

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA
Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

TESI DI LAUREA IN FISICA

**Studio della dinamica
vibrazionale
del quarzo amorfo tramite
diffusione anelastica
di luce e raggi X**

Relatori:

Prof. Giancarlo Ruocco
Prof. Giovanni Signorelli

Laureando:

Tullio Scopigno

Anno Accademico 1996-1997

Indice

1	Introduzione	9
1.1	Generalità sui sistemi disordinati	9
1.1.1	La transizione vetrosa	10
1.1.2	Proprietà termiche dei vetri	12
1.2	Le proprietà vibrazionali dei vetri	14
1.2.1	Le tecniche più diffuse per l'analisi della dinamica reticolare	14
1.2.2	Scopo della tesi	16
2	I modi normali di un solido armonico	17
2.1	La matrice dinamica	18
2.2	Il caso dei cristalli	20
2.3	La quantizzazione delle vibrazioni atomiche: il concetto di fonone	22
2.4	Il fattore di struttura dinamico	24
3	Interazione radiazione materia: il fenomeno della diffusione	31
3.1	Introduzione	31
3.2	L'effetto Raman: fenomenologia classica	32
3.3	La sezione d'urto di diffusione: trattazione quantistica	34
3.3.1	Lo schema di interazione e la matrice di scattering	35
3.3.2	Lo sviluppo della matrice S ed il teorema della risposta lineare	37
3.3.3	L'interazione radiazione materia e i termini di diffusione	38

4	La diffusione anelastica nei sistemi disordinati	41
4.1	La sezione d'urto per la diffusione di luce visibile	41
4.2	I fenomeni indotti	44
4.2.1	La polarizzabilità: definizione operativa	45
4.2.2	Lo sviluppo multipolare e le polarizzabilità di ordine superiore	46
4.2.3	Campo locale e campo indotto	47
4.3	La diffusione della luce da solidi disordinati	48
4.3.1	Il cristallo armonico <i>elettricamente</i> ordinato	52
4.3.2	I cristalli con polarizzabilità distribuite in maniera casuale	54
4.3.3	I sistemi amorfi	56
4.4	La sezione d'urto per la diffusione anelastica di raggi X	57
5	Apparato sperimentale	63
5.1	Introduzione	63
5.2	La strumentazione per la diffusione della luce	63
5.2.1	Il SOPRA DMDP 2000	65
5.2.2	La cella e il riscaldatore	69
5.3	La strumentazione per la diffusione anelastica di raggi X	75
5.3.1	Descrizione generale	75
5.3.2	Il funzionamento dei monocromatori	76
5.3.3	Le modifiche al riscaldatore	79
6	Presentazione dei risultati	83
6.1	Spettri Brillouin (BLS)	83
6.2	Spettri raggi X (IXS)	91
7	Conclusioni	101
7.1	Le misure di diffusione della luce	103
7.2	Le misure di diffusione di raggi X	105
7.3	La natura dell'attenuazione del suono nel $v\text{-SiO}_2$	107

7.4	L'andamento in temperatura della dinamica vibrazionale	113
A	Il calcolo della funzione di correlazione degli spostamenti per un cristallo armonico	117
B	L'uso dell'interferometro nella determinazione delle frequen- ze per le misure di BLS	121
C	Un modello anarmonico per l'andamento della velocità del suono	127
	C.1 La catena lineare anarmonica con accoppiamento a primi vicini	127
	C.2 L'estensione ai secondi vicini	129
D	La velocità del suono dalla teoria dell'elasticità	135

