

COMPITI E SUDDIVISIONE FONDI TRA LE UNITÀ DI RICERCA
prot. 2005023141

Coordinatore Scientifico	Dino LEPORINI
Ateneo	Università degli Studi di PISA
Titolo della Ricerca	Invecchiamento, fluttuazioni e funzioni di risposta in sistemi vetrosi fuori-equilibrio
Finanziamento assegnato	Euro 131.000
Durata	24 Mesi

Obiettivo della Ricerca

Il progetto intende migliorare la comprensione degli stati di non equilibrio in sistemi a dinamica lenta (SSD) come polimeri, vetri colloidali e altri vetri strutturali. Siamo interessati a stati di non equilibrio stazionari e non stazionari dove le proprietà del sistema mostrano invarianza per traslazione temporale o invecchiano (age), rispettivamente.

L'obiettivo del presente progetto è di selezionare un insieme di sistemi fisici di interesse corrente come i vetri e i polimeri studiando sperimentalmente, teoricamente e numericamente i loro stati di non equilibrio e interpretando i risultati nell'ambito della meccanica statistica e della termodinamica di non equilibrio. Intendiamo:

(i) Progettare ed eseguire nuovi esperimenti con campioni posti in differenti stati di non equilibrio. Le Unità di Ricerca saranno chiamate ad investigare parte dei sistemi in modo congiunto. Per accedere a stati di non equilibrio useremo protocolli standard come i raffreddamenti veloci, come pure procedure innovative ultrarapide basate sull'applicazione di campi esterni. Particolare attenzione verrà dedicata agli stati stazionari di fuori equilibrio ottenuti utilizzando campi dipendenti dal tempo. Per essere più specifici:

1) Investigheremo la violazione del teorema di fluttuazione-dissipazione (FDT) prendendo in esame differenti osservabili misurate tramite spettroscopia ottica e dielettrica. Cercheremo di caratterizzare la violazione definendo opportune temperature efficaci.

2) Costruiremo il più semplice termometro, un sistema a due livelli, tramite potenziali ottici al fine di misurare la temperatura efficace di sistemi fuori equilibrio.

3) Condurremo esperimenti di intrappolamento ottico per verificare le predizioni del teorema di fluttuazione (FT), recente estensione di FDT ai regimi non-lineari in condizioni di equilibrio. Prenderemo anche in esame estensioni recenti di FT agli stati di non-equilibrio in grado di fornire ulteriori informazioni sulla loro temperatura efficace.

4) Utilizzeremo, oltre sistemi vetrosi ben noti come polimeri e liquidi sottoraffreddati, anche materiali innovativi come i fluidi elettroreologici, dove una transizione liquido-solido avviene entro pochi millisecondi dall'applicazione di campi elettrici opportuni. Questa transizione a stati di fuori equilibrio è di molti ordini di grandezza più rapida di quelle usuali, come i raffreddamenti veloci, permettendo lo studio della dinamica di aging su scale temporali brevissime.

(ii) Eseguiremo simulazioni numeriche e studi teorici di opportuni modelli di aging e di materiali disordinati sotto pilotaggio esterno per integrare e stimolare gli studi sperimentali verificando la validità dei teoremi FDT e FT generalizzati negli stati di fuori equilibrio.

L'interesse nella descrizione degli stati di fuori equilibrio tramite quantità termodinamiche familiari è duplice:

1) da un punto di vista fondamentale, in contrasto con i sistemi in equilibrio, la comprensione degli stati di non equilibrio è ancora primitiva. La possibilità di utilizzare strumenti concettuali intuitivi è quindi auspicata. Grandi sforzi sono stati concentrati nel passato nello studio degli stati di non-equilibrio dipendenti dal tempo (aging) dove il parametro di controllo è il tempo di attesa dopo la preparazione iniziale. In anni più recenti è sorto un crescente interesse verso gli stati di non-equilibrio stazionari dove i parametri di controllo sono fissati dalle caratteristiche del campo di pilotaggio (frequenza, ampiezza, \dot{O}) e l'invarianza per traslazione temporale (TTI) assicura condizioni sperimentali migliori che nei sistemi in regime non-stazionario di aging i quali cambiano le proprie proprietà in modo continuo.

