100° C.

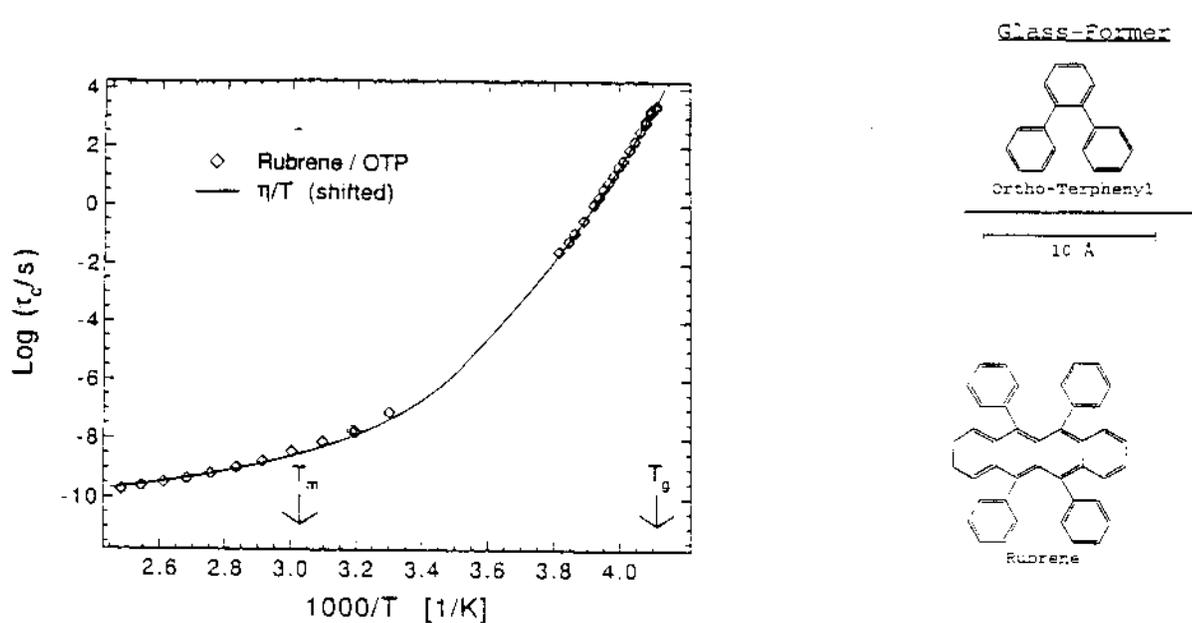


Figura 4 Tempi di correlazione rotazionale per il rubrene in ortoterfenile. La linea dolce che passa per i punti è η/T per l'ortoterfenile shiftata verticalmente a coincidere con $\ln \tau_c$. η è la viscosità del solvente (Cicerone e al., J. Chem. Phys., **102**, 471 (1995)).

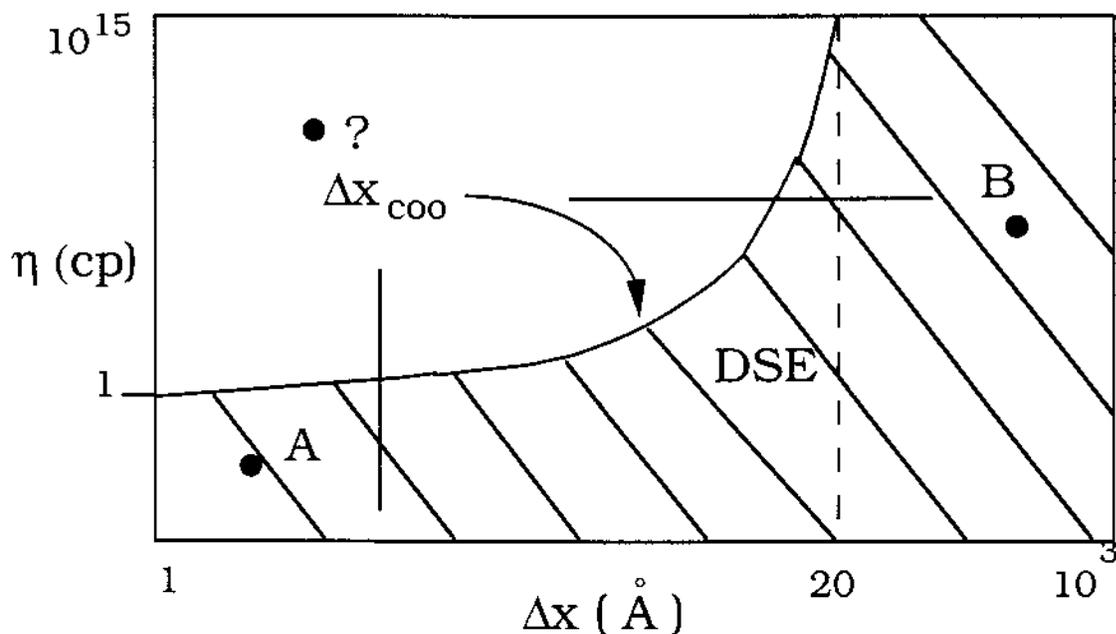


Figura 5 Regione di validità per le [4]. La linea di confine che la delimita è connessa con la dimensione delle regioni cooperative presenti nel fluido sottoraffreddato Δx_{coo} . Il punto di tipo A è esemplificato nella figura 3, il punto di tipo B nella figura 4, mentre il punto di tipo ? nella figura 6. La linea parallela all'asse delle x indica la modalità di verificare le [4] a viscosità costante del mezzo e a dimensioni variabili delle particelle sonda, mentre la retta parallela all'asse delle y esemplifica esperimenti condotti su una sonda di dimensioni intermedie al variare della viscosità del solvente.

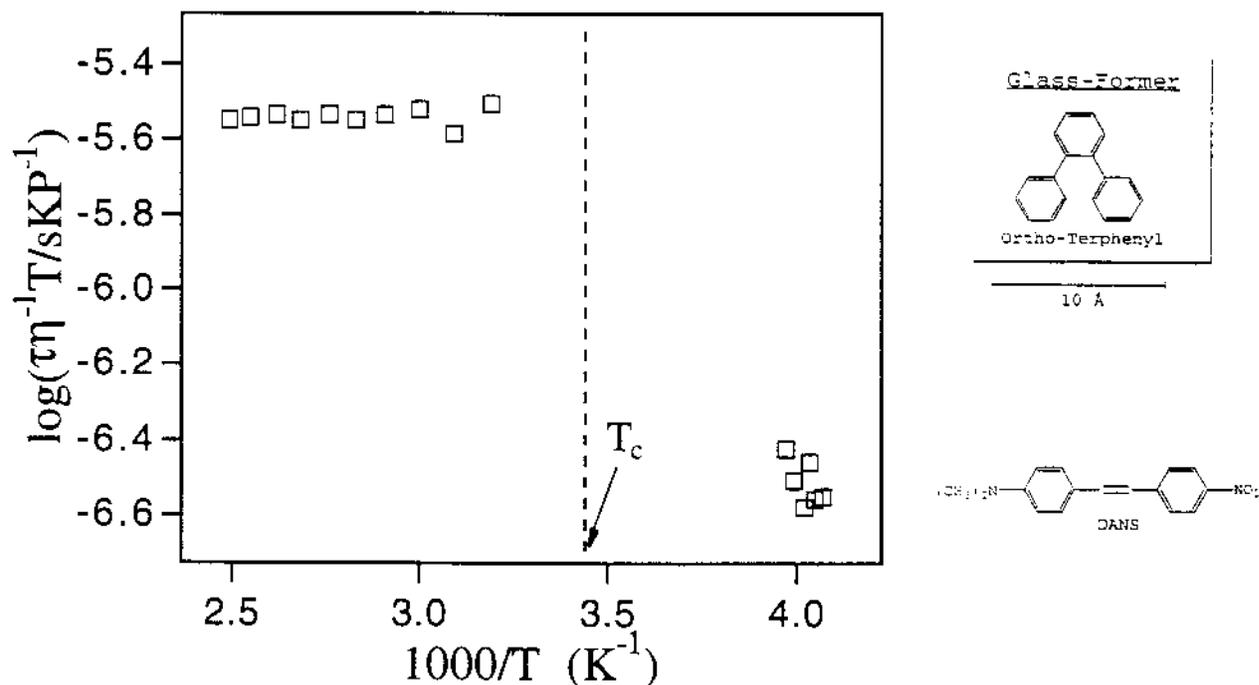


Figura 6 Tempi di correlazione ridotti per la sonda *DANS* in *ortoterfenile*: i punti dovrebbero avere un valore costante se τ_c avesse la stessa dipendenza in temperatura di η/T . T_c è la temperatura critica dell'*ortoterfenile* (290 K). Rif: 27 b.

