

# MODELLI TERMOFISICI PER L'ANALISI DEL COMPORTAMENTO MECCANICO DI MATERIALI INNOVATIVI

Giuseppe Maino \* e Umberto Lucia °

\* Centro Ricerche Energia "E. Clementel", ENEA, via Fiammelli 2, I - 40129 Bologna,  
e-mail: giuseppe.maino@bologna.enea.it

° Istituto Nazionale per la Fisica della Materia, Laboratorio at Parco Scientifico e Tecnologico in Valle Scrivia,  
Strada Savonese loc. Rivalta, I - 15047 Tortona, Alessandria

## SOMMARIO

La termodinamica di soluzioni osside solide riveste un ruolo importante in numerose aree di ricerca della fisica e della chimica della materia condensata, incluso lo studio di processi catalitici eterogenei, di sensori, di superconduttori ad alta temperatura e di batterie allo stato solido, fra i tanti possibili utilizzi in campo energetico. Inoltre, qualora materiali particolari di tipo soprattutto innovativo siano mantenuti ad elevate temperature per tempi consistentemente lunghi, mentre la stabilità di fase è un fattore essenziale nel determinare le prestazioni del materiale in esame, una conoscenza dettagliata delle sue proprietà termodinamiche è condizione imprescindibile per sviluppare soddisfacenti soluzioni tecniche ed applicazioni significative alla progettazione e alla realizzazione di processi industriali per la fabbricazione di componenti in dispositivi energetici. Di fatto, l'utilizzo di materiali innovativi per applicazioni strutturali nel campo energetico ha dimostrato che la descrizione e la comprensione del comportamento meccanico in condizioni particolari di tali materiali sono spesso insufficienti e che quindi l'analisi dell'interazione fra effetti meccanici e termici nei solidi richiede una crescente attenzione sia da un punto di vista sperimentale che teorico. In questo lavoro si propone un modello che, combinando i risultati delle simulazioni di dinamica molecolare con il comportamento termico complessivo dei solidi, sia in grado di descrivere gli effetti termici sulle deformazioni elastiche in materiali innovativi, oltre a proporre uno schema teorico di riferimento per i superconduttori ad alta temperatura.

## INTRODUZIONE

In un rapporto pubblicato nel 1991 dall'Economic Planning Agency giapponese veniva già evidenziato come l'area tecnologica dei nuovi materiali innovativi o innovati fosse destinata a rivestire un ruolo fondamentale nell'economia di un paese industrializzato: materiali compositi, ceramici, superconduttori, leghe ed acciai speciali, vetri, membrane molecolari, materiali biocompatibili, ecc. Il livello di sviluppo di questa tecnologia - indicava il rapporto - "condizionerà la possibilità di ciascun paese industrializzato di conquistare posizioni strategiche di controllo nei diversi settori produttivi che di questi materiali/tecnologie possono giovare". Il mercato dei materiali innovativi ha registrato nell'ultimo decennio un tasso di crescita medio pari a circa il 18% anno contro il 3% dei materiali convenzionali.

La capacità di ottenere materiali con nuove prestazioni, progettati su misura per soddisfare una esigenza avanzata di impiego, è stata resa possibile dai progressi nell'interpretazione teorica tra microstruttura e proprietà macroscopiche, dal miglioramento delle tecniche di analisi e caratterizzazione, dalla possibilità di controllare nuove sofisticate tecnologie di processo e lavorazione (nanotecnologie, ingegneria molecolare, ingegneria delle superfici). Mentre infatti è stato spesso possibile identificare in laboratorio materiali con le caratteristiche richieste, assai più arduo si è rivelato il percorso che porta alla definizione del processo di fabbricazione. Come in altri settori applicativi, l'impiego di tecniche di modellamento matematico-statistico si è rivelato estremamente utile sotto il profilo dell'efficacia e dell'efficienza nella fase di progettazione sia del materiale che del processo di fabbricazione. Data l'estrema varietà della fisica dei materiali speciali non è possibile tracciare una panoramica generale, se non per dire che le applicazioni della

fisica matematica sono state frequenti, ma piuttosto frammentarie: progettazione del materiale e del processo sono state spesso guidate in massima parte dall'esperienza e dalla sperimentazione estensiva ed al più si è fatto uso di basi dati capaci di orientare il progettista.

Recentemente però, con particolare riferimento ai materiali termomeccanici (ceramici, compositi, semiconduttori, leghe, polimeri) sono stati sperimentati modelli di simulazione atomica (tecniche Montecarlo, modelli di dinamica molecolare e modelli quantistici) volti a determinare alcuni fondamentali parametri termici, meccanici ed elettrici dei materiali così da costituire una fondata base di partenza per studi di progettazione e di fabbricazione più efficienti, affidabili, economici, anche da un punto di vista dell'impiego di risorse energetiche.