2) Dal punto di vista applicativo, la caratterizzazione di materiali intelligenti che si adattano o rispondono a stimoli esterni in modo controllato è di interesse enorme in molte applicazioni industriali. Da questo punto di vista, la proposta si interesserebbe di questioni con potenziali conseguenze per, ad es. l'industria automobilistica e la robotica (frizioni, freni, controlli sismici, stimolatori di muscoli umani), nanotecnologia (limiti alla miniaturizzazione) e la biologia (protein folding).

Innovazione rispetto allo stato dell'arte nel campo

Il progetto intende migliorare la comprensione degli stati di non equilibrio (SNEq) in sistemi a dinamica lenta (SSD) come polimeri, vetri colloidali e altri vetri strutturali. Siamo interessati a SNEq stazionari (S-SNEq) e non stazionari (NS-SNEq) dove le proprietà del sistema mostrano invarianza per traslazione temporale o invecchiano (age), rispettivamente.

Il progetto coinvolge tre Unità di Ricerca (UdR): Firenze (FI), Pisa (PI) e Roma (RS). Le tecniche sperimentali (raggi X inelastici, scattering di luce e di neutroni, effetto Kerr ottico, spettroscopia di Transient grating, rilassamento dielettrico) e numeriche più innovative sono state utilizzate da partecipanti al presente progetto per studiare la fisica dei sistemi vetrosi. In questo progetto proponiamo di estendere il know-how sviluppato negli ultimi anni puntando i nostri sforzi verso la fisica degli SNEq nei sistemi vetrosi. La lunga tradizione di cooperazione scientifica fra membri delle diverse UdR assicura uno scambio ampio dei risultati e un mutuo arricchimento tra risultati sperimentali e numerici.

Discutiamo le idee portanti del progetto. Intendiamo caratterizzare sperimentalmente, numericamente e teoricamente i sistemi SSD posti in SNEq da perturbazioni a gradino

(NS- SNEq) o continue (S- SNEq) all'interno del quadro concettuale della meccanica statistica di non equilibrio e della termodinamica. Nonostante molti sforzi in questa direzione, esiste solo una comprensione limitata dei principi di base degli SNEq. In condizioni di equilibrio e in regime di risposta lineare un modo attraente per introdurre la temperatura e' dato dal teorema di fluttuazione-dissipazione (FDT), ad esempio il teorema di Nyquist per la tensione di rumore, le formule di Green-Kubo per I coefficienti di trasporto e la legge di Stokes-Einstein del moto browniano. Per un sistema in equilibrio con un bagno termico FDT quantifica la relazione tra l'energia assorbita dal bagno, quella dissipata in esso e la temperatura del bagno. Un modo elementare di considerare il teorema FDT e' fornito dal principio di Onsager che afferma che la regressione delle fluttuazioni, misurata dalla funzione di correlazione delle fluttuazioni di un osservabile X , segue la legge macroscopica di rilassamento, espressa dalla risposta lineare di X. E' ormai chiaro che FDT fornisce una promettente definizione della temperatura effettiva di un sistema fuori equilibrio misurando le fluttuazioni e il rilassamento di un'osservabile di un "termometro" in buon contatto con il bagno.

Ci sono due modi in cui le relazioni FDT sono state implementate con successi significativi. Un modo usa la risposta statica lineare che collega le fluttuazioni a tempi uguali alla risposta a tempo infinito (FDT statico). Il secondo modo, ritenuto piu' fondamentale, misura la funzione di autocorrelazione di una qualche osservabile C(t) e la collega alla risposta chi(t) in funzione del tempo (FDT dinamico). L' FDT dinamico offre un modo diretto di interpretare i dati di fluttuazione-dissipazione. In condizioni di equilibrio il plot parametrico chi(t) vs C(t) ha pendenza coincidente con l'inverso della temperatura del bagno T. Nei sistemi fuori-equilibrio sono noti diversi scenari per la violazione della FDT: in presenza di due scale temporali ben separate, per es. vetri strutturali, si osservano due regimi con pendenze diverse. A tempi brevi la pendenza e' uguale a -1/T. A tempi lunghi si osserva un cambio di regime netto ad una pendenza -1/T_eff (T_eff > T). Oltre a FDT la presente proposta considerera' anche la recente derivazione del teorema di fluttuazione (FT). FT puo' essere esteso oltre il caso di equilibrio per mettere in evidenza temperature efficaci e rinforzare il loro significato statistico.