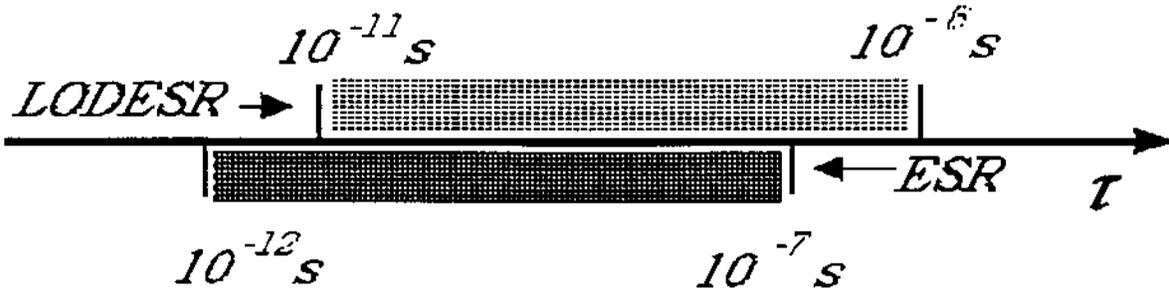


Figura 7 Valori dei tempi di correlazione accessibili alle spettroscopie ESR lineare e LODESR. Tali tempi di correlazione valgono in banda X ($\sim 10^{10}$ Hz) e per sonde paramagnetiche di tipo nitrossido.

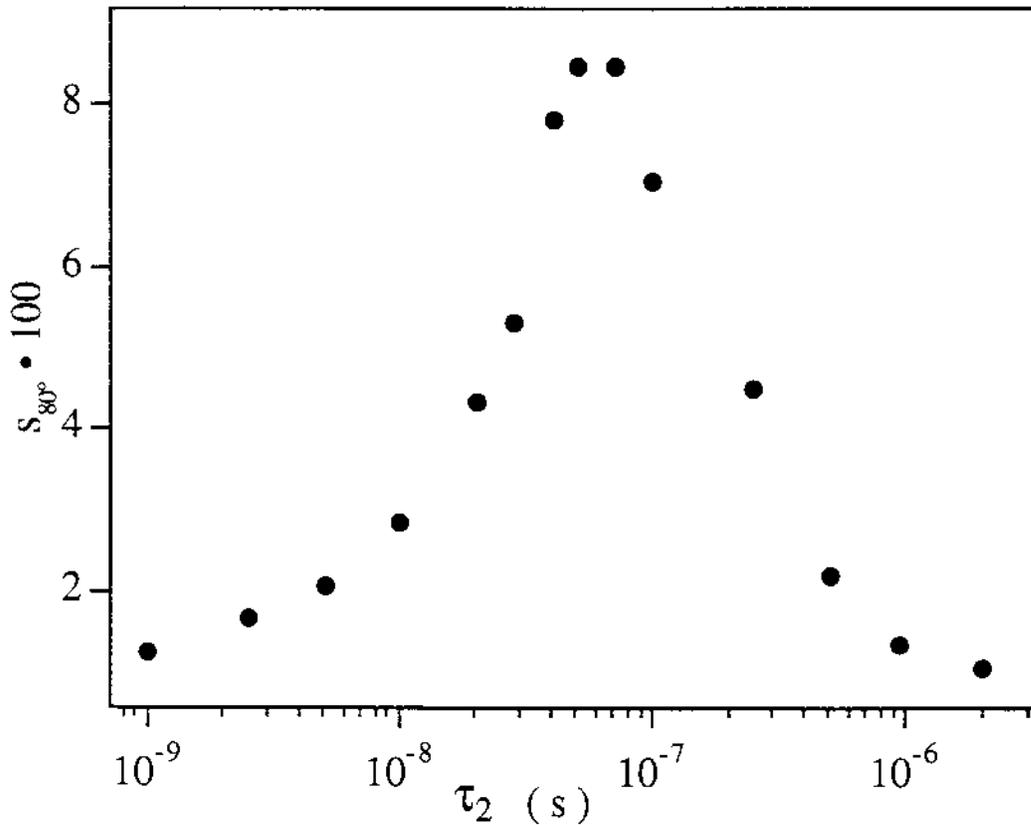


Figura 8 Sensibilità della spettroscopia ESR in regime moto lento. Grafico della funzione S_{80} (vedi testo) in funzione del tempo di correlazione τ per la sonda nitrossido tempo.

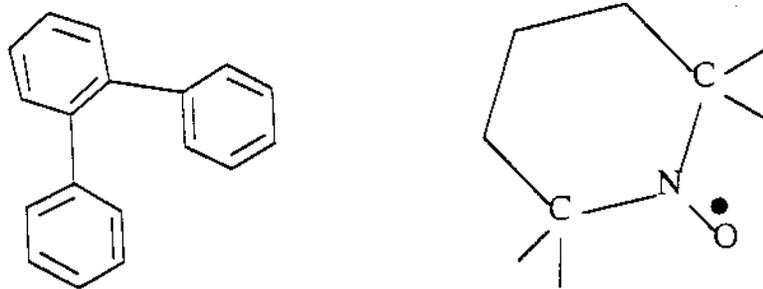


Figura 9 Struttura molecolare del glass former ortoterfenile (sinistra) e della sonda paramagnetica nitrossido tempo (destra).