Con applicazione ai compositi a matrice metallica sono stati sviluppati modelli per ottimizzare la microstruttura a matrice; per individuare le finestre di processo che preservano l'integrità microscopica e minimizzano i difetti nei componenti forgiati; per definire le relazioni fra le variabili di deformazione e la microstruttura risultante.

Un altro fronte applicativo che beneficerà di metodi matematici avanzati è quello delle trasformazioni *net-shape*. Si tratta di processi volti ad ottenere dei componenti colati nella forma geometrica desiderata, che non richiedono ulteriori costose lavorazioni meccaniche. Queste tecnologie consentono di impiegare materiali con elevate prestazioni, altrimenti non processabili con lavorazioni CNC. Questa tecnologia presuppone una conoscenza assai precisa del processo di colatura, delle modalità di riempimento della forma e di raffreddamento del getto, che obbedisce ad equazioni differenziali di Fourier. Sono disponibili solutori agli elementi finiti e alle differenze finite, che però presentano limiti di calcolo. Sono auspicabili a questo riguardo strumenti che

agevolino il processo di *meshing*. Ma la precisione imposta dalla tecnologia *net-shape* richiede strumenti capaci di analizzare il processo microscopico ed una nuova classe di modelli di crescita e di germinazione è in corso di definizione.

## SIMULAZIONE DI SISTEMI FISICI COMPLESSI

La necessità di architetture di calcolo massivamente parallele si è quindi imposta a sostegno della simulazione numerica (*computer simulation*) come potente strumento di indagine, spesso complementare se non addirittura alternativo all'esperienza (per questo si parla di *mathematical or computer experiment*) per comprendere la struttura ed il comportamento dinamico di sistemi complessi, quelli che vengono comunemente indicati con l'appellativo di *Grand Challenge problems*. Tipicamente questi sistemi hanno moltissimi gradi di libertà e le equazioni dinamiche che li descrivono sono così complesse nella conseguente fenomenologia che soluzioni analitiche non sono praticabili o le formulazioni così intricate da non consentire una esauriente descrizione del fenomeno in esame. E' il problema della complessità, della irriducibilità epistemologica del sistema intero ai suoi componenti fondamentali (il riduzionismo in fisica). Le simulazioni al computer consentono con l'ausilio di una grafica avanzata e dell'animazione tridimensionale di evidenziare comportamenti anche estremamente complessi, ad esempio la dinamica di fluidi turbolenti, con un grado elevato di risoluzione temporale e spaziale quale richiesto da questa classe di fenomeni che tipicamente interessa diverse scale di grandezza, con la sola limitazione della potenza di calcolo del computer stesso (e ovviamente della conoscenza dettagliata, microscopica, delle interazioni costituenti il fenomeno in esame, per cui spesso è indispensabile ricorrere ad approssimazioni fenomenologiche, queste sì anche in forma analitica - algebrica) [1-4].

Come già osservato, la chimica e la scienza dei materiali stanno subendo radicali trasformazioni. Fino a tempi abbastanza recenti, la fisica della materia condensata faceva ricorso per l'interpretazione e la spiegazione delle proprietà dei materiali ad esperimenti o a semplici modelli teorici. Lo straordinario sviluppo delle possibilità e capacità di calcolo, in particolare l'utilizzo di supercalcolo, prima su elaboratori vettoriali quali il CRAY, poi massivamente paralleli e la disponibilità di strutture parallele anche alla portata di tutti i laboratori ed istituti (*cluster* di PC e *workstation*) hanno consentito lo sviluppo di accurati modelli computazionali.

In particolare, questi modelli sono in grado di riprodurre le proprietà sia microscopiche sia mesoscopiche, su diversi ordini di grandezza, del fenomeno in esame (un esempio significativo è rappresentato dallo studio della turbolenza nei fluidi-eddies, strutture spaziali - lo stato dinamico di un fluido - le cui quantità fisiche, velocità locale, temperatura e pressione, mostrano fluttuazioni caotiche sia nelle coordinate spaziali sia nella dimensione temporale). L'analisi computazionale si estende all'indagine delle proprietà delle transizioni di fase sia nei sistemi atomici (solido-liquido, solido cristallino-amorfo, ordine-disordine, ecc.), sia in quelli molecolari (nemato-isotropico, ferromagnetico-paramagnetico, ecc.) e nucleare (condensazione di Bose, plasma di quark e gluoni, ecc.). La tabella I, mutuata dal rif.[4], riassume alcune fra le più interessanti transizioni di fase ed i relativi sistemi chimico-fisici che le rappresentano.

