

COMPITI E SUDDIVISIONE FONDI TRA LE UNITÀ DI RICERCA
prot. 2005023051

Coordinatore Scientifico	Gabriele VILIANI
Ateneo	Università degli Studi di TRENTO
Titolo della Ricerca	DINAMICA VIBRAZIONALE E FENOMENI DI RILASSAMENTO IN SISTEMI DISORDINATI
Finanziamento assegnato	Euro 118.000
Durata	24 Mesi

Obiettivo della Ricerca

Gli obiettivi generali del programma di ricerca rimangono invariati rispetto a quanto dichiarato nel Modello A; tuttavia la riduzione del 25% del finanziamento comporta la rinuncia all'acquisto di alcune apparecchiature (o, in caso di apparecchiature modulari, la riduzione delle prestazioni), nonché la rinuncia parziale allo studio di materiali particolarmente costosi o richiedenti apparecchiature accessorie molto costose.

In particolare:

*-Unità di Trento:
riduzione da 6 a 2-3 macchine bi-processore della classe HP ProLiant Server DL140;*

*-Unità dell'Aquila:
rinuncia all'acquisto del criostato a gas di scambio, che impedirà di studiare alcuni campioni liquidi sottoraffreddati per la difficoltà di avere un'adeguata velocità di raffreddamento.*

*-Unità di Messina:
rinuncia all'acquisto del probe CMAS per lo spettrometro NMR; le misure NMR previste all'interno del progetto verranno parzialmente effettuate in collaborazione con il gruppo di Martin, Iowa State University, o con quello di Mustarelli, Dipartimento di Chimica Fisica, Pavia.*

*-Unità di Perugia:
riduzione delle attività sui metalli liquidi che sono molto costosi sia di per sé, sia soprattutto per quanto riguarda le celle per contenerli.*

L'obiettivo del presente programma di ricerca è una migliore comprensione dei meccanismi di interazione e di correlazione esistenti fra i modi vibrazionali e i fenomeni di rilassamento che sono presenti nei sistemi disordinati quali vetri (forti e fragili), metalli liquidi, membrane a scambio ionico. Le interazioni in questione si manifestano in varie proprietà del sistema. Da un lato, esse (insieme alla presenza di disordine strutturale) attenuano le onde acustiche propaganti; dall'altro, introducono correlazioni fra le proprietà vibrazionali e quelle governate dalla diffusione degli atomi a alta temperatura. Gli obiettivi specifici del progetto sono i seguenti:

1) Studio, con varie tecniche sperimentali, dell'attenuazione delle onde acustiche propaganti. I dati disponibili al momento indicano che sia il disordine strutturale che i rilassamenti contribuiscono all'attenuazione, in misura dipendente sia dalla temperatura che dal vettore di propagazione Q dell'onda. A alti valori di Q prevale il meccanismo strutturale, mentre a valori bassi prevale quello dinamico, e nella regione intermedia esiste un meccanismo la cui natura non è al momento nota. Ci si propone pertanto di studiare questa zona tramite scattering anelastico di luce ultravioletta, raggi X e neutroni, a varie temperature e su differenti sistemi. Gli esperimenti saranno effettuati presso le sedi delle unità partecipanti, presso il sincrotrone Elettra di Trieste, e presso le installazioni europee ILL e ESRF di Grenoble. Oltre alle misure di scattering anelastico, saranno eseguite misure calorimetriche in funzione della temperatura. I sistemi considerati saranno vetri di vario grado di fragilità, glass-former metallici e sistemi molecolari complessi (membrane a scambio ionico).

2) Si studierà la generalità delle correlazioni, recentemente osservate sperimentalmente, fra proprietà vibrazionali e proprietà di diffusione a alta temperatura. Queste osservazioni indicano che è possibile prevedere, per esempio, la viscosità di un sistema vicino alla transizione vetrosa, sulla base delle sue proprietà vibrazionali a bassa temperatura. Intendiamo indagare se questa importante caratteristica è di validità generale, estendendo lo studio a altri sistemi, in funzione del loro grado di fragilità, sotto l'effetto di perturbazioni esterne (pressione) e in seguito a differenti storie termiche. La tecnica che useremo sarà lo scattering anelastico della luce ultravioletta, dei raggi X e dei neutroni.

La simulazione numerica fornisce importantissime indicazioni in questo tipo di ricerca. Si eseguiranno pertanto simulazioni al computer su vari sistemi: vetri forti e fragili, metalli liquidi, sistemi modello (vetri di Lennard-Jones, modelli disordinati su reticolo), relativamente ai problemi elencati ai punti (1) e (2). Si eseguiranno anche simulazioni su sistemi realistici (quale SiO₂) per individuare la natura dei sistemi a due livelli, che determinano le proprietà termiche anomale dei vetri a bassa temperatura.