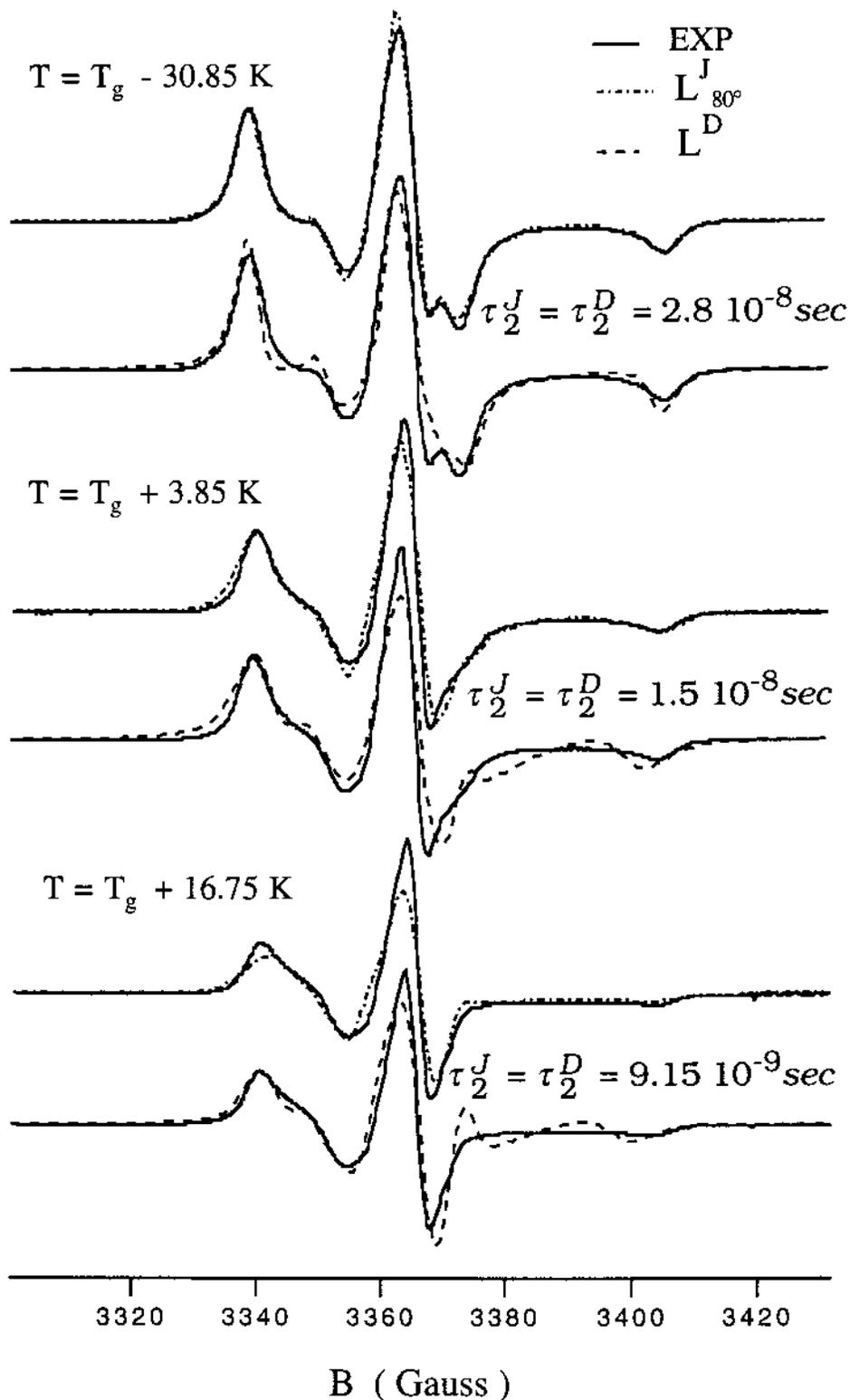


Figura 10 Confronto tra la forma di riga sperimentale e quella calcolata secondo il modello a salti, $L^J_{80^\circ}$, e diffusionale, L^D , a diverse temperature. Parametri magnetici: tensore Zeeman $g_{xx}=2.0086$, $g_{yy}=2.0058$, $g_{zz}=2.0019$; tensore iperfine $A_{xx}=9\text{G}$, $A_{yy}=6\text{G}$, $A_{zz}=33.85 \text{ G}$. Tempi di correlazione t_2 relativi alla funzione di correlazione della matrice di rotazione di Wigner di rango 2.

Log. S. Anon.

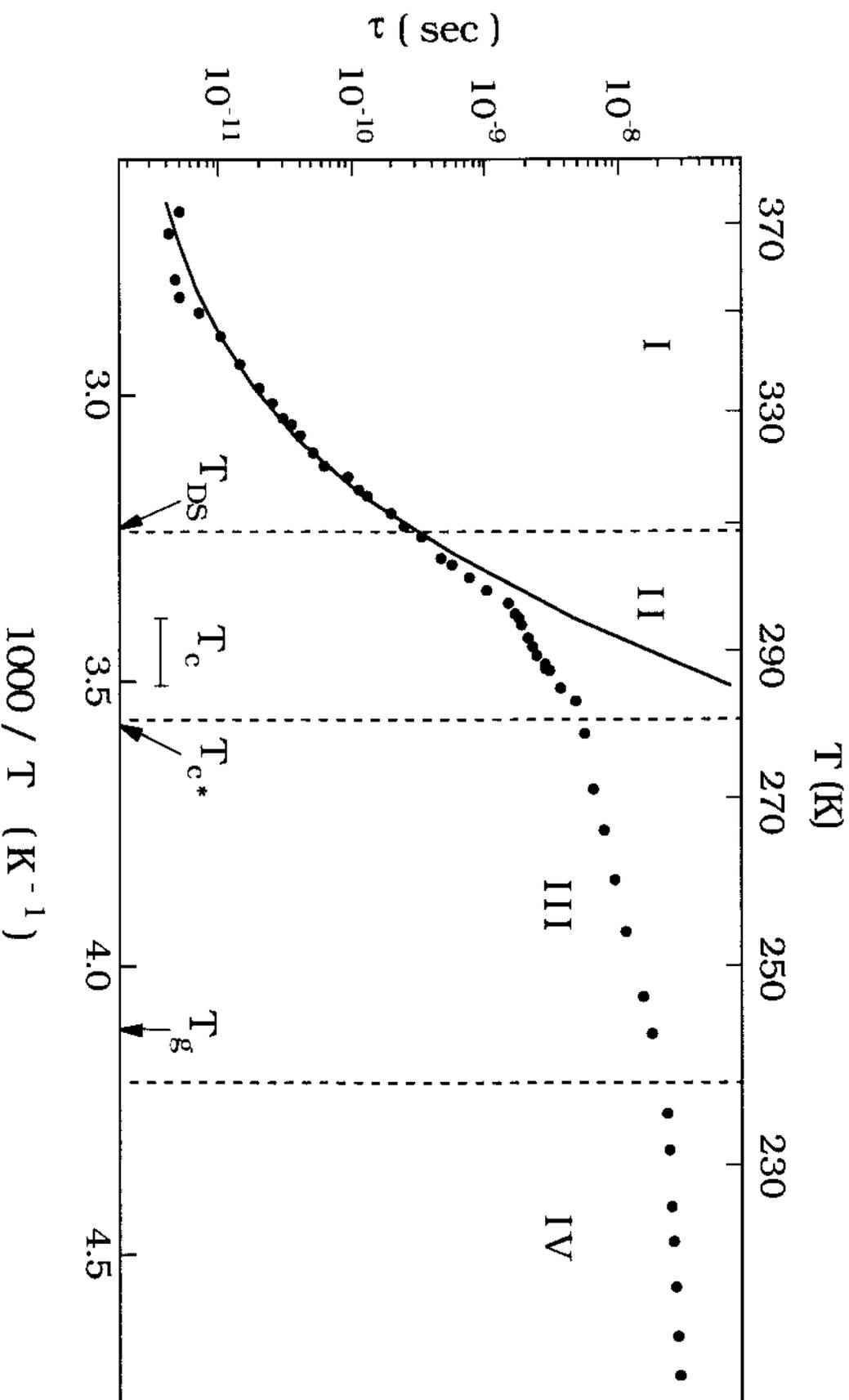


Figura 11 Andamento dei tempi di correlazione riorientazionali per tempo in OTP nell'intero intervallo di temperature investigato. $T_{DS} = 308$ K, $T_{c^*} = 280$ K. In figura è riportato il valore della temperatura critica $T_c = 290 \pm 5$ K ottenuto dalla spettroscopia neutronica.