Simulazioni numeriche sono oggi uno strumento essenziale per riprodurre o predire le proprietà di nuovi

materiali, controllare processi tecnologici quali la crescita di cristalli o le reazioni catalitiche, la combustione turbolenta con l'ottimizzazione del processo e la riduzione nella produzione di sostanze inquinanti, o infine per la comprensione di proprietà fondamentali, quali la relazione struttura-funzione in sistemi biomolecolari complessi (proteine, ecc.) [5-7]. Alla frontiera fra informatica e biologia molecolare, sono stati ideati e sperimentati con successo elaboratori biologici, basati sulle proprietà replicanti del DNA così da realizzare potenti calcolatori paralleli.

Tabella I - Esempi di alcune transizioni di fase

Transizione	Esempio	Parametro d'ordine
ferromagnetica	Fe	magnetizzazione
antiferromagnetica	MnO	magnetizzazione del sottoreticolo
ferromagnetica	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	magnetizzazione del sottoreticolo
strutturale	SrTiO <sub>3</sub>	dislocazioni atomiche
ferroelettrica	BaTiO <sub>3</sub>	polarizzazione elettrica
ordine-disordine	CuZn	concentrazione atomica nel sottoreticolo
separazione di fase	CC <sub>14</sub> + C <sub>7</sub> F <sub>16</sub>	differenza di concentrazione
superfluida	<sup>4</sup> He liquido	funzione d'onda del condensato
superconduttiva	Al, Nb <sub>3</sub> Sn	funzione d'onda dello stato fondamentale
liquido-cristallina	Molecole a sbarra ( <i>rod molecules</i> )	diversi

Simulazioni in fisica dei materiali comprendono calcoli di dinamica molecolare classica su larga scala, dove 10<sup>6</sup> atomi interagiscono tramite potenziali classici e correzioni quantistiche, calcoli *ab-initio* - simulazioni a partire dai principi primi - basati, ad esempio, sul metodo di Car-Parrinello, dove viene risolto un sistema di equazioni di Schrödinger, oppure su tecniche semi-empiriche con effetti quantistici aggiunti *ad hoc*. La dimensione del problema, nel caso quantistico, è ridotta e conseguentemente è possibile trattare 10<sup>3-4</sup> atomi al massimo.

Le proprietà del sistema vanno quindi investigate su tre differenti scale: micro, meso e macro. Simulazioni su scala microscopica, atomica (*atomistic models*) sono utili per ottenere informazioni dettagliate sulla struttura fine: struttura elettronica molecolare, configurazioni atomiche. Proprietà meccaniche, stabilità di fase, diffusività, diffrazione e diffusione (*scattering pattern*) possono essere così predette se un campione (*sample*) della dimensione inferiore al micron può essere considerato rappresentativo di un insieme macroscopico del materiale in considerazione. Metodi statistici e termodinamici sono sovente utilizzati, successivamente, per estendere le simulazioni su scale spaziali e temporali maggiori di quelle atomiche per interpretare le caratteristiche mesoscopiche e macroscopiche ed il comportamento del sistema sulla base delle interazioni fondamentali fra i suoi costituenti. Il principale limite di un tale approccio risulta l'implicita ipotesi riduzionista che in generale non è soddisfatta nel caso di un sistema complesso dove intervengono diverse interazioni e comportamenti collettivi su scale differenti.

Una grande varietà di sistemi su scala intermedia fra dimensione microscopica e macroscopica, quali le

nanostrutture, mostrano una enorme varietà di comportamenti interessanti, come trasporto anomalo, fluttuazioni nella conduttanza, strutture chirali, ecc. Inoltre, contribuiscono alla descrizione e comprensione dei sistemi macroscopici incorporando gli effetti dovuti alle fluttuazioni su tale scala, solitamente trascurata nelle descrizioni macroscopiche.

In questi casi, la descrizione teorica ricorre spesso a tecniche Montecarlo su reticolo, basate sul campionamento stocastico dello spazio delle fasi per una determinata funzione hamiltoniana che descrive il sistema in esame. Sono quindi metodi parametrici nella scala delle lunghezze, che consentono le simulazioni fino a scale mesoscopiche. Queste tecniche sono comunemente usate in molti campi, dai fluidi classici ai sistemi disordinati allo studio dei fenomeni di criticità e multicriticità, di cristalli liquidi, fluidi complessi, polimeri, macromolecole biologiche, ecc.