Siamo interessati a due categorie di sistemi :

1) I sistemi vetrosi in regime di aging, ovvero preparati in SNEq e che evolvono lentamente verso l'equilibrio anche su scale temporali lunghissime.

2) Sistemi che sono guidati in uno stato SNEq stazionario da campi esterni (cioe' S-SNEq).

Nei sistemi vetrosi il tempo necessario per equilibrare il campione cade oltre le scale temporali sperimentali. Le proprieta' del sistema variano nel tempo e dipendono dal waiting time t_w trascorso dopo la preparazione iniziale (cioe' sono stati NS- SNEq). Siamo interessati a sistemi vetrosi ben noti come i liquidi sottoraffreddati e i polimeri dove SNEq sono preparati tramite rapidi raffreddamenti iniziali. Attenzione verra' prestata anche ai cosiddetti "smart fluids" come i liquidi elettrologici (ER) dove una transizione liquido-solido avviene entro pochi millisecondi dall'applicazione di un campo elettrico. Questa transizione ad uno SNEq e' molto piu' veloce delle procedure usuali di diversi ordini di grandezza, permettendo quindi studi della dinamica di aging a tempi molto piu' brevi. I sistemi ER saranno posti in SNEq stazionari (S- SNEq) utilizzando campi elettrici oscillanti. Si precisa che le UdR studieranno tutte i medesimi sistemi ER. Utilizzeremo come sistemi ER soluzioni polimeriche in solventi isolanti, per esempio cristalli liquidi liotropici. In questi sistemi l'effetto elettroreologico si manifesta per campi superiori a pochi kV/cm. Usi applicativi dell'effetto ER sono noti (frizioni, freni, sistemi antisismici). Il progetto investighera' tramite nuovi esperimenti e accurati studi numerici e teorici la violazione di FDT in SNEq per comprendere se quest'ultima puo' essere espressa tramite un'opportuna temperatura efficace T_eff. Questo implichera' misure congiunte della funzione di risposta lineare e della funzione di correlazione in ampi intervalli di tempo e frequenza. Il progetto sara' inoltre interessato alla verifica sperimentale di FT.

Intendiamo:

(i) Progettare ed eseguire nuovi esperimenti con campioni in differenti stati di non equilibrio, vedere Programmi di Ricerca (PdR) di FI, PI, RS. Le UdR saranno chiamate ad investigare parte dei sistemi in modo congiunto. Useremo protocolli standard come i raffreddamenti veloci, come pure nuove procedure basate sull'applicazione di campi esterni in particolare dipendenti dal tempo. Per essere piu' specifici:

1) Investigheremo la violazione di FDT. Gli esperimenti selezioneranno una varieta' di osservabili misurate tramite spettroscopia ottica (vedere PdR di FI) e dielettrica (vedere PdR di PI).

2) Costruiremo il piu' semplice termometro, un sistema a due livelli, tramite potenziali ottici al fine di misurare la temperatura efficace di sistemi fuori equilibrio (vedere PdR di RS).

3) Condurremo esperimenti di intrappolamento ottico per verificare recenti estensioni del FT agli stati di non equilibrio in grado di fornire ulteriori informazioni sulla loro temperatura efficace (vedere PdR di RS).

4) Indagheremo gli aspetti strutturali della transizione liquido-solido dei fluidi ER tramite scattering a raggi X (vedere PdR di FI) e spettroscopia Raman polarizzata (vedere PdR di PI).