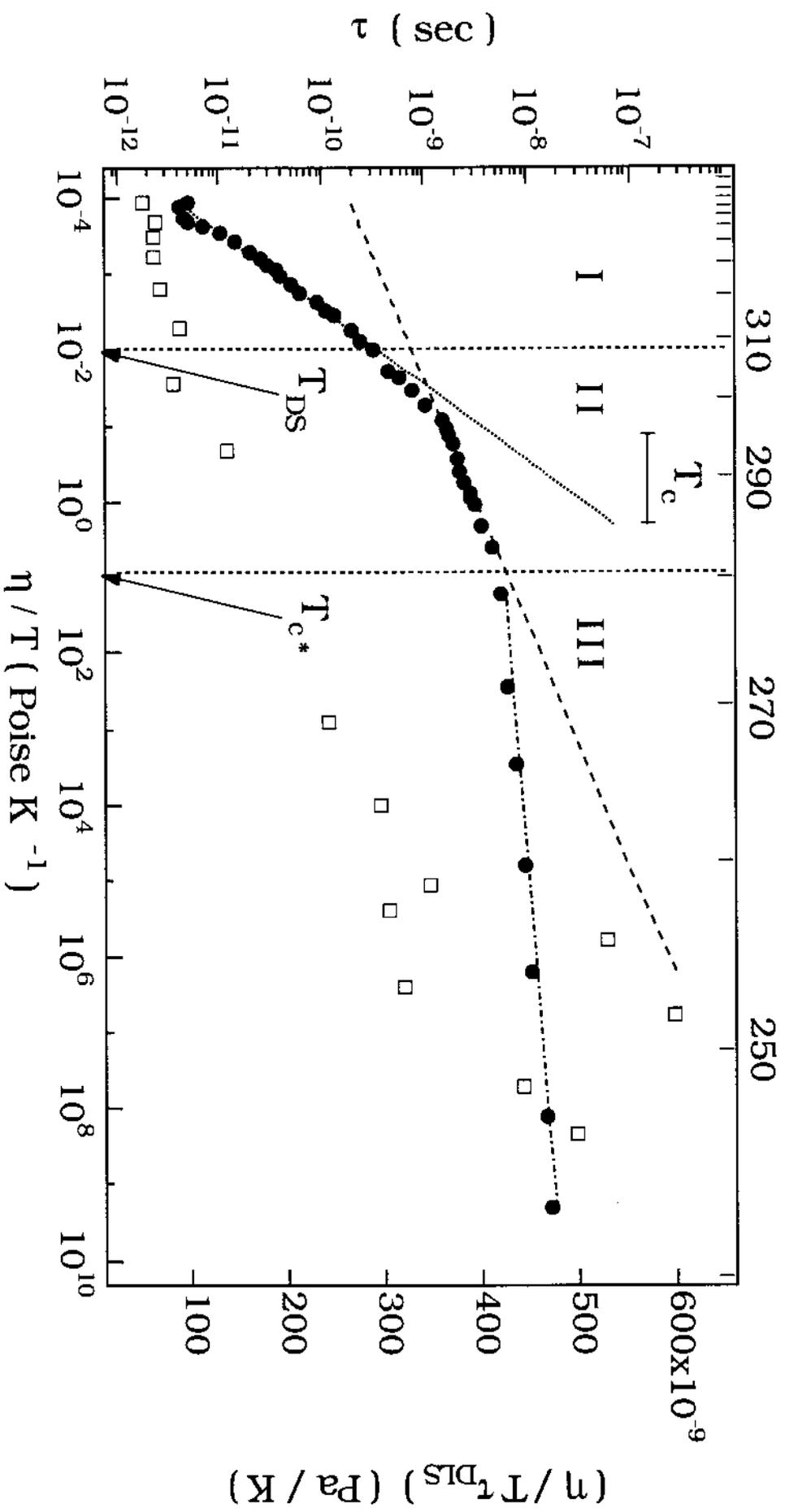


Figura 12 Asse verticale sinistro (●). Controllo della validità della DSE. Rette sovrapposte ai dati sperimentali: regione I, calcolata secondo la DSE assumendo *slip boundary conditions*; regione II, $\tau \sim (\eta/T)^5$, $\xi = 0.28$; regione III, $\tau \sim (\eta/T)^5$, $\xi = 0.06$. Asse verticale destro (□). Grafico della quantità proporzionale alla dimensione delle regioni cooperative nell'OTP. Rf: (23 b).

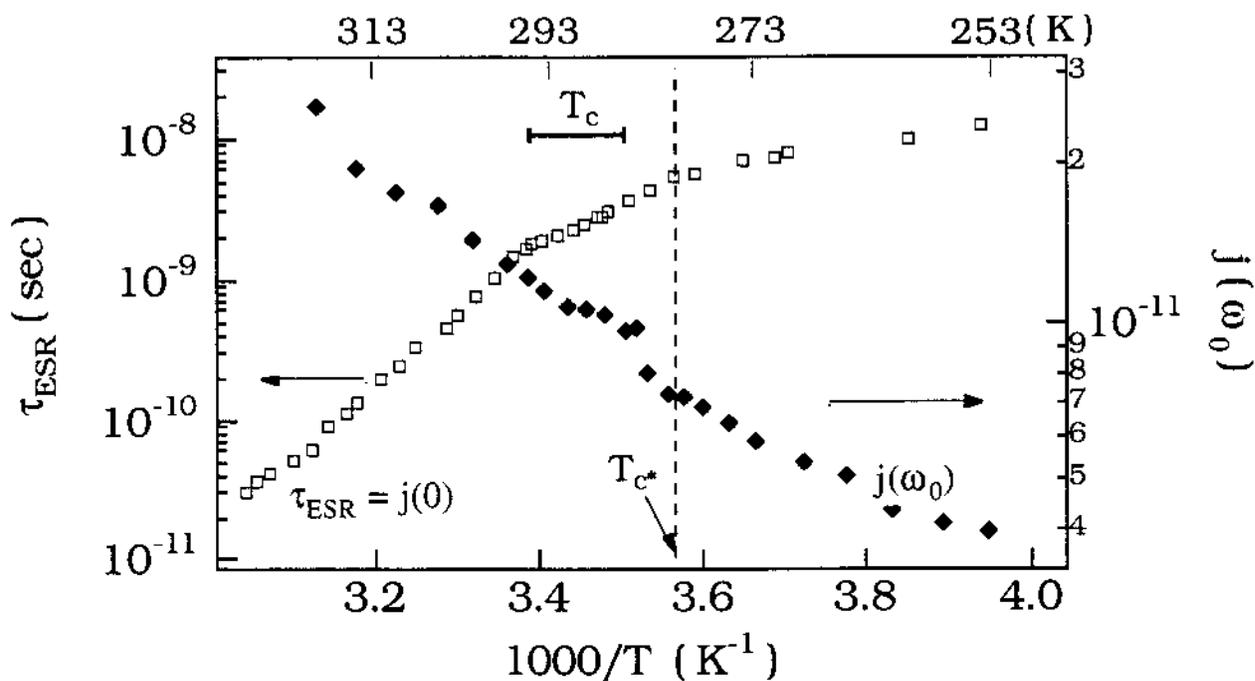


Figura 13 Andamento in funzione della temperatura dell'ampiezza della densità spettrale $J(\omega_0)$ ottenuta dalle misure *LODESR* in spazzata di frequenza e della densità spettrale $J(0)$ ottenuta dalla spettroscopia *ESR* lineare per la sonda tempo in ortoterfenile.

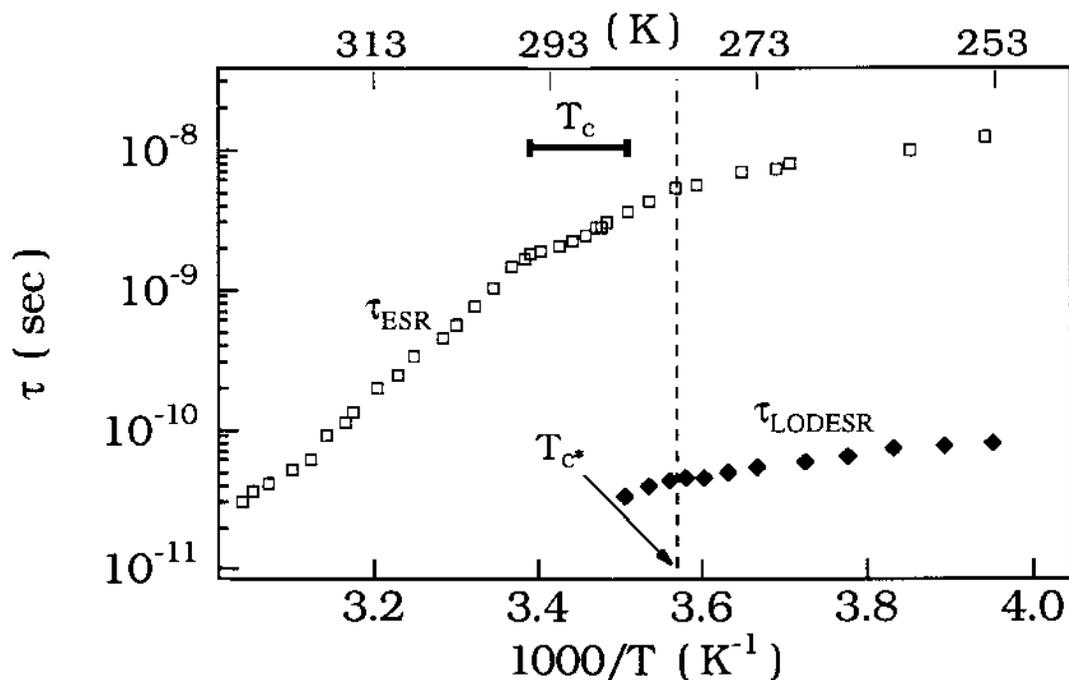


Figura 14 Valori dei tempi di correlazione rotazionali, effettivi a tempi lunghi (*ESR* lineare) e brevi (*LODESR*) del decadimento della correlazione, ottenuti assumendo densità spettrali *Lorentziane*. Nella zona di basse temperature, andamenti alla *Arrhenius* con la temperatura; $\Delta E^{LODESR} = 13.6 \text{ KJ/mole}$ e $\Delta E^{ESR} = 17.1 \text{ KJ/mole}$.