Innovazione rispetto allo stato dell'arte nel campo

(RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI RELATIVI AL MODELLO A ORIGINALE)

Alcune delle apparecchiature che verranno usate, sono altamente innovative e uniche nel loro genere: lo spettrometro neutronico BRISP a ILL, nella cui realizzazione l'unità di Perugia e' stata ampiamente coinvolta, lo spettrometro per scattering anelastico nell'ultravioletto HIREUV, realizzato e attualmente funzionante presso l'unità dell'Aquila, e la linea di luce IUVS (Inelastic UltraViolet Scattering) presso il Sincrotrone Elettra di Trieste, che partecipa come ente finanziatore esterno dell'unità di Trento. Inoltre, i gruppi partecipanti possiedono una notevole esperienza e continuita' di attivita' presso le grandi macchine europee di Grenoble, ESRF e ILL; le loro competenze e disponibilita' sperimentali sono integrate e complementari.

Relativamente alla connessione tra proprieta' diffusive e vibrazionali, ci proponiamo di cercare una interpretazione che unifichi le recenti evidenze sperimentali [1a,5,6,7] testando le correlazioni osservate tra fattore di non ergodicita', rapporto di Poisson e viscosita' su un sistema fissato al variare di parametri esterni quali pressione e storia termica [28]. Questo riveste grande importanza, in quanto al variare dei parametri di controllo con cui avviene la transizione vetrosa, quali velocita' di raffreddamento (quenching rate) e di pressurizzazione (crunching rate), cambia la zona della superficie dell'energia potenziale in cui il sistema si arresta nello stato vetroso, e in particolare cambia l'energia potenziale. Evidenze numeriche [20] e sperimentali [21,22] mostrano che a diverse zone della superficie dell'energia potenziale, corrispondono diverse proprieta' (le curvature) dei minimi locali, e quindi ci aspettiamo che sistemi preparati con storie termiche molto diverse presentino proprieta' vibrazionali diverse.

Per quanto riguarda i meccanismi di attenuazione delle onde acustiche, la riga Brillouin osservata in seguito a un evento di scattering anelastico e' allargata da diversi possibili meccanismi: il disordine strutturale, l'interazione con processi di tipo rilassamentale, e gli effetti anarmonici. I meccanismi hanno pesi differenti (i) a differenti temperature, (ii) a seconda del valore del vettore d'onda Q scambiato nell'evento di scattering. Come accennato nel paragrafo (2.2), i dati sperimentali disponibili al momento sul vetro duro SiO_2 indicano che il meccanismo strutturale prevale a $Q > 1 \text{ nm}^{-1}$, quello dinamico per $Q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$, e che nell'intervallo intermedio fra questi valori e' presente un meccanismo la cui natura non e' nota e che produce un allargamento che cresce piu' velocemente di Q^2 . Intendiamo studiare la dipendenza in temperatura dell'allargamento in questa regione, nonche' verificare la generalita' di questo comportamento estendendo lo studio sia a vetri forti che fragili. In particolare, si studieranno i vetri duri SiO_2 e GeO_2 , i vetri polimerici fragili e intermedi bi-fenil-policarbonato e 3-metil-pentano, i vetri borati $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, dove M rappresenta il catione alcalino (Li, Na, K, Cs) o il catione Ag. I vetri borati (preparati e caratterizzati strutturalmente tramite NMR dall'unità di Messina) rappresentano una classe di sistemi in cui e' possibile variare, in modo controllato ed in un intervallo relativamente ampio, l'anarmonicita' del sistema [17], e quindi evidenziare il contributo di questo fattore all'allargamento della riga.

Per quanto riguarda lo studio delle membrane, si determinerà la dinamica di particella singola dell'idrogeno e del deuterio. La dinamica di particella singola e' utile, fra l'altro, per distinguere il moto del polimero da quello dei protoni. Questo tipo di informazione e' importante per studiare la connettività della matrice polimerica che e', a sua volta, connessa con il regime critico di percolazione che determina le proprieta' di trasporto.

Informazioni addizionali potranno essere ottenute dall'analisi dei modi collettivi dell'acqua assorbita dalla membrana, che risentono di tutti i processi di rilassamento presenti nella membrana stessa. Quindi dati importanti possono essere dedotti dallo scattering coerente dei neutroni e da misure complementari di scattering della raggi X.