(ii) Eseguiremo simulazioni numeriche e studi teorici di opportuni modelli di aging e di materiali disordinati sotto pilotaggio esterno per integrare e stimolare gli studi sperimentali e, inoltre, per caratterizzare gli stati di fuori equilibrio tramite i teoremi FDT e FT generalizzati (vedere PdR di PI, RS).

Punti qualificanti ulteriori del nostro progetto sono:

a) l'implementazione di tecniche sperimentali innovative come ad esempio quelle di micro- e nano-manipolazione che fanno uso di pinzette ottiche,

b) le attivita' fortemente integrate ma non sovrapposte delle UdR.

c) La presa in esame di differenti sistemi disordinati (compresi i materiali ER ad alto impatto applicativo) con la ben definite strategia da parte delle UdR di studiare parte dei sistemi in modo congiunto.

Criteri di verificabilità

Criteri suggeriti per la verifica dei risultati raggiunti: Il presente programma riguarda sostanzialmente la ricerca di base; cio' implica che il giudizio finale sui risultati ottenuti non potra' prescindere da una valutazione della quantita' e soprattutto qualita' dei lavori scientifici prodotti. Benche' una valutazione obiettiva della qualita' scientifica non sia banale, l'uso di fattori piu' imparziali come il fattore di impatto delle riviste, o il numero delle citazioni ottenute dai lavori pubblicati dai partecipanti al programma, puo' costituire una buona base per giudicare il valore dei risultati raggiunti. E' da considerare, comunque, che i lavori pubblicati appaiono con un ritardo dell'ordine di mesi dall'invio alle riviste, e che l'invio stesso potra' probabilmente avvenire anche dopo la conclusione del presente progetto. Questa situazione andra' tenuta presente in sede di valutazione finale. Alcune parti del programma si pongono obiettivi facilmente valutabili; in particolare, l'installazione delle apparecchiature e il raggiungimento delle

prestazioni dichiarate saranno facilmente riscontrabili e valutabili.

Elenco delle Unità di Ricerca

Sede dell'Unità	Università degli Studi di PISA
Responsabile Scientifico	Dino LEPORINI
Finanziamento assegnato	Euro 36.156

Compito dell'Unità

L'unità di ricerca studierà stati di fuori equilibrio stazionari e non stazionari in sistemi vetrosi, polimeri e fluidi elettroreologici (ER). Verranno condotti studi integrati tramite:

- 1) spettroscopia dielettrica (DIEL),
- 2) spettroscopia laser (Raman, RAM),
- 3) simulazioni numeriche (algoritmi di dinamica molecolare, MD).

I fluidi ER studiati saranno gli stessi considerati dalle Unità di Ricerca di RS e Fi. Lo scopo del progetto sarà di evidenziare le violazioni del Teorema di Fluttuazione e Dissipazione (FDT) in stati non stazionari di fuori equilibrio generati tramite rapide variazioni di temperatura (DIEL,MD) e in stati stazionari di fuori equilibrio (DIEL,MD). Tramite la spettroscopia laser caratterizzeremo il grado di ordine orientazionale (RAM) in fluidi ER in seguito alla applicazione di campi elettrici.

Spettroscopia dielettrica: La ricerca si baserà su misure di fluttuazioni spontanee della polarizzazione e di risposta dielettrica in sistemi guidati in stati non stazionari di non equilibrio tramite la rapida variazione di parametri esterni, come temperatura e campo elettrico. Saranno anche studiati sistemi condotti in stati stazionari di non equilibrio tramite l'applicazione di campi oscillanti (fluidi ER). Investigheremo le violazioni del FDT e la possibilità di caratterizzare gli stati di non equilibrio con una temperatura effettiva T_{eff} , definita tramite la generalizzazione del FDT.

Obiettivi della ricerca: Si studieranno stati di non equilibrio in vetri strutturali e fluidi ER.