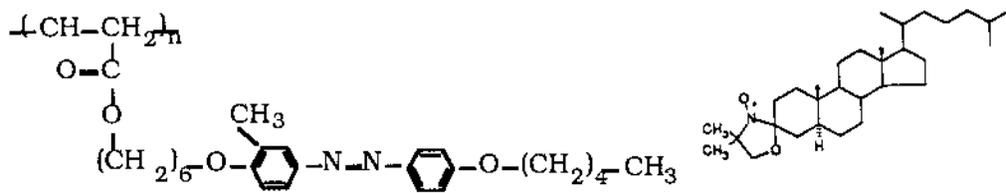


Figura 15 Struttura molecolare del glass former polimerico PA (sinistra) e della sonda paramagnetica nitrossido colestano (destra).

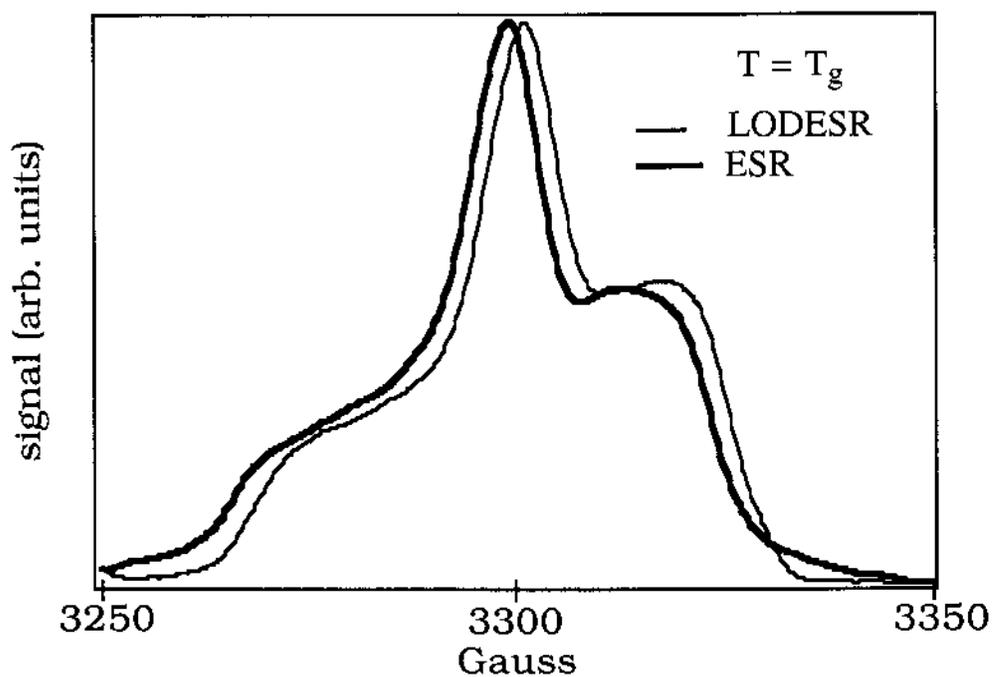


Figura 16 Confronto tra le forme di riga ESR lineare e LODESR in spazzata di campo. a T_g per colestano in PA. $|v_1 - v_2| = 100 \text{ KHz}$. Le curve sono leggermente shiftate per rendere più agevole il confronto.

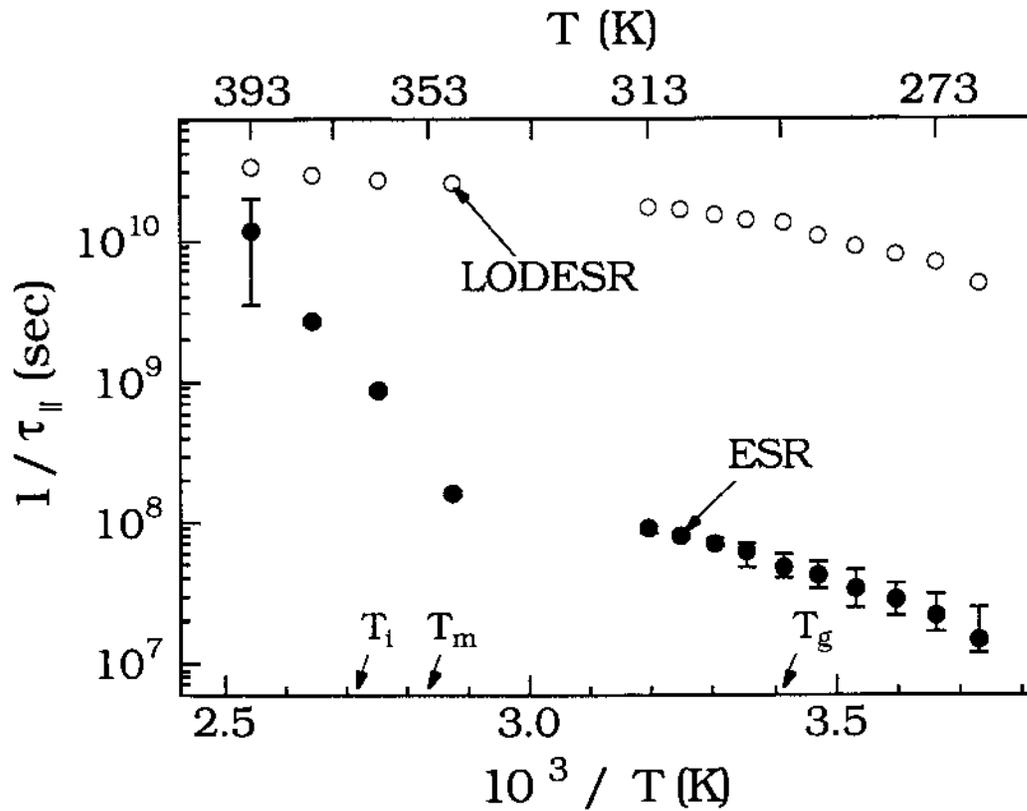


Figura 17 Andamento con la temperatura dei tempi di correlazione di spinning effettivi a tempi lunghi e brevi per il colestano in PA nell'intero intervallo di temperature studiato.