Elenco delle figure

5.1	Apparato sperimentale per le misure di diffusione di luce visibile.	65
5.2	Schema di un doppio monocromatore in configurazione Fastie-Elbert: R-Reticoli S-Specchi sferici P-Prismi di accoppiamento F-Fenditure di ingresso(1),passo esterno(2/3), uscita(4)	67
5.3	Riscaldatore di grafite - vista nella direzione del fascio incidente	70
5.4	Flangia passante - vista nella direzione del fascio incidente - il crogiuolo è ruotato in modo che il passante più lungo non si trovi sui cammini ottici del sistema	72
5.5	Cella da vuoto.	74
5.6	Schema della linea di luce BL21-ID16: A-Premonocromatore B-Monocromatore C-Specchio torico D-Campione E-Analizzatori F-Rivelatori a) vista dall'alto b) vista laterale	77
5.7	Flangia portacampione modificata per le misure di IXS.	81
6.1	Spettri Brillouin a temperatura ambiente in differenti configurazioni.	84
6.2	Fit di un'eccitazione longitudinale mediante la routine di minimizzazione minuit. Il valore finale di frequenza e larghezza è dedotto dalla media SS/AS.	86
6.3	Andamento in temperatura: configurazione 90^0	87
6.4	Andamento in temperatura: configurazione 180^0	88
6.5	Posizioni e larghezze di picco in funzione della temperatura.	90
6.6	Velocità del suono in funzione della temperatura: la sovrapposizione dei valori ottenuti nelle due configurazioni 90^0 e 180^0 è indice di dispersione lineare.	91
6.7	Esempio di fit dei dati IXS.	93
6.8	Evoluzione spettrale a $T = 1375 K$ per diversi valori di momento scambiato.	94

6.9	Curve di dispersione a $T = 1375 K$. Sono riportati sia i massimi del fattore di struttura dinamico che della corrente.	95
6.10	Larghezza di riga del segnale anelastico, deconvoluta dalla risoluzione.	96
6.11	Evoluzione in temperatura dell'eccitazione a $q = 1.6 nm^{-1}$	98
6.12	Evoluzione in T dei parametri DHO per $q = 1.6 nm^{-1}$	99
6.13	Rapporto d'intensità del segnale anelastico/elastico.	100
7.1	Andamento sperimentale della velocità del suono confrontato con quello previsto dalla teoria dell'elasticità: la linea continua è ottenuta a partire dai dati disponibili in letteratura per i moduli E e G.	104
7.2	Verifica della legge $\Gamma \propto q^2$ dal confronto di diverse tecniche sperimentali.	108
7.3	Confronto delle <i>FWHM</i> sperimentali con i valori ottenuti da recenti tentativi di simulazione.	109
7.4	Procedura di <i>shrinking</i> dei dati neutronici.	115
7.5	Spostamento in temperatura dei modi alle frequenze corrispondenti a $q = 1.6 nm^{-1}$ e $q = 0.036 nm^{-1}$ (Diffusione anelastica di raggi X, Diffusione anelastica Brillouin), riportato assieme all'andamento del massimo del <i>boson peak</i> (Diffusione anelastica di neutroni, Diffusione Raman).	116
B.1	Errore commesso nell'indirizzare il reticolo in base alla taratura frequenza/step: lo step impostato corrisponde in realtà ad una frequenza diversa. Le frequenze sono inoltre corrette dalla discretizzazione dello step di motore, ma in questo caso la modifica viene registrata nei dati di uscita. Il periodo di oscillazione è di circa 2000 step, qui è stato diminuito a scopo di presentazione.	123
B.2	Effetto dell'ellitticità della barra, si può osservare il periodo e l'ampiezza dell'effetto	125
B.3	Esempio di utilizzo dell'interferometro. È riportata la SS e l'AS cambiata di segno per i due spettri corretto e non, entrambi centrati rispetto alla linea elastica. Si può osservare l'entità della correzione: si passa da $22 mk$ a $6 mk$ di asimmetria.	126

C.1 Andamento qualitativo della curva di dispersione per diversi valori del parametro ρ_0	132
---	-----

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Generalità sui sistemi disordinati

Nel campo della fisica della materia è universalmente riconosciuta la classificazione dei sistemi solidi in **cristallini** e **amorfi**. Questa distinzione si basa sulla presenza o meno del cosiddetto *ordine a lungo range*. In altre parole *si definisce cristallo un solido costituito da atomi (o gruppi di atomi) disposti periodicamente su di un reticolo tridimensionale della dimensione del cristallo stesso*. Per contro un amorfo è *un solido che non possiede la periodicità "a lungo range" caratteristica del cristallo*. All'interno dei sistemi amorfi viene poi individuata la categoria dei vetri, ovvero dei *sistemi amorfi che esibiscono una transizione vetrosa*, alla quale appartiene l' SiO_2 .