In generale, come si evince da questa sommaria panoramica, le tecniche di simulazione numerica legate allo studio della dinamica spazio-temporale sono fondamentali per l'analisi di sistemi fisici complessi in scienza dei materiali: è sufficiente indicarne alcuni, come il comportamento di atomi e molecole in campi elettromagnetici intensi e/o oscillanti con l'effetto di ionizzare o dissociare tali sistemi legati in molti casi, utili fra l'altro nella progettazione di nuovi dispositivi laser e di processi chimici selettivi. I dettagli del moto quantico sono in questi casi essenziali. Ancora, la modellistica e la relativa simulazione numerica sono ampiamente utilizzate in fisica dei plasmi e degli acceleratori [2], per indagini su sistemi superfluidi e superconduttori, dai nuclei ai dispositivi macroscopici, su cristalli liquidi, sull'effetto Hall quantistico, fino allo studio di deformazioni e fratture per applicazioni tecnologiche. Altri settori di enorme rilevanza, anche per le ricadute in ambito applicativo ed industriale, sono i fenomeni lontano dall'equilibrio, la percolazione dinamica, ecc.

Non a caso, nel precedentemente citato Summary Report on *Prospects in the Science of Complexity in European research*, erano stati individuati, già dieci anni fa, quattro temi fondamentali di massima priorità per la ricerca europea:

1. problemi fondamentali nella ricerca sui sistemi complessi;
2. processi evolutivi, cognitivi e di organizzazione;
3. sistemi complessi in campi specializzati della scienza e della tecnologia;
4. sistemi complessi all'interfaccia fra scienze fisiche, matematiche, economiche e sociali.

## UN MODELLO TERMOFISICO DEI MATERIALI

Il comportamento termico dei solidi soggetti a deformazioni elastiche è stato studiato allo scopo di sviluppare un modello in grado di descrivere tali proprietà all'interno di una simulazione di dinamica molecolare classica. In questo modo, è stato possibile introdurre il comportamento termico nel modello di Parrinello-Rahman [8], ottenendone una generalizzazione capace di descrivere le proprietà termofisiche di solidi ed in particolare di soluzioni osside solide che rivestono un ruolo importante in molti settori, soprattutto nel campo energetico (catalisi eterogenea, sensori, superconduttori ad alta temperatura, batterie allo stato solido, ecc.). [9].

Il sempre più largo utilizzo di materiali innovativi (*high-tech materials*) per applicazioni strutturali in anni recenti ha dimostrato la necessità di studi più approfonditi sul loro comportamento meccanico. Una crescente attenzione è stata

pertanto rivolta alle analisi sull'interazione fra effetti termici e meccanici nei corpi solidi [10].

Il comportamento dei solidi sotto l'effetto combinato di sforzi esterni e della temperatura ha una considerevole importanza pratica. Persino nel caso ideale di un cristallo perfetto, manca ancora una descrizione microscopica esaustiva di questi effetti. La maggior parte degli studi teorici si è appuntata sul limite della temperatura nulla, assumendo inoltre una struttura cristallina perfetta e completa. Queste due ipotesi sono così restrittive da consentire predizioni utili soltanto per valori relativamente piccoli della temperatura e dello stress esterno. Invece, per valori elevati di sforzo esterno possono prodursi difetti su ampia scala e verificarsi trasformazioni dello stato cristallino [11].

Recentemente, il principio di massimo per l'entropia irreversibile in sistemi aperti si è dimostrato utile per studiare la stabilità di stati stazionari [11,12] ed è stato quindi applicato all'analisi di materiali solidi, ottenendo risultati in accordo con quelli ricavati dai modelli tradizionali, ma senza restrizioni ed ipotesi particolari sulle condizioni fisiche e chimiche del sistema.

In questo lavoro, intendiamo presentare un modello teorico-computazionale che, basandosi sui risultati della Dinamica Molecolare insieme con lo studio delle proprietà del comportamento termico globale dei solidi, sia in grado di descrivere gli effetti termodinamici delle deformazioni elastiche.

## Cenni di Dinamica Molecolare

La Dinamica Molecolare (DM) è un metodo per analizzare le proprietà di un sistema statistico classico di particelle, risolvendo numericamente le relative equazioni accoppiate di Newton del moto. Si consideri un insieme di  $N$  particelle con coordinate  $r_i$ , velocità  $\dot{r}_i$  e masse  $m_i$ , ( $i = 1, \dots, N$ ). Queste particelle interagiscono tramite un potenziale [13]:

$$(1) \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(r_{ij}),$$

dove  $\phi(r_{ij})$  è il potenziale di interazione e  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ . Di conseguenza, l'equazione del moto di Newton diventa [14]:

$$(2) \quad m \ddot{r}_i = \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} r_{ij},$$

la cui soluzione si ottiene numericamente [14-16].

Le medie statistiche degli osservabili di interesse sono ottenute come medie temporali sulle traiettorie dell'intero sistema considerato nello spazio delle fasi, introducendo opportune condizioni al contorno [15] che si deducono replicando periodicamente una cella unitaria di volume assegnato,  $\Omega$ , contenente  $N$  particelle, per traslazioni successive [8,16]. La soluzione dell'eq.(2) conserva l'energia totale del sistema,  $E$ , cosicchè l'insieme statistico considerato nelle simulazioni di DM è un insieme microcanonico [8,17,18].