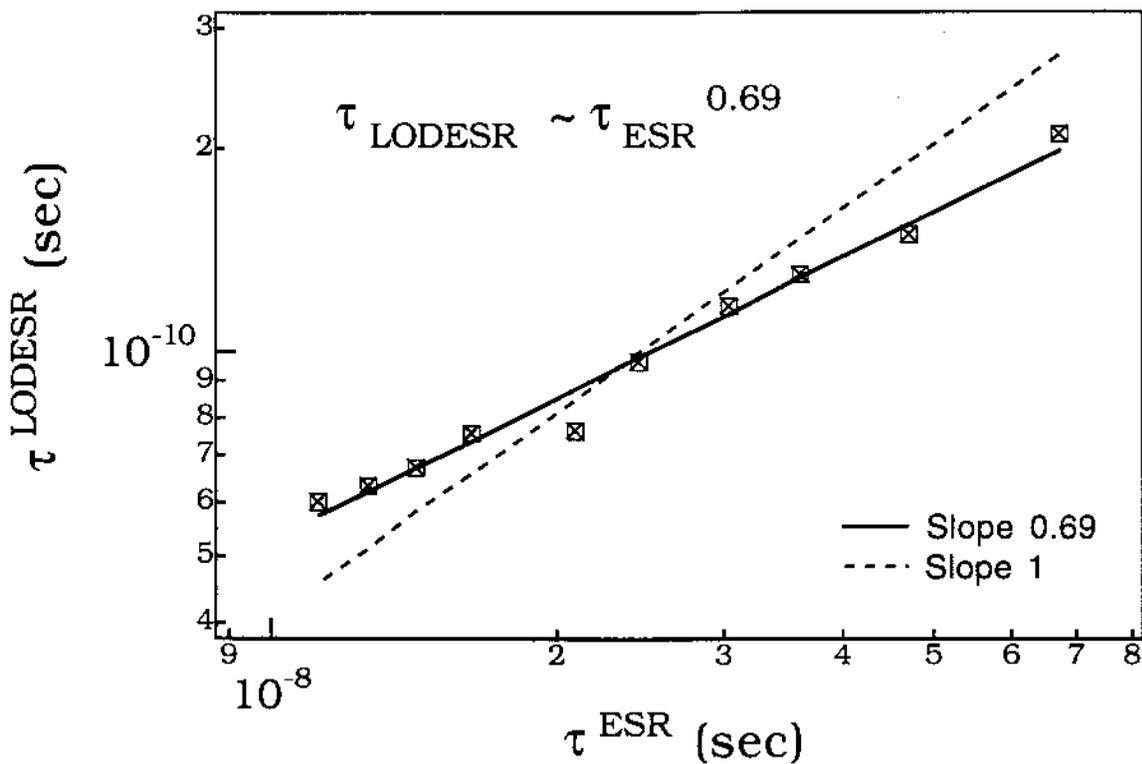


Figura 18 Valori del τ^{LODES} riportati in funzione di τ^{ESR} nella regione di basse temperature.

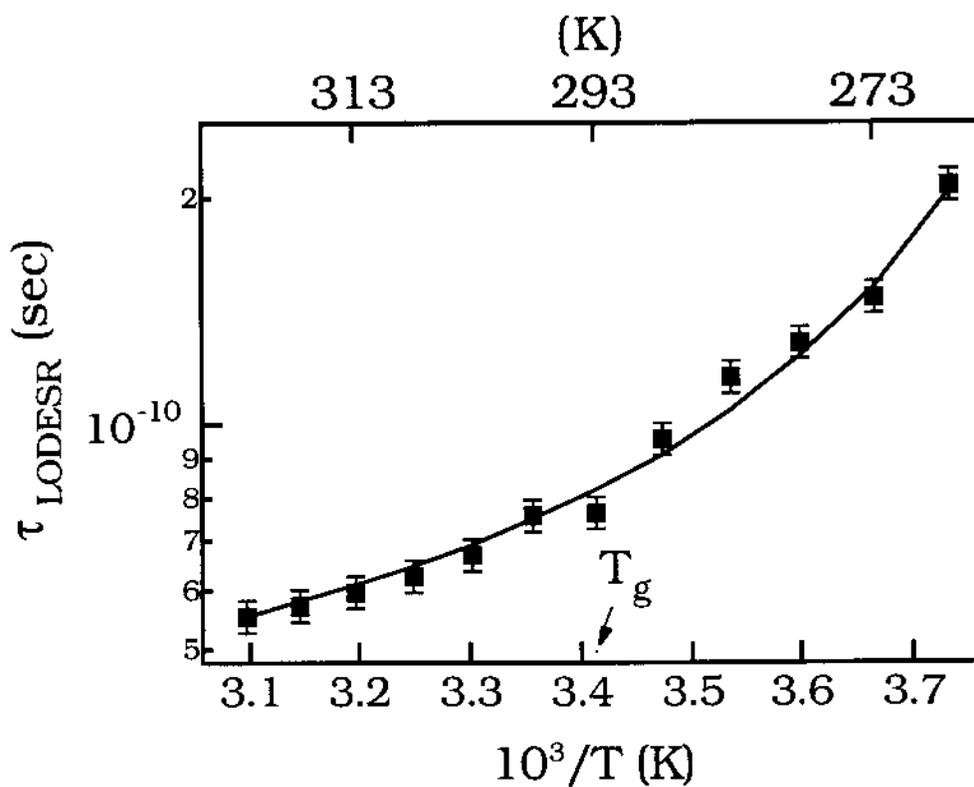


Figura 19 Grafico alla Arrhenius dei tempi di correlazione rotazionale di spinning per la spettroscopia LODESR nella zona di basse temperature. La curva sovrapposta è la eq. [1] con $B = 60 \text{ K}$ e $T_0 = 238 \text{ K}$.

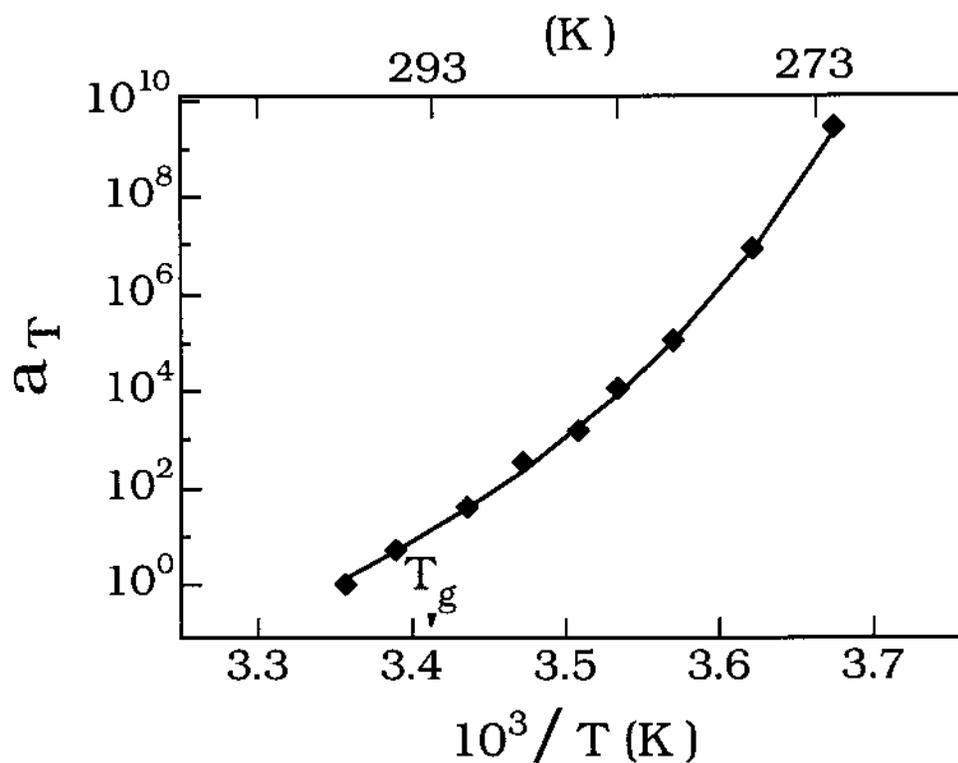


Figura 20 Grafico alla Arrhenius del fattore di shift a_T ottenuto dalla analisi dinamico meccanica. La curva sovrapposta è la eq. [1] con $B = 1270 \text{ K}$ e $T_0 = 243 \text{ K}$.

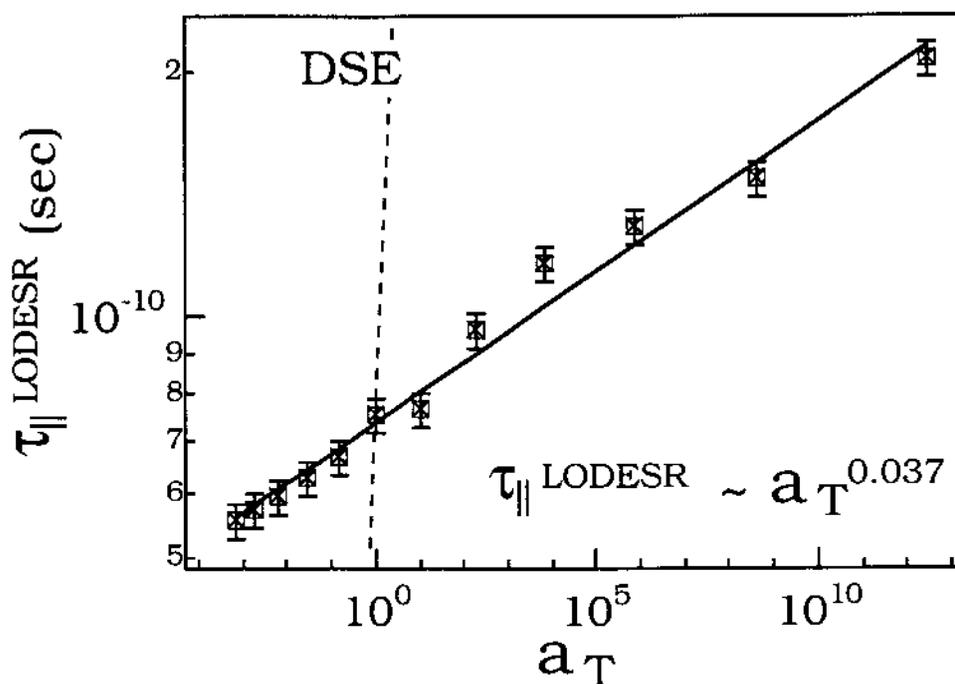


Figura 21 Grafico dei tempi di correlazione di spinning della spettroscopia *LODES* in funzione del *fattore di shift* nella zona di basse temperature. Curva a tratto continuo: best fit assumendo la relazione a potenza : $\tau_{||}^{LODES} \sim a_T^\xi$, $\xi = 0.037$ Curva a tratteggio: previsioni della *DSE*.