La transizione vetrosa è una transizione di fase alquanto complessa e per molti aspetti non ancora del tutto compresa; non esiste in effetti uno schema generale che inquadri in maniera globale il fenomeno, tutte le teorie formulate sinora si limitano a spiegarlo parzialmente e non di rado giungono a conclusioni molto diverse sui meccanismi microscopici che sono alla base della transizione stessa. Nelle sezioni seguenti viene descritta la fenomenologia della transizione vetrosa, presentando anche una veloce rassegna delle teorie più diffuse per la sua spiegazione microscopica; vengono inoltre messi in risalto alcuni comportamenti "anomali" che lo stato vetroso presenta rispetto a quello cristallino.

1.1.1 La transizione vetrosa

Le possibili fasi per un sistema che si può trovare sotto forma di vetro, o, come si usa dire brevemente, di un *glass-former*, sono tre: quella cristallina, quella amorfa e quella liquida. Partendo dalla fase liquida e diminuendo la temperatura può avere luogo sia il processo di *cristallizzazione* che quello di *vetrificazione*. Un modo per differenziare i due fenomeni può essere quello di osservare la densità del sistema al variare della temperatura: nel primo caso, la cristallizzazione, si osserva un brusco salto di densità ad una temperatura caratteristica, che viene indicata con T_m ; nel secondo caso il liquido, raggiunta la temperatura T_m , non cristallizza e si "*sottoraffredda*" (rimane cioè liquido in condizioni termodinamiche nelle quali è più stabile la fase cristallina). Diminuendo ulteriormente la temperatura, si raggiunge una T_g , alla quale è la pendenza della curva $\rho(T)$ a cambiare gradualmente. In base a questa semplice descrizione, sembrerebbe scontato identificare nei due casi **transizioni di fase termodinamiche** del primo e secondo ordine rispettivamente. In effetti, in base alla classificazione di Ehrenfest, i parametri termodinamici "del primo ordine" come il volume e la densità subiscono nei due casi una discontinuità nella funzione stessa (primo ordine) e nella sua derivata (secondo ordine). Seguendo rigidamente questa interpretazione si giunge però, attraverso la semplice applicazione di equazioni termodinamiche nell'intorno del punto critico, a previsioni teoriche, in pratica a relazioni tra T_g , pressione, conducibilità e capacità termica che non trovano conferma sperimentalmente [1]. Esistono ulteriori evidenze sperimentali che non trovano collocazione in una teoria puramente termodinamica: per esempio si osserva, nel caso della vetrificazione, una dipendenza della T_g dalla velocità di raffreddamento, tale da impedire una identificazione univoca della T_g stessa; in pratica al diminuire del *cooling rate* aumenta la zona di sottoraffreddamento e diminuisce quindi la T_g . Oltre a ciò lo stato amorfo è uno stato metastabile, nel senso che anche dopo la stabilizzazione ad una data temperatura questo evolve, muovendosi nello spazio dei parametri P, V, T , verso traiettorie caratteristiche di tempi di raffreddamento più lunghi e quindi T_g più basse. L'esigenza di una definizione univoca della temperatura di transizione ha portato a **teorie di tipo calorimetrico** che riconoscono all'entropia un ruolo fondamentale nel fenomeno. L'idea di base sta nel fatto che l'entropia del liquido sottoraffreddato non può scendere al di sotto del corrispondente valore nella fase cristallina per non violare il terzo principio della termodinamica. L'identificazione della *temperatura ideale di transizione calorimetrica* viene fatta

sperimentalmente, in base alla relazione termodinamica $S = \int^T C_p dT'/T'$, estrapolando a zero la differenza delle aree sotto la curva della capacità termica in funzione del logaritmo della temperatura, per le due fasi liquida e cristallina (nel liquido sottoraffreddato la C_p , parametro del secondo ordine, subisce una discontinuità alla T_g , mentre nel cristallo è continua fino alla T_m).