## Il modello di Parrinello-Rahman

Si consideri adesso un sistema composto di celle ripetute in tutto lo spazio, ciascuna delle quali ha forma e volume arbitrari, descritti completamente da tre vettori,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ , che

definiscono i contorni della cella elementare della simulazione DM. Seguendo le indicazioni di Parrinello e Rahman [8], la struttura solida può essere descritta tramite la matrice  $3 \times 3$   $h$ , le cui colonne sono, rispettivamente, le componenti dei vettori  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ . Quindi, il volume della cella è dato da:

$$(3) \quad \Omega = |\det h| = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}.$$

La posizione  $r_i$  della  $i$ -esima particella può allora essere scritta in termini della matrice  $h$  e di un vettore colonna  $s_i = (\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$ , con  $0 \leq \xi_i \leq 1$ ,  $0 \leq \eta_i \leq 1$ ,  $0 \leq \zeta_i \leq 1$  ( $i = 1, \dots, N$ ), nel seguente modo:

$$(4) \quad r_i = h s_i = \xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c}.$$

Nell'analisi di un corpo elastico, occorre definire uno stato di riferimento per il sistema. Seguendo la ref.[8], possiamo introdurre un tensore di riferimento,  $h_0$ , ed un volume di riferimento  $\Omega_0 = |\det h_0|$ , oltre ad un vettore posizione di riferimento,  $r_0$ , così definito:

$$(5) \quad r_0 = h_0 s,$$

le cui componenti sono indicate con  $x_\mu$  [8].

Una distorsione omogenea del sistema modifica  $h_0$  in  $h$ , trasformando il vettore  $r_0$  in  $r = h s = h h_0^{-1} r_0$  [8], e quindi provocando uno spostamento  $u$  dovuto alla distorsione stessa [19]:

$$(6) \quad u = r - r_0 = (h h_0^{-1} - I) r_0.$$

Introducendo il tensore metrico  $G$ :

$$(7) \quad G = h^+ h,$$

con  $h^+$  matrice trasposta di  $h$ , il tensore di sforzo  $E = (1/2)(\nabla u^+ + \nabla u)$ , con componenti [19]:

$$(8) \quad \varepsilon_{\lambda\mu} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial u_\lambda}{\partial x_\mu} + \frac{\partial u_\mu}{\partial x_\lambda} + \sum_\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\lambda} \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\mu} \right],$$

può così essere definito [8]:

$$(9) \quad E = \frac{1}{2} (h_0^{+1} G h_0^{-1} - I).$$

Siano  $S$  il tensore di deformazione, rappresentato matematicamente dal primo tensore di Piola-Kirchhoff [10] e  $p$  la pressione idrostatica [8], l'energia elastica  $V_{el}$  risulta essere data da [8]:

$$(10) \quad V_{el} = p (\Omega - \Omega_0) + \Omega_0 \text{tr}[(S - p I) E],$$

dove  $\text{tr}[X]$  denota come di consueto la traccia del tensore  $X$ .

A questo punto, può essere introdotta la Lagrangiana elastica,  $L$  [8]:

$$(11) \quad L = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k \dot{s}_k^+ G \dot{s}_k - \sum_{k=1}^N \sum_{li>k} \phi(r_{ki}) + \frac{1}{2} W \text{tr}[h^+ \dot{h}] - p \Omega_0 - \frac{1}{2} \text{tr}[\Sigma G],$$

con  $W$  scelto sulla base della convenienza computazionale [20] ed il tensore  $\Sigma$  così definito [8]:

$$(12) \quad \Sigma = \Omega_0 h_0^{+1} (S - p I) h_0^{-1}.$$

A partire da questa espressione per la Lagrangiana elastica, Parrinello and Rahman hanno ottenuto le seguenti equazioni per la dinamica [8]:

$$(13) \quad \begin{cases} \ddot{s}_k = - \sum_{i \neq k} \frac{d\phi(r_{ki})}{dr_{ki}} \frac{s_k - s_i}{r_{ki}} - G^{-1} \dot{G} \dot{s}_k, & \text{con } k = 1, \dots, N, \\ W \ddot{h} = (\pi - p I) \sigma - h \Sigma, \end{cases}$$

con

$$(14) \quad \sigma = \Omega h_0^{+1},$$

e

$$(15) \quad \pi_{\alpha\beta} = \Omega^{-1} \sum_{k=1}^N m_k [(h \dot{s}_k)^+ (h \dot{s}_k)]_{\alpha\beta} + \Omega^{-1} \sum_{k=1}^N \sum_{i>k}^N \left[ \frac{d\phi(r_{ki})}{dr_{ki}} h \frac{s_k - s_i}{r_{ki}} \right].$$

## Sistemi termoelastici in regime lineare

A questo punto è possibile sviluppare un'analisi termodinamica dei corpi termoelastici in regime lineare.