Per questo progetto, lo studio sperimentale sara' effettuato tramite scattering anelastico nell'ultravioletto, dei raggi X e di neutroni. E' da notare che per questa ricerca gli spettrometri IUVS e HIREUV da un lato, e gli spettrometri per neutroni IN1, IN16, BRISP, nonche' le linee di luce ID16 e ID28 (ESRF), dall'altro, sono complementari e mutuamente integranti per quanto riguarda sia la regione di Q scambiato che il sistema studiabile. Saranno anche utilizzate tecniche di spettroscopia meccanica ed ultrasonica, dilatomia, DSC, calorimetria a basse temperature, e NMR.

Un ruolo importante sara' giocato dalle simulazioni numeriche su sistemi realistici (SiO_2 , GeO_2) e su sistemi modello (vetri di Lennard-Jones e modelli disordinati su reticolo, sia tridimensionali che bidimensionali). A tale proposito, sara' di fondamentale importanza poter simulare sistemi di dimensioni piu' grandi possibile per riuscire a calcolare il fattore di struttura dinamico a valori di Q abbastanza bassi da poter essere confrontati con i dati sperimentali nella zona di crossover fra il regime di attenuazione strutturale e quello dinamico. In questo senso, si pensa di eseguire simulazioni anche su sistemi bidimensionali, che a parita' di atomi coinvolti consentono l'indagine su sistemi molto piu' grandi [19]. Saranno anche effettuate simulazioni numeriche su metalli liquidi polivalenti, 3-metil-pentano, soluzioni acquose di LiCl e CaCl_2 , e su vetri realistici quali SiO_2 (e se possibile GeO_2), al fine di individuare la natura dei sistemi tunnel a due livelli in vetri.

Criteri di verificabilità

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.

Elenco delle Unità di Ricerca

Sede dell'Unità Università degli Studi di TRENTO
Responsabile Scientifico Gabriele VILIANI
Finanziamento assegnato Euro 20.500

Compito dell'Unità

Esperimenti di scattering inelastico nell'ultravioletto, dei raggi X e dei neutroni su vetri forti (SiO₂, GeO₂, vetri borati) e fragili/intermedi (bi-fenil-policarbonato e 3-metil-pentano), in collaborazione con le altre tre unità; simulazione numerica su vetri (in collaborazione con l'unità dell'Aquila), metalli liquidi (in collaborazione con l'unità di Perugia) e sistemi a due livelli (in collaborazione con l'unità di Messina)

Sede dell'Unità Università degli Studi di MESSINA
Responsabile Scientifico Giuseppe CARINI
Finanziamento assegnato Euro 31.500

Compito dell'Unità

Preparazione di vetri borati del tipo R(M₂O)-(B₂O₃), dove M= metallo alcalino, con R frazione molare variabile; preparazione di polimeri amorfi lineari e reticolati quali polyethylene-oxide, linear polyethylene, network polimerici eterociclici. Caratterizzazione strutturale dei sistemi tramite diffrazione dei raggi X e calorimetria differenziale. Studio della dinamica vibrazionale e di rilassamento tramite scattering inelastico della luce (spettroscopia Brillouin e Raman) e di neutroni (in collaborazione con le unità dell'Aquila, Perugia e Trento), calorimetria a basse temperature e spettroscopia meccanica.

Sede dell'Unità Università degli Studi di PERUGIA
Responsabile Scientifico Francesco SACCHETTI
Finanziamento assegnato Euro 33.750

Compito dell'Unità

Studio della dinamica vibrazionale e di rilassamento tramite scattering dei neutroni su membrane a scambio ionico (tipo nafion) in collaborazione con l'unità dell'Aquila, e vetri forti e fragili (in collaborazione con le unità di Messina e Trento); simulazione numerica su vari metalli liquidi polivalenti.

Sede dell'Unità Università degli Studi de L'AQUILA
Responsabile Scientifico Michele NARDONE
Finanziamento assegnato Euro 32.250

Compito dell'Unità

Esperimenti di scattering inelastico nell'ultravioletto su vetri forti (SiO₂, GeO₂, vetri borati preparati e caratterizzati dall'unità di Messina) e fragili (3-metil-pentano, bi-fenil-policarbonato) per lo studio dei processi di attenuazione delle onde acustiche, in collaborazione con le unità di Trento e Messina; studio delle eccitazioni trasversali sui sistemi 3-metil-pentano e ortoterfenile; simulazione numerica sul sistema soluzioni acquose di LiCl e CaCl₂.