La non univocità della temperatura di transizione vetrosa non è legata solo al gradiente di raffreddamento del liquido superraffreddato, ma anche alla *scala dei tempi caratteristica del processo di osservazione impiegato*. Questo importante aspetto ha spinto verso la formulazione di teorie che interpretano la transizione in termini di **processi di rilassamento**. Al diminuire della temperatura il cambio configurazionale che causa il *rilassamento* del liquido, avviene sempre più lentamente fino a che, alla T_g , il materiale acquista il comportamento tipico del solido, sperimentando un forte aumento della viscosità; in altre parole il tempo di rilassamento τ_r caratteristico di un *glass-former* dipende dalla temperatura, in particolare cresce al diminuire di quest'ultima. L'aspetto importante del fenomeno è che, fissata una certa temperatura e quindi un certo τ_r , le proprietà macroscopiche del sistema dipendono dal tipo di osservazione che si effettua. Utilizzando sonde spettroscopiche con tempi caratteristici τ_0 (inverso della frequenza) più lunghi di τ_r , il sistema si comporta come un liquido, se invece $\tau_0 < \tau_r$ allora le proprietà del sistema sono quelle caratteristiche di un solido. La condizione $\tau_0 = \tau_r$ individua una temperatura di transizione $T_g(\tau_0)$ per le quantità termodinamiche del secondo ordine (per esempio la capacità termica) che esibiscono una discontinuità. Accanto a questo, che è il principale meccanismo di rilassamento di un vetro, detto *rilassamento α* , sono individuabili altri meccanismi di riarrangiamento strutturale: in alcuni polimeri ad esempio si osserva un rilassamento, detto β , che avviene a temperature ben al di sotto della T_g e che corrisponde alla mobilità di alcuni gradi di libertà interni del polimero piuttosto che alla dinamica diffusiva del centro di massa del polimero stesso.

Menzioniamo infine un'altra importante teoria, detta del **volume libero**, che si basa su un'assunzione secondo la quale il volume totale a disposizione di un liquido si divide in una parte occupata dagli atomi/molecole e una parte "vuota" disponibile per il moto delle particelle stesse; al diminuire della temperatura il volume libero "si contrae" sempre di più. L'idea di base sta nel fatto che il moto diffusivo caratteristico del liquido, può avere luogo solo se il rapporto tra i volumi libero/occupato è al di sopra di un certo valore critico, al di sotto del quale gli atomi restano "congelati" all'

interno dei loro poliedri di Voronoi¹. Senza entrare troppo nei dettagli di questa teoria, per mostrare ancora una volta la varietà delle interpretazioni che regnano, è opportuno notare come Cohen (1979) abbia sviluppato modelli di simulazione basati sulla teoria dei percolatori applicata a clusters finiti di liquido arrivando a calcolare gli andamenti di entropia e capacità termica e riconoscendo nella transizione vetrosa una transizione del primo ordine piuttosto che del secondo.

1.1.2 Proprietà termiche dei vetri

Una delle prime evidenze sperimentali di comportamenti anomali storicamente osservate nei vetri è quella degli andamenti della capacità e conducibilità termica a bassa temperatura che è decisamente differente da quella dei solidi ordinati. La capacità termica di un solido ad alta temperatura risulta essere costante indipendentemente dalla sua struttura e questo andamento è ben descritto dal principio di equipartizione che assegna un'energia $K_B T$ ad ogni coppia di gradi di libertà potenziale e cinetico, nell'ipotesi di una dinamica di tipo armonico. Ben diversa è la situazione alle basse temperature, cioè quando $K_B T$ diviene confrontabile con l'energia tipica vibrazionale del solido. Nel caso cristallino, le proprietà termiche che sperimentalmente si osservano risultano ben comprese nell'ambito della teoria di Debye: si assume in questo caso una legge di dispersione lineare $\omega = ck$ per le autofrequenze del sistema con la conseguente densità di stati $\rho(\omega) \sim \omega^2$, troncata alla frequenza ω_D dalla necessaria normalizzazione degli stati: $\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N$, arrivando così a dimostrare che l'energia è proporzionale alla quarta potenza della temperatura. Di conseguenza si ricava per esempio il ben noto andamento della capacità termica $C \sim T^3$ che ben descrive il comportamento sperimentalmente osservato. Partendo poi dalla relazione $\kappa \sim \int_0^{\omega_D} C(\omega)v(\omega)l(\omega)d\omega$, in cui v e l sono velocità e libero cammino medio delle eccitazioni del sistema, si riesce a descrivere in maniera soddisfacente anche quello della conducibilità termica che sperimentalmente risulta crescere col cubo della temperatura fino a circa 10 K per poi diminuire esibendo così un massimo ad una ben definita temperatura. In effetti fino a 10 K il libero cammino medio $l(\omega)$ è dettato unicamente dalle dimensioni del cristallo, essendo la popolazione fononica molto bassa. Di conseguenza la conducibilità "segue" la capacità termica ($\kappa \sim T^3$).