Considerando un corpo continuo [21] e assumendo che la regione limitata di spazio occupata dal corpo in questione si trovi in una configurazione di riferimento fissata, chiusa rispetto al trasferimento di massa e aperta rispetto al trasferimento di energia, il sistema è allora termodinamicamente chiuso [10-12]. Come nei rif. [10,22] la prima legge della termodinamica può essere scritta nella forma seguente:

$$(16) \quad \rho c \frac{dT}{dt} = T \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dD}{dt} - \nabla \cdot q + \rho \Xi,$$

dove  $\rho$  è la densità di massa,  $c$  il calore specifico,  $T$  la temperatura,  $q$  il flusso di calore,  $\Xi$  la sorgente termica interna [11] e  $D$  il tensore di sforzo finito, definito in termini dei tensori di sforzo  $E$  e di dislocazione  $u$  come di seguito [10,21,22]:

$$(17) \quad D = E + \frac{1}{2} \nabla u^+ \nabla u.$$

Assumendo l'isotropia del corpo, si hanno le equazioni costitutive [10,22]:

$$(18) \quad S = 2\mu E + [\lambda \text{tr}(E) - \beta(T - T_0)] I,$$

dove  $\mu$  e  $\lambda$  sono i moduli di Lamé e  $\beta = (3\lambda + 2\mu)\alpha$  con  $\alpha$  coefficiente lineare di espansione termica [21,22]. Dalle osservazioni sperimentali si evince che i moduli di Lamé sono funzione della temperatura  $T$  [23,24].

Dall'eq.(17) e assumendo un'approssimazione lineare per il gradiente di dislocazione, ne consegue che [10]:

$$(19) \quad \frac{dD}{dt} \approx \frac{dE}{dt}.$$

A questo punto, sostituendo la relazione (16) nell'eq.(18) e utilizzando l'eq.(19), la stessa relazione (16) diventa:

$$(20) \quad \rho c \frac{dT}{dt} = T \left\{ 2 \frac{\partial \mu}{\partial T} E + \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial T} \text{tr}(E) - \frac{\partial \beta}{\partial T} (T - T_0) - \beta \right] I \right\} \frac{dE}{dt} - \nabla \cdot q + \rho \Xi.$$

Dalle osservazioni sperimentali e dalle analisi sugli ordini di grandezza delle quantità in gioco, risulta che il fattore

$$\left[ \frac{\partial \beta}{\partial T} (T - T_0) \right] \text{ è trascurabile rispetto a } \beta, \left[ \frac{\partial \mu}{\partial T} E \right] \text{ e } \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial T} \text{tr}(E) \right].$$

Di conseguenza, facendo le ulteriori ipotesi che il processo termodinamico sia adiabatico,  $\nabla q = 0$ , e che non siano presenti sorgenti interne,  $\Xi = 0$ , si ha per l'eq.(20):

$$(21) \quad \frac{\rho c}{T} \frac{dT}{dt} = 2 \frac{\partial \mu}{\partial T} E \frac{dE}{dt} + \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial T} \text{tr}(E) - \beta \right] \text{tr} \left( \frac{dE}{dt} \right),$$

che rappresenta la relazione termoelastica che collega sforzo e temperatura.

### Un modello termofisico per l'elasticità

Nei due paragrafi precedenti sono state dedotte, rispettivamente, le equazioni di dinamica molecolare per un corpo elastico, eq.(13), e la relativa equazione termofisica, eq.(21). Si tratta adesso di introdurre il comportamento termico del corpo nel modello di Parrinello-Rahman per ottenere un modello termico di dinamica molecolare, utile nelle analisi termoelastiche dei solidi.

A questo scopo, occorre integrare l'eq.(21) rispetto alla temperatura così da ottenere la seguente relazione, dove sono esplicitate le diverse componenti tensoriali:

$$(22) \quad T = T_0 \exp \left[ \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{1}{2\rho c} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \delta_{ki} \right) \varepsilon_{ki}^2 - \frac{\beta}{\rho c} \sum_{k=1}^N \varepsilon_{kk} \right],$$

con  $T_0$  temperatura della configurazione di riferimento.

