

**Università degli studi di Catania**  
**PROGRAMMA DI**  
**CHIMICA FISICA DEI MATERIALI II**

Corso di laurea Magistrale in “Chimica dei Materiali”  
(Prof. G.Marletta - AA 2012/2013)

**I Parte – Proprietà meccaniche di solidi molecolari**

1. **Processi elastici, viscosi e viscoelastici in sistemi “soft”: generalità** –Relazioni fra forze, energie e scale di tempo - Processi in sistemi condensati molecolari – Risposta meccanica di sistemi molecolari ideali: solidi hookeani, liquidi newtoniani – Definizione e caratteristiche di sistemi viscoelastici - Risposta meccanica di sistemi reali: risposta viscoelastica, tempo “sperimentale” e tempi di rilassamento – Sistemi “shear thinning” e sistemi “shear thickening” – Modelli molecolari di risposta meccanica: calcolo del modulo di Young – Processi di rilassamento molecolari in sistemi “soft”.
2. **Sistemi vetrosi e transizioni vetrose** – Liquidi semplici: temperatura, tempi di rilassamento e modelli di viscosità - Tempi di rilassamento e viscosità in sistemi vetrosi: legge di Vogel-Fulcher e temperatura di Vogel-Fulcher – Transizioni vetrose: transizioni liquido-cristallo e liquido-vetro – Definizione di temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$  e temperatura di Kautzman – Modelli teorici di transizione vetrosa: modello del volume libero – Modelli di volume libero: Modello di Fox-Flory, Modello di Simha-Boyer, modello di Williams-Landel-Ferry - Modelli cooperativi: Modello di Gibbs-Di Marzio, modello di Adam-Gibbs - Energia di attivazione ed entropia di modi cooperativi.
3. **Aspetti cinetici delle transizioni liquido-solido** – Caratteri generali: Sotto-raffreddamento e solidificazione – Processi di nucleazione omogenea ed eterogenea – Meccanismi di nucleazione omogenea ed eterogenea: raggio critico e barriere di attivazione - Fronte di solidificazione e fluttuazioni termiche.
4. **Proprietà dinamiche di polimeri** – Grandezze viscoelastiche dinamiche nei polimeri: “Creep compliance”,  $J(t)$ , Modulo di rilassamento dello stress,  $G(t)$  – Deformazioni a velocità costante, deformazioni oscillatorie: stress complesso, modulo di rilassamento complesso – Struttura di polimeri e “tangente delta”,  $T_g\delta$  - Viscoelasticità lineare e principio di sovrapposizione di Boltzmann - Dipendenza della viscoelasticità dalla temperatura - Dipendenza del modulo  $G(t)$  e della viscosità  $\eta_0$  dal grado di polimerizzazione - Il concetto di “entanglement” - Moto di catene in fase condensata: modello della “reptation” e meccanismi di rilassamento –
5. **Ordine molecolare nei polimeri: stato cristallino** - Semicristallinità e strutture gerarchiche – Lamelle: formazione e stabilità - Meccanismo di selezione della lunghezza di scala dei cristalli - Energetica di processo e velocità di crescita di un cristallo - velocità di crescita e spessore del cristallo

**II Parte – Elementi di Chimica Fisica dei Polimeri**

- 1) **Leggi di scala** - Proprietà globali: topologia, grado di polimerizzazione - Proprietà locali: conformazioni, struttura chimica dei monomeri - Tempi di moto.

- 2) **Proprietà strutturali di polimeri** - Dimensioni di una catena polimerica – Lunghezza - Dimensioni come  $R_{\text{end-to-end}}$  e  $R_g$  - Vettore end-to-end - Raggio di girazione - Flessibilità di catena - Geometria di catena - Angolo di torsione  $\varphi$  - Conformazione trans e gauche ed energia - Flessibilità statica: massima flessibilità, rigidità locale - Flessibilità dinamica: tempo di persistenza, frequenza di moto - “Random coil” bloccati.
- 3) **Modelli di catene ideali** - Catene “freely jointed” - Modello “random walk” - Distribuzione di  $\mathbf{R}$  – “Rotational Isomerism Model” (R.I.M.) e monomeri di Kuhn - Energia libera di una catena ideale - Energia di Helmholtz - Termine entropico - Elasticità di Hook: costante entropica di molla, elongazione media - Comportamento ideale di polimeri fusi.
- 4) **Modelli di catene reali** - Correlazione a lungo raggio: volume escluso - “Self-avoiding walks”: stima di  $\nu$  - Interazioni entalpiche - Interazioni di coppie: contatti, numero di contatti, energia d’interazione - Parametro di Flory: dipendenza dalla temperatura

### Parte III – Proprietà elettriche di Materiali Molecolari e Polimerici

- 1) **Caratteri generali della conduzione nei materiali molecolari** - Strutture elettroniche di solidi molecolari - Conducibilità elettrica specifica - Definizione e relazioni fenomenologiche - Massa efficace - Parametro di anisotropia
- 2) **Natura e origine dei portatori di carica** – Portatori di carica intrinseci: numero e carica – Conduzione per drogaggio: stati e trasferimento di carica, tempo di residenza, complessi a trasferimento di carica, giunzioni p-n
- 3) **Sistemi  $\pi$  ad alta delocalizzazione** – Banda di valenza e di conduzione – Drogaggio – Polaroni, bipolaroni, solitoni – Conduzione di bulk – Metodi di drogaggio: redox, doping-undoping, elettrochimico, iniezione di carica, non-redox
- 4) **Sistemi molecolari a trasferimento di carica** – Composti organici: stati a separazione di carica – Complessi polimerici – Sistemi a trasferimento di carica: il sistema polimero-fullerene.
- 5) **Stati localizzati** – Interfacce “ordine-disordine” – Distorsioni conformazionali – Dipoli e polaroni
- 6) **Processi di iniezione di carica** – Energetica del processo – Tunneling quantistico – Stati di superficie: polarizzazione di interfaccia, domini discreti di funzione lavoro
- 7) **Fenomeni di contatto** – Potenziale di contatto – Condizioni per il trasferimento elettronico – Modello di Fabish-Duke: livello medio  $\langle E_i \rangle$  - Sistemi di caricamento modulabili
- 8) **Polimeri a conduzione ionica** – Concetti di base: meccanismo di funzionamento, caratteristiche, sistema modello – Dinamica di catena: fluidità del polimero, fattore di shift – Equazione di WLF - Plasticizzanti

### Parte IV - GEL

- 1) **Caratteristiche principali** – Classi di Gel: gel chimici e gel fisici – Esempi di gel chimici: resine termoindurenti, vetri sol-gel, gomme vulcanizzate – Esempi di gel fisici: regioni microcristalline, separazioni di microfasi
- 2) **Modelli teorici di gel** – Modello percolativo – Teoria di Flory-Stockmayer – Elasticità di gel.