¹Il poliedro di Voronoi è il luogo dei punti più vicini ad un dato sito che non ad ogni altro, in pratica l'analogo della cella di Wigner Seitz.

Al di sopra di questa temperatura il libero cammino medio inizia ad essere ridotto dai processi *Umklapp* fonone-fonone compensando così la crescita cubica della capacità termica; si spiega così il picco osservato. Nel caso dei vetri invece, in questa regione di temperature, si osserva un comportamento molto diverso e inaspettato sulla base della seguente osservazione: diminuendo la temperatura sia il libero cammino medio che le lunghezze d'onda dei fononi termicamente eccitati aumentano; ci si aspetterebbe dunque che il disordine strutturale non giochi alcun ruolo nella caratterizzazione dei fononi di grande lunghezze d'onda e quindi nelle proprietà termiche del sistema. La capacità termica mostra viceversa un eccesso rispetto al cristallo fino a temperature dell'ordine dei 100 K con un andamento del tipo $C \sim aT + bT^3$ in cui la parte lineare predomina fino a 1 K e b è maggiore del valore previsto dalla teoria di Debye. Anche la conducibilità ha un comportamento anomalo: alle basse temperature cresce col quadrato della temperatura fino a 10 K circa, quindi mostra un *plateau* per poi continuare a crescere verso il valore del cristallo, al quale si approssima al di sopra dei 150 K. Queste discrepanze nelle proprietà termiche hanno portato a ipotizzare l'esistenza di eccitazioni elementari peculiari dei vetri che si manifestano fino a temperature di 1 K circa. Senza entrare troppo nei dettagli, mi limito a discutere rapidamente la teoria che meglio descrive la fenomenologia osservata, introdotta nel 1972 da Anderson e detta dei *Two Level System* (TLS) [2, 3, 4]. Si ipotizza un effetto di anarmonicità del potenziale di interazione interatomico, che porta all'esistenza di due distinte posizioni di equilibrio per alcuni nuclei. La doppia buca alla quale questo effetto è associato è asimmetrica e provoca uno *splitting* dello stato fondamentale creando appunto due livelli. A partire dai parametri microscopici del sistema si dimostra che per eccitazioni al di sopra dei 10^{-4} eV la dinamica è praticamente armonica, mentre al di sotto esiste la possibilità di *tunneling* tra le due buche con energie in gioco $0.1 K < E/K_B < 1 K$, che dunque rientrano nel *range* in cui si osservano le anomalie. La teoria sviluppata da Anderson permette di calcolare le proprietà termiche nella regione di temperatura di interesse, assumendo una distribuzione della densità dei TLS indipendente dallo *splitting* energetico. Per esempio si trova un andamento lineare della capacità termica² e un libero cammino medio di tipo $l \sim T^{-1}$ che insieme rendono conto anche della dipendenza $\kappa \sim T^2$ sperimentalmente

²Ovviamente questo risultato è valido se il tempo caratteristico dell'esperimento calorimetrico è maggiore del tempo di rilassamento di tutti i TLS, in caso contrario solo una frazione di questi ultimi "risponde" alla sollecitazione esterna, e la capacità termica ha in questo caso una crescita logaritmica col tempo caratteristico della sonda.

osservata.

1.2 Le proprietà vibrazionali dei vetri

Le proprietà termiche di un solido sono strettamente legate alla sua dinamica microscopica: in effetti le anomalie della capacità e conducibilità termica nei vetri sono conseguenza di proprietà dinamiche sostanzialmente differenti rispetto a quelle del caso cristallino.

L'evidenza sperimentale più eclatante, in questo senso, è data dalla presenza in sistemi vetrosi di una banda spettrale che si estende nel range ($1 \div 100 \text{ cm}^{-1}$) osservabile con le tecniche di scattering Raman e scattering anelastico incoerente di neutroni. La caratteristica principale di questa banda spettrale, da cui il nome di *Boson peak*, è data dalla sua dipendenza dalla temperatura: la sua intensità e la sua forma sono legate alla temperatura inversamente³ attraverso il fattore di popolazione di Bose-Einstein.