Inoltre, dall'eq.(9) si ha:

$$(23) \quad \varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( h_0^{+1} G h_0^{-1} \right)_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta}.$$

Considerando l'eq.(18), l'eq.(12) diventa:

$$(24) \quad \Sigma = \Omega_0 h_0^{+1} \{ 2\mu E + [\lambda \text{tr}(E) - \beta(T - T_0) - p] I \} h_0^{-1},$$

con  $(T - T_0)$  espresso in termini della relazione (22) nel seguente modo:

$$(25) \quad T - T_0 = T_0 \exp \left[ \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{1}{2\rho c} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \delta_{ki} \right) \varepsilon_{ki}^2 - \frac{\beta}{\rho c} \sum_{k=1}^N \varepsilon_{kk} \right] - T_0.$$

In questo modo si è introdotto il comportamento termico nel modello di dinamica molecolare di Parrinello-Rahman, risultandone un modello teorico utile per il calcolo delle proprietà termoelastiche dei solidi. Ne consegue che l'evoluzione temporale del tensore di sforzo può essere descritta dall'equazione differenziale (13) accoppiata alle seguenti equazioni:

$$(26) \quad W[\dot{h}]_{\alpha\beta} = \sum_{k,\gamma} m_k \left[ (h\dot{s}_k)^+ (h\dot{s}_k)^- \right]_{\alpha\gamma} \left[ h_0^{+1} \right]_{\beta\gamma} - p \Omega \left[ h_0^{+1} \right]_{\alpha\beta} +$$

$$\sum_{k,i>k,\gamma} \left[ \frac{d\phi(r_{ki})}{dr_{ki}} h \frac{s_k - s_i}{r_{ki}} \right]_{\alpha\gamma} \left[ h_0^{+1} \right]_{\beta\gamma} - \mu \Omega \sum_{\gamma} [h]_{\alpha\gamma} \left[ h_0^{-1} G h_0^{-2} \right]_{\beta\gamma} +$$

$$\beta T_0 \Omega_0 \exp \left\{ \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{1}{2\rho c} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \delta_{ki} \right] \varepsilon_{ki}^2 - \frac{\beta}{\rho c} \sum_{k=1}^N \varepsilon_{kk} \right\}.$$

$$\sum_{\gamma} [h]_{\alpha\gamma} \left[ h_0^{+1} h_0^{-1} \right]_{\beta\gamma} - \left[ \beta T_0 + \lambda \left( \sum_{k=1}^N \varepsilon_{kk} \right) - p - \mu \right] \Omega_0 \sum_{\gamma} [h]_{\alpha\gamma} \left[ h_0^{+1} h_0^{-1} \right]_{\beta\gamma},$$

dove  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  e  $G$  sono definiti, rispettivamente, come nelle eq.(23) e (7).

### SUPERCONDUTTORI AD ALTA TEMPERATURA

La superconduttività ha, fin dalla sua scoperta ad opera di Kamerlingh-Onnes nel 1911, suscitato grande interesse sia da

un punto di vista teorico, per la comprensione dei meccanismi microscopici di interazione collettiva nei sistemi fisici della materia condensata, sia per le possibili applicazioni in campo tecnologico. Un interesse cresciuto esponenzialmente, poi, dopo che nel 1986-87 fu scoperta la cosiddetta superconduttività ad alta temperatura (High- $T_c$  Superconductivity, HTS) intorno ai 30 °K [25,26] : soltanto nel triennio 1989-91 furono pubblicati almeno 15000 articoli scientifici sui fenomeni superconduttivi ad alta temperatura!

Ciò nonostante, l'interpretazione teorica della HTS è un problema ancora aperto, anche se negli ultimi anni alcuni importanti sviluppi sembrano promettenti. In particolare, l'approccio algebrico alla struttura nucleare, conosciuto come modello a bosoni interagenti [27], proposto quasi trent'anni fa da Akito Arima e da Franco Iachello, sembra spiegare in maniera semplice ma efficace la transizione di forma della funzione d'onda macroscopica di un cuprato superconduttivo da una simmetria di tipo  $d$  in superficie ad una di tipo sostanzialmente  $s$  (quindi formata da una sovrapposizione di coppie di Cooper) all'interno del materiale. La simmetria  $C_{4v}$  dei cuprati, abbinata alla simmetria  $U(6)$  del modello a bosoni interagenti, mostra infatti una transizione da uno stato  $d$  puro ad uno  $s+d$  fino ad una fase  $s$  pura nel passare dalla superficie al bulk della sostanza superconduttiva [26,28].

Una immediata estensione del modello consiste nell'assumere una più generale simmetria  $U(15)$  per gli stati elettronici, includendo bosoni - coppie di elettroni - di tipo  $s$ ,  $d$  e  $g$  (con momento angolare, rispettivamente, uguale a 0, 2 e 4), da abbinare ad una opportuna simmetria cristallina come quella  $C_{4v}$  caratteristica dei cuprati. In questo caso sarebbe possibile una ulteriore transizione di fase ad uno stato puro con componenti  $g$  e quindi si verificherebbe l'esistenza di superconduttori a temperatura vicina a quella ambiente. Se questa ipotesi dovesse trovare una conferma sperimentale, aprirebbe la strada a nuove applicazioni anche in campo energetico.