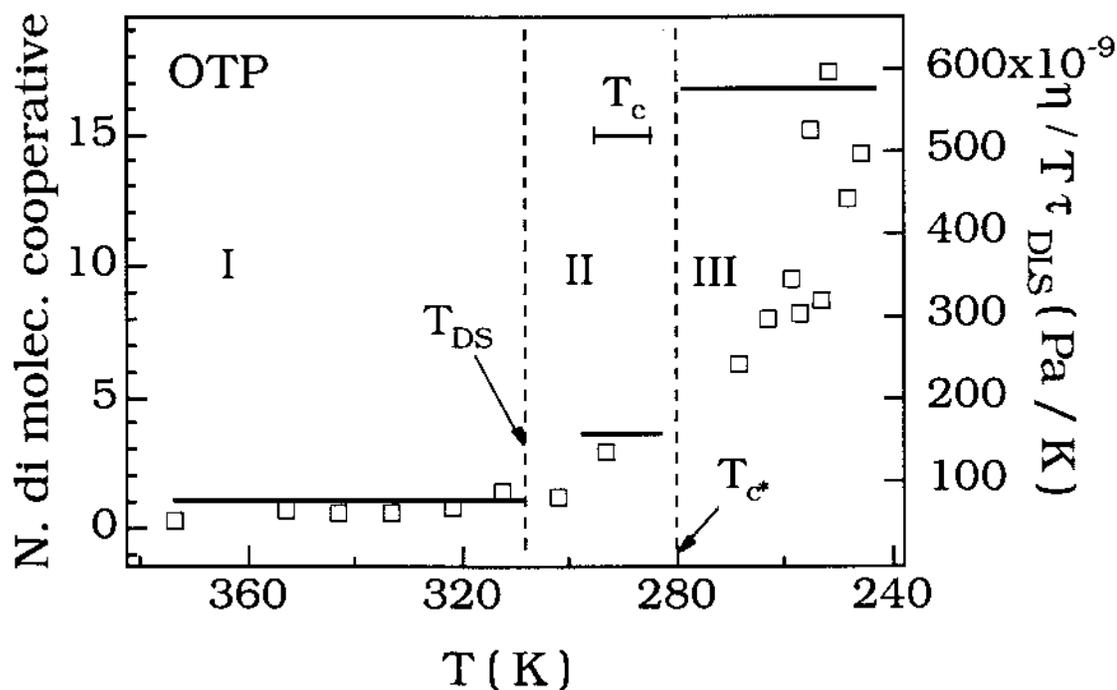


Figura 22 Asse verticale sinistro (—). Numero di molecole cooperative per l'*ortoterfenile*, valutate secondo le ipotesi descritte nel testo. Asse verticale destro (□). Grafico della quantità proporzionale alla dimensione delle regioni cooperative nell'*OTP*. Rif: (23 b).

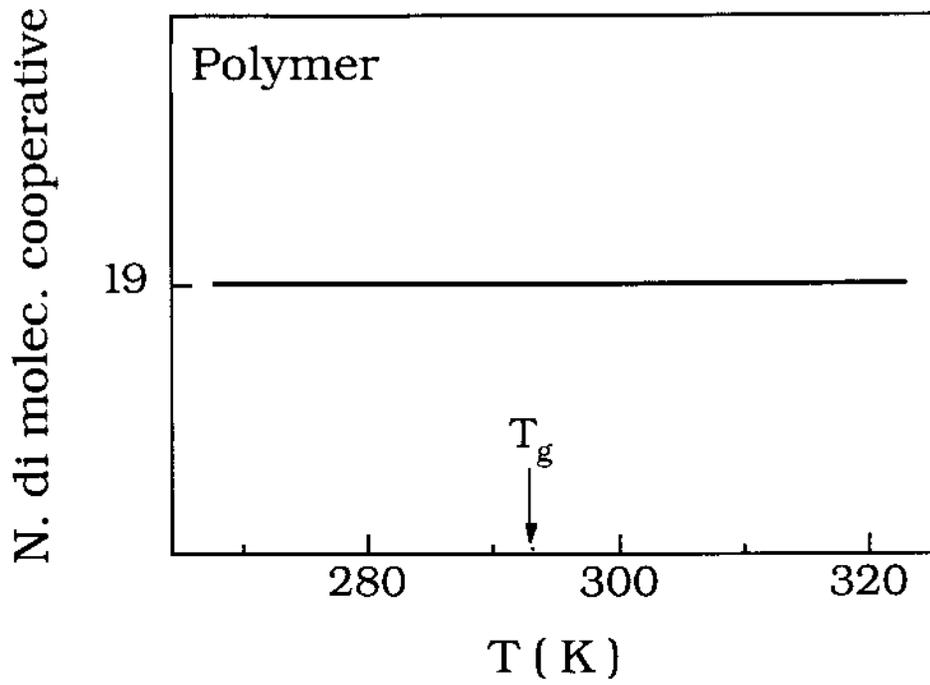


Figura 23 Numero di unità monomeriche cooperative nel polimero PA valutate secondo le ipotesi descritte nel testo.

T_m	T_A	T_C	T_g	T_O
330	326	290	244	192

Tabella 1 Temperature caratteristiche dell'ortoterfenile. T_m temperatura di fusione, T_A temperatura caratteristica da rif. 28, T_C temperatura critica della *mode coupling theory*, T_g temperatura di transizione vetrosa calorimetrica, T_O temperatura di Vogel.

T_i	T_m	T_g	T_O	\overline{MW}
368	353	293	238	15000

Tabella 2 Temperature caratteristiche del PA e suo peso molecolare medio \overline{MW} (che corrisponde a circa 40 monomeri). T_i temperatura di isotropizzazione, T_m temperatura di fusione, T_g temperatura di transizione vetrosa calorimetrica, T_O temperatura di Vogel.