(a) *Vetri strutturali:* studio della dipendenza della T_{eff} dalla velocità di raffreddamento usata per generare lo stato di fuori equilibrio; determinazione dell'evoluzione della T_{eff} verso la temperatura del bagno termico al variare del tempo di attesa (t_w); individuazione dei diversi valori di T_{eff} , se esistono, in relazione alle diverse scale temporali della dinamica di rilassamento.

(b) *Fluidi ER.* Studio degli stati di non equilibrio non stazionari generati dall'applicazione di un campo elettrico statico; determinazione della T_{eff} e confronto con i risultati dell'indagine sui vetri strutturali; studio degli stati stazionari di non equilibrio generati da un campo elettrico forzante sinusoidale.

Simulazioni numeriche: E' previsto lo studio della dinamica di non-equilibrio di polimeri e sistemi ER per mezzo di adeguati modelli atomistici o ad atomi uniti e tramite algoritmi di Dinamica Molecolare (MD). Saranno considerati stati di non equilibrio stazionari e non stazionari. Nel primo anno saranno studiati polimeri in stati di ageing. Il secondo anno sarà invece principalmente dedicato agli stati di non-equilibrio stazionario dei fluidi ER con particolare riferimento a quelli studiati in modo congiunto dalle Unità di Ricerca di PI, FI e RS.

Obiettivi della ricerca: L'obiettivo del programma di ricerca sarà lo studio della violazione del FDT in stati di non equilibrio sia stazionari sia non stazionari. Stati di ageing saranno creati da salti di temperatura o dall'applicazione di gradienti di campi esterni. Stati stazionari di non equilibrio saranno creati con un campo esterno oscillante. In particolare verrà investigato il ruolo della connettività dei polimeri nel collegare i gradi di libertà veloci e quelli lenti.

Spettroscopia laser: Saranno utilizzate tecniche di spettroscopia Raman polarizzata (RAM). Obiettivi della ricerca: gli spettri Raman polarizzati saranno misurati per studiare il grado di ordine in fluidi ER in seguito all'applicazione di un campo elettrico.

Sede dell'Unità	Università degli Studi di ROMA "La Sapienza"
Responsabile Scientifico	Giancarlo RUOCCO
Finanziamento assegnato	Euro 51.352

Compito dell'Unità

Esperimenti su trappole ottiche. Progettazione e realizzazione di pinzette ottiche olografiche (HOT) per costruire un "landscape" ottico dove studiare la dinamica Browniana di micro-particelle immerse in un solvente fuori equilibrio.

Possibili solventi fuori equilibrio sono: vetri colloidali che invecchiano (laponite), e fluidi elettroreologici (gli stessi studiati dalle unità di ricerca di Pisa e Firenze).

Obiettivi della ricerca.

Misure di temperatura effettiva; studio del teorema di fluttuazione (FT).

La possibilità di creare geometrie di trappole complesse e dinamicamente riconfigurabili apre la strada ad un enorme numero di

protocolli sperimentali. Qualche esempio è discusso nel seguito.

a) Il più semplice termometro concepibile in meccanica statistica consiste in un sistema a due livelli. La distribuzione di popolazione dei livelli energetici fornisce la temperatura del bagno nota la separazione in energia degli stati. Per un sistema all'equilibrio si ottiene la stessa temperatura indipendentemente dalla scala temporale della dinamica. In un solvente fuori equilibrio esistono due o più temperature e governano le fluttuazioni sulle diverse scale temporali. Un modulatore spaziale di luce può essere usato per costruire un potenziale ottico a doppia buca con una fissata separazione di energia e una altezza della barriera di energia variabile, in modo da cambiare la scala temporale caratteristica della dinamica attivata. Tale sistema è in grado di misurare la temperatura effettiva nelle diverse scale temporali.

b) La riconfigurazione dinamica delle HOT è molto utile per studiare la versione transiente del Teorema di Fluttuazione (TF) che descrive la dinamica di rilassamento verso l'equilibrio.

c) Una particella catturata in una trappola ottica, il cui centro oscilla ad una data frequenza, dissipa in media nel bagno il lavoro effettuato dal campo esterno. Analizzando la distribuzione di probabilità del lavoro effettuato in un intervallo temporale stabilito, si può studiare la generalizzazione del FT agli stati di non equilibrio, e misurare T_{eff} .