### CONCLUSIONI

Il comportamento termico di un solido soggetto a sollecitazioni elastiche è stato studiato grazie ad un modello in grado di unire le potenzialità delle simulazioni di Dinamica Molecolare alla descrizione delle proprietà termiche del solido stesso. In tal modo è stato possibile ricavare un metodo numerico di analisi dei sistemi termoelastici. Il modello teorico risultante è una generalizzazione di quello proposto alcuni anni fa da Parrinello e Rahman, ed è riassunto nelle eq.(13) e (26) abbinata, un sistema facilmente risolvibile numericamente.

Infine, un semplice approccio algebrico alla superconduttività ad alta temperatura è suggerito come potente strumento d'indagine per verificare sperimentalmente l'esistenza di materiali o leghe superconduttori a temperature prossime a quella dell'ambiente.

### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. M. Pettini e G. Maino, a cura di, *Dinamica Non-Lineare e Stocastica: Metodi generali*, vol.1, e *Applicazioni alla Fisica*, vol. 2, ENEA, Bologna, 1993.
2. G. Maino e M. Ottaviani, a cura di, *Dynamics of transport in plasmas and charged beams*, World Scientific Publ. Co., Londra - Singapore, 1996.

3. L.T.Wille, J.L.Rogers, C.P.Burmester e R.Gronsky, Toward first-principles theories of material and biological systems - The need for massive parallelism, *Future Generation Computer Systems* 10 (1994) 331-338.
4. J.M.Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon Press, Oxford, 1992.
5. Summary Report on *Prospects in the Science of Complexity in European research*, U.L.B., Brussels, 17-18 February 1994.
6. G.Parisi, Statistical Physics and Biology, *Physics World* 6, 9 (1993) 42-47.
7. S.P.Kurdyumov, Evolution and Self-Organization Laws in Complex Systems, *Int. J. Mod. Phys. C1* (1990) 299-327.
8. M. Parrinello e A. Rahman, Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.* 52, 12 (1981) 58-66.
9. K. D. Heath, W. C. Mackrodt, V. R. Saunders e M. Causà, Calculated Enthalpies of Mixing of MnO/MgO and NiO/MgO, *J. Mater. Chem.* 4, 6 (1994) 825-829.
10. M. Bonadies, U. Lucia e F. Pastrone, *Thermoelastic stress analysis for linear thermoelastic bodies*, Books of the Mathematical Department of the University of Torino, Book n. 1/1998.
11. U. Lucia, Mathematical Consequences of the Gyarmati's Principle in Rational Thermodynamics, *Il Nuovo Cimento B* 110, 10 (1995) 1227-1235.
12. U. Lucia e G. Grazzini, Global analysis of dissipation due to irreversibility, *Rev. Gén. Therm.* 36 (1997) 605-609.
13. L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
14. J. C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill, New York, 1968.
15. N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publisher (Saunders College Publishing), New York, 1976.
16. D. M. Hirsh, *A Computational Approach to Chemistry*, Blackwell Scientific Publication, 1994.
17. M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
18. F. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison Wesley, Reading (MA) 1960.
19. L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Pergamon Press, Oxford, 1959.
20. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2384.
21. M. E. Gurtin, The Linear Theory of Elasticity, in *Handbuck der Physik, VIa/2 Mechanics of Solids*, Springer, Berlin, 1972.
22. D. E. Carlson, Linear Thermoelasticity, in *Handbuck der Physik, VIa/2 Mechanics of Solids*, Springer, Berlin, 1972.
23. A. E. H. Love, *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, Dover, New York, 1927.
24. K. Wong, R. Johnes e J. G. Sparrow, Thermoelastic constant or thermoelastic parameter?, *J. Phys. Chem. Solids* 48, 8 (1987) 749-753.
25. V.L. Ginzburg e E.A.Andryushin, *Superconductivity*, revised edition, World Scientific, Singapore (2004).
26. K.A. Müller, Some remarks on the symmetry of the superconducting wavefunction in the cuprates, in *Symmetries in Nuclear Structure*, a cura di A.Vitturi e R.F.Casten, World Scientific Publ. Co., Singapore (2004) 414.
27. G.Maino, Algebraic methods for many-body systems, in *The Physics of Complex Systems*, a cura di F.Mallamace e H.E.Stanley, IOS Press, Amsterdam (1997) 637-655.
28. F. Iachello, *Phil. Mag. Lett.* 82 (2002) 289.