Bibliografia

- (1) C.A. Angell, P.H. Poole e S. Shao, *Il Nuovo Cimento* **16** 993 (1994) e riferimenti ivi citati
- (2) W. Klement, R.H. Willens e P. Duwez, *Nature* **187** 869 (1960)
- (3) B.C. Giessen e C.N. Wagner, *Liquid Metals. Chemistry and Physics*, S.Z. Beer ed., Dekker, New York (1972); H.J. Güntherodt e H. Beck eds., *Glassy Metals I. Topics in Applied Physics*, vol **46**, Springer, Berlin (1981); F.E. Luborsky ed., *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London (1983)
- (4) W.D. Kristensen, *J. Non-Cryst. Solids* **21** 303 (1976); A. Rahaman, M.J. Mandell e J.P. McTague, *J. Chem. Phys.* **64** 1564 (1976); J.H.R. Clarke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **II75** 1371 (1979); F.F. Abraham, *J. Chem Phys.* **72** 139 (1980); M. Kimura e F. Yonezawa, *Topological Disorder in Condensed Matter. Springer Series in Solid-State Sciences*, vol **46**, F. Yonezawa e T. Ninomiya eds., Springer, Berlin (1983); J.R. Fox e H.C. Andersen, *J. Phys. Chem.* **88** 4019 (1984)
- (5) Per reviews della fenomenologia: a) S. Brawer, *Relaxation in Viscous Liquids and Glasses*, Am. Ceram. Soc, New York (1983); b) R. Parthasarathy, K.J. Rao e C.N.R. Rao, *Chem. Soc. Rev.* **12** 361 (1984)
- (6) J. Jackle, *Phyl. Mag.* **B14** 533 (1981); R.G. Palmer, *Adv. Phys.* **31** 669 (1982)
- (7) C.A. Angell, *Relaxation in Complex Systems*, K. Ngai e G.B. Wright eds., National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA (1985)
- (8) H. Vogel, *J. Phys.* **Z22** 645 (1921); G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 339 (1925); G. Tamman e W.Z. Hesse, *Anorg. Allgem. Chem.* **156** 245 (1926)
- (9) J.C. Maxwell, *Collected Works*, vol 2, Cambridge, Cambridge (1980)
- (10) a) F. Alvarez, A. Allegria e J. Colmenero, *Phys. Rev. B* **47** 125 (1993); b) C.P. Lindsey e G.D. Patterson, *J. Chem. Phys.* **73** 3348 (1980)
- (11) R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell e D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99** 4201 (1993)
- (12) J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1980)
- (13) Per reviews: W.A. Phyllips ed., *Amorphous Solids. Low Temperature Properties*, Springer, Berlin (1980); W. vonLš hneysen, *Phys. Rep.* **79** 163 (1981)
- (14) J.H. Gibbs e E.A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28** 373 (1958); **28** 807 (1958); G. Adam e J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43** 139 (1965)
- (15) W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43** 219 (1948)
- (16) M.H. Cohen e D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31** 1164 (1959); M.H. Cohen e G.S. Grest, *Phys. Rev. B* **20** 1077 (1979); **24** 4901 (1981); **26** 2664 (1982)
- (17) A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22** 1471 (1951)
- (18) A. Bengtzelius, W. Götze e A. Sjölander, *J. Phys.* **C17** 5917 (1984); G.H. Fredrickson e H.C. Handersen, *Phys. Rev. Lett.* **53** 1244 (1984); E. Leutheusser, *Phys. Rev. A* **29** 2765 (1984); S.P. Das, G.F. Mazenko, S. Ramaswamy e J.J. Toner, *Phys. Rev. Lett.* **54** 118 (1985)
- (19) Per una review completa della MCT: W. Gš tze e L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55** 241 (1992)
- (20) Vedi per esempio: I.M. Hodge, *Science* **267** 1945 (1995)
- (21) K.L. Ngai, R.W. Rendell e D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **94** 3018 (1991)
- (22) E. Donth, *J. Non-Cryst. Solids* **53** 325 (1982); **131-3** 214 (1991)
- (23) a) E.W. Fischer, *Physica A* **201** 183 (1994); b) E.W. Fischer, E. Donth e W. Steffen, *Phys. Rev.*

Lett. **68** 2344 (1992)

- (24) F.H. Stillinger e T.A. Weber, Ann. NY Am. Soc. **484** 1 (1986); F.H. Stillinger, J. Chem. Phys. **89** 6461 (1988); T.R. Kirkpatrick, D. Thirumalai e P.G. Wolynes, Phys. Rev. A **40** 1045 (1989); F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu e G. Fleischer, Z. Phys. **B88** 195 (1992); R. Kind, O. Liechti, N. Korner, J. Donlinsek e R. Blink, Phys. Rev. **B45** 7697 (1992)
- (25) a) J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Dover, New York (1946); b) J.P. Boon e S. Yip, *Molecular Hydrodynamics*, Dover, New York (1991); c) P.A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Oxford, Oxford (1994)
- (26) a) H.J. Parkhurst Jr. e J. Jonas, J. Chem. Phys. **63** 2705 (1975); b) D. Ben-Amotz e J.M. Drake, J. Chem. Phys. **89** 1019 (1988)
- (27) a) F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu e G. Fleischer, Z. Phys. **B88** 195 (1992); b) M.T. Cicerone, F.R. Blackburn e M.D. Ediger, J. Chem. Phys. **102** 471 (1995)
- (28) a) L.T. Muus e P.W. Atkins eds., *Electron Spin Resonance in Liquids*, Plenum, New York (1972); b) L.J. Berliner ed., *Spin Labeling, Theory and Applications*, Academic, New York (1976); c) M.W. Evans, P. Grigolini, G.P. Parravicini eds., *Memory Function Approaches to Stochastic Problems in Condensed Matter*, Wiley, New York (1985)
- (29) L. Andreozzi, F. Cianflone, C. Donati e D. Leporini, inviato
- (30) a) L. Dale Favro, *Fluctuation Phenomena in Solids*, R.E. Burgess ed., Academic, New York (1965); b) E.N. Ivanov, Sov. Phys. JETP, **18** 1041 (1964)
- (31) M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi S. Santucci e C. Umeton, J. Chem. Phys. **88** 607 (1988)
- (32) a) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano e D. Leporini, Phys. Rev. A **46** 6222 (1992); **47** 2111(E) (1993); b) D. Leporini, Phys. Rev. A **49** 992 (1994)
- (33) P. Bucci, M. Martinelli e S. Santucci, J. Chem. Phys. **53** 4524 (1970); F. Chiarini, M. Martinelli, L. Pardi e S. Santucci, Phys. Rev. B **16** 847 (1975); A. Colligiani, M. Giordano, D. Leporini, M. Lucchesi, M. Martinelli, L. Pardi e S. Santucci, Appl. Magn. Res. **3** 107 (1992)
- (34) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano e D. Leporini, Phys. Rev. E **49** 3488 (1994)
- (35) a) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano e D. Leporini, *Structure and Transport Properties in Organized Polymeric Materials*, M. Giordano, D. Leporini e E. Chiellini eds., World Scientific, New York, in preparazione; b) L. Andreozzi, M. Giordano e D. Leporini, *Structure and Transport Properties in Organized Polymeric Materials*, M. Giordano, D. Leporini e E. Chiellini eds., World Scientific, New York, in preparazione
- (36) a) A. Bondi, J. Chem. Phys. **68** 441 (1964); b) J.S. Hwang, R.P. Mason, L. Hwang e J. Freed, J. Phys. Chem. **79** 489 (1975)
- (37) L.J. Lewis e G. Wahnström, J. Non-Cryst. Solids, **172-174** 69 (1994); L.J. Lewis e G. Wahnström, Phys. Rev. E **50** 3865 (1994)
- (38) M.S. Beevers, J. Crossley, D.C. Carrington e G. Williams, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **73** 458 (1977)
- (39) J. Fan, R.F. Marzke, E. Sanchez e C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids **172-174** 1178 (1994)
- (40) M. Cukiermann, J.W. Lane e D.R. Uhlmann, J. Chem. Phys. **59** 3639 (1973)
- (41) M. Hu e R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **60** 4325 (1974); D. Kivelson, *Rotational Dynamics of Small and Macromolecules*, Th. Dorfmueller e R. Pecora eds., Springer, Berlin (1987)

- (42) E. Rössler, Phys. Rev. Lett. **65** 1595 (1990)
- (43) L. Andreozzi, M. Giordano e D. Leporini, in preparazione
- (44) Th. Dries, F. Fujara, M. Kiebel, E. Rössler e H. Sillescu, J. Chem. Phys. **88** 2139 (1988)
- (45) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli e L. Pardi, Phys. Lett. A **160** 309 (1991)
- (46) A.S. Angeloni, D. Caretti, M. Laus, E. Chiellini e G. Galli, J. Polym. Sci. **29** 1865 (1991)
- (47) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, M. Paci e A.S. Angeloni, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **212**, 107 (1992)
- (48) L. Andreozzi, M. Giordano e D. Leporini, Il Nuovo Cimento D **16** 783 (1994)
- (49) L. Andreozzi, M. Giordano e D. Leporini, J. Phys.: Cond. Matter **6** A323 (1994)
- (50) a) M. Laus, E. Chiellini, L. Andreozzi, D. Ferri e D. Leporini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **266** 179 (1995); b) L. Andreozzi, E. Chiellini, M. Giordano e D. Leporini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **266** 73 (1995);