Simulazioni numeriche:

L'attività sperimentale sarà supportata da ricerche numeriche/teoriche con lo scopo di chiarire il ruolo della T_{eff} nei processi di rilassamento che governano l'evoluzione di un sistema fuori equilibrio verso lo stato di equilibrio. La tecnica numerica si basa sullo studio della distribuzione di probabilità di una osservabile macroscopica a diversi tempi durante il rilassamento, in presenza di una perturbazione esterna. La attività teorica/numerica contribuirà all'interpretazione degli esperimenti attraverso lo studio della dinamica di fuori equilibrio in sistemi Browniani nell'ambito dello schema concettuale fornito dal teorema di fluttuazione.

Sede dell'Unità	Università degli Studi di FIRENZE
Responsabile Scientifico	Renato TORRE
Finanziamento assegnato	Euro 43.492

Compito dell'Unità

L'Unità di Ricerca studierà stati di fuori equilibrio non stazionari (ageing) di fluidi elettroreologici (ER) attraverso:

1) Spettroscopia laser,

2) Scattering di raggi x.

I fluidi ER sono gli stessi studiati dalle Unità di Roma e Pisa. L'indagine attraverso spettroscopia laser avrà lo scopo di evidenziare la violazione del teorema di fluttuazione e dissipazione (FDT). La osservabile di interesse sarà la densità.

La tecnica SAXS-x-ray scattering sarà usata per monitorare i cambiamenti strutturali nei fluidi ER. Dato che tutte le Unità di ricerca useranno gli stessi fluidi ER, usufruiranno dei risultati dell'analisi strutturale.

Spettroscopia Laser: Il maggiore obiettivo sarà lo sviluppo di nuovi esperimenti basati su spettroscopie ottiche risolte nel tempo, per studiare il FDT nei fluidi ER durante l'ageing. L'osservabile di interesse è la densità. Per ricavare il valore di T_{eff} dal FDT generalizzato, saranno misurate e confrontate la funzione di risposta e di correlazione del sistema. La funzione di risposta sarà misurata tramite esperimenti di transient grating (TG) e tecniche basate sull'effetto Kerr ottico (OKE). La funzione di autocorrelazione della densità sarà misurata dalla nuova tecnica di spettroscopia a scattering multiplo "Diffusive Wave Spectroscopy" (DWS). L'esperimento di TG può investigare un'ampia finestra temporale (circa 6 ordini di grandezza dal nano al millisecondo) in cui si sviluppano diversi processi fisici (propagazione di onde acustiche, rilassamento strutturale e diffusione termica). L'esperimento OKE copre un'ampia finestra temporale (da 100 femto a 1 nanosecondo) acquisendo misure in tempi brevi e misurando diverse osservabili fisiche (processi diffusivi e vibrazionali/librazionali). La tecnica DWS è un nuovo esperimento di light scattering dinamico per misurare la fotocorrelazione in sistemi che presentano scattering multiplo e dinamica di invecchiamento. Questi sono fenomeni tipici in liquidi complessi come i fluidi ER, dove avvengono fenomeni di riorganizzazione su larga scala. A questo proposito studi DWS su fluidi ER sono riportati.

Obiettivi della ricerca:

Gli esperimenti TG e OKE sono entrambi già attivi nella Unità di Ricerca. Saranno migliorati attraverso un nuovo sistema di acquisizione per permettere acquisizioni in tempi più rapidi. L'esperimento DWS che impiega un rivelatore di luce a CCD sarà progettato e sviluppato per paragonare la funzione di correlazione densità-densità con la funzione di risposta fornita dalle tecniche TG e OKE.

Scattering di raggi X: Caratterizzazione delle microstrutture nei fluidi ER. La tecnica SAXS è particolarmente adatta per questo scopo.

Opportune simulazioni Montecarlo e di dinamica molecolare supporteranno l'analisi dei dati sperimentali.