La natura del *Boson peak* è stata lungamente dibattuta negli ultimi anni e tuttora non è stata trovata un'interpretazione univoca nel senso che non è ben chiaro quali siano i gradi di libertà all'origine di questa componente spettrale. Secondo alcuni i modi coinvolti sono di tipo rilassamentale, secondo altri vibrazionale; tra questi ultimi poi non vi è accordo sul carattere delle vibrazioni: esistono teorie che lo associano a eccitazioni localizzate, propaganti in forma fononica, oppure fortemente anarmoniche.

Nei prossimi capitoli i concetti di modo localizzato, esteso e propagante saranno approfonditi allo scopo di far luce sulla dinamica vibrazionale del $v\text{-SiO}_2$ (quarzo amorfo).

1.2.1 Le tecniche più diffuse per l'analisi della dinamica reticolare

I possibili approcci per lo studio della dinamica dei solidi, e quindi per la determinazione di grandezze fondamentali quali la densità di stati vibrazionali, il fattore di struttura dinamico e la forma spaziale dei modi normali del sistema, sono sostanzialmente due: uno di tipo simulativo, basato su tecniche computazionali al calcolatore e l'altro di tipo sperimentale.

³In realtà, come vedremo nel seguito, sono presenti tal volta delle piccole deviazioni da questa osservazione, che sono state evidenziate recentemente con il miglioramento delle tecniche sperimentali.

Nel primo caso due delle possibilità più utilizzate sono:

La dinamica molecolare simula il moto dei costituenti utilizzando le equazioni di Newton a partire da un potenziale di interazione interatomico che descriva in modo sensato il *glass-former* di interesse. Il sistema viene "creato" a temperature al di sopra della T_m e viene quindi lentamente portato nella regione di sottoraffreddamento; quindi è raffreddato (*quenched*) scendendo rapidamente in temperatura fino a qualche *kelvin*, ed equilibrato aspettando un tempo sufficientemente lungo.

A questo punto il sistema stabilizzato viene fatto evolvere nel tempo, ed è possibile calcolare i valori medi temporali delle quantità dinamiche di maggior interesse, quali quelle precedentemente citate.

L'analisi dei modi normali calcola la *matrice dinamica* del sistema, quantità che sarà introdotta nel capitolo seguente, legata di fatto alle costanti di forza, a partire da un potenziale di prova di tipo armonico e dalla *configurazione inerente*, cioè dalle posizioni atomiche di equilibrio (che possono essere ottenute, ad esempio, come risultato delle simulazioni di dinamica molecolare). La matrice dinamica permette poi, attraverso la diagonalizzazione diretta o l'applicazione di altre tecniche tra le quali menzioniamo il *metodo dei momenti*, il calcolo delle quantità dinamiche.

Le tecniche sperimentalmente utilizzabili sono molteplici, le tre cui facciamo riferimento sono certamente le seguenti:

Lo scattering della luce si basa sull'analisi dello spettro prodotto dall'interazione tra il campo elettromagnetico alle frequenze ottiche e il campione. A seconda della regione studiata si parla di *diffusione Brillouin* ($0 \div 1 \text{ cm}^{-1}$) o di *diffusione Raman* ($1 \div 100 \text{ cm}^{-1}$).

Lo scattering di neutroni ha luogo dall'interazione tra i neutroni e i nuclei degli atomi del campione studiato. La sezione d'urto si divide in questo caso in una parte *coerente* originata dalla ricostruzione del segnale diffuso *in fase* dai vari atomi, che permette, in alcuni casi particolari, di studiare le eventuali eccitazioni collettive del solido nella regione dei *meV*, e in una *incoerente* che è dovuta alla sovrapposizione delle particelle diffuse dai singoli atomi *senza* una relazione di fase fissata, legata in questo caso direttamente alla densità di stati del sistema.

Lo scattering anelastico di raggi X è poi una nuova promettente tecnica che permette, attraverso l'interazione tra il campo elettromagnetico alle lunghezze d'onda dell'Angstrom e il campione, lo studio delle eccitazioni elementari in una regione inaccessibile, in molti casi, alla spettroscopia neutronica.

1.2.2 Scopo della tesi

La dinamica dei solidi amorfi è a tutt'oggi un problema molto dibattuto, ben lontano dall'essere compreso a fondo e formalizzato in una visione generale. Un punto fermo sembra però essere la dipendenza della natura delle eccitazioni elementari dal loro range di frequenza.

La regione delle alte frequenze, diciamo $\tilde{\nu} > 500 \text{ cm}^{-1}$ è certamente quella meglio compresa, dominata dai modi di vibrazione intermolecolari e dal comportamento di singola particella. In altre parole in questa regione, considerando per esempio il $v\text{-SiO}_2$, lo spettro del solido non è molto diverso da quello di un ipotetico tetraedo Si-O_4 .

Il comportamento nelle regioni di bassa ($0 \div 10 \text{ cm}^{-1}$) e media ($10 \div 500 \text{ cm}^{-1}$) frequenza è invece ancora poco chiaro: il principale problema, in un approccio di tipo sperimentale, risiede nel collegamento tra le quantità misurate e le proprietà vere e proprie del sistema. Oltre a questo, fino a qualche anno fa esistevano limiti ben precisi alle regioni spettrali accessibili: da questo punto di vista l'avvento della diffusione anelastica di raggi X rappresenta certamente un grosso passo in avanti.

Lo scopo di questa tesi è quello di far luce, almeno parzialmente, sull'origine e le caratteristiche del comportamento dinamico di uno dei glass-formers più diffusi e per questo lungamente studiati: il $v\text{-SiO}_2$, attraverso l'interpretazione dei risultati ottenuti dall'utilizzo di due diverse tecniche sperimentali, che permettono l'accesso a diverse regioni dello spazio ω, q : *la diffusione Brillouin e lo scattering anelastico di raggi X*.

Capitolo 2

I modi normali di un solido armonico

La descrizione analitica della dinamica di un solido è di per sè un problema molto affascinante, essendo questa legata, oltre che alle proprietà ottiche del sistema di interesse nel presente contesto (diffusione del campo elettromagnetico), anche al comportamento di grandezze fondamentali nella fisica dei solidi quali calore specifico e conducibilità termica.

È proprio la diversità tra i valori che queste grandezze assumono, in particolare alle basse temperature, insieme al diverso comportamento ottico, a seconda che si stia trattando un solido cristallino o un amorfo, a suggerire la fondamentale differenza nella dinamica vibrazionale delle due fasi, ordinata e non.

La difficoltà formale che si incontra nel trattare le proprietà dinamiche di un solido, viene normalmente ridotta da alcune approssimazioni di fondamentale importanza: con la prima e più rilevante, l'ipotesi adiabatica si separa il moto elettronico da quello nucleare. Si assume cioè che la dinamica elettronica avvenga su una scala temporale molto più breve rispetto a quella della dinamica nucleare, in modo che gli elettroni si muovono a nuclei fermi, o meglio seguendo il moto di questi senza effettuare transizioni tra i diversi livelli elettronici. Per contro, il potenziale sperimentato dai nuclei è l'autovalore dell'energia elettronica e la loro dinamica viene così considerata come un problema a se stante.

Si suppone inoltre che attorno al valore d'equilibrio tale autovalore sia ben approssimato da una parabola, in altre parole si considerano interazioni di natura armonica, utilizzando così un potenziale quadratico negli scostamenti.

2.1 La matrice dinamica

Le posizioni di N atomi in un volume V possono essere specificate in modo del tutto generale in un arbitrario sistema di riferimento attraverso la relazione

$$\bar{R}_l(t) = \bar{x}_l + \bar{u}_l(t) \quad (2.1)$$

in cui abbiamo separato la posizione d'equilibrio dell'unità l -esima dal suo scostamento che contiene l'intera dipendenza temporale.

L'Hamiltoniana del sistema sarà allora, in base alle approssimazioni fatte

$$H = \frac{1}{2} \sum_{l,\alpha} m_l \dot{u}_{\alpha,l}^2 + \frac{1}{2} \sum_{l,\alpha} \sum_{l',\beta} V_{\alpha\beta}(l,l') u_{\alpha,l} u_{\beta,l'} \quad (2.2)$$

in cui l e l' sono gli indici di particella (corrono da 1 ad N) mentre α ed α' indicano le componenti (corrono da 1 a 3). La matrice V è l'Hessiano del potenziale rispetto alle $3N$ variabili che identificano le componenti delle coordinate normali del sistema

$$V_{\alpha\beta}(l,l') = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha,l} \partial u_{\beta,l'}} \right]_{eq}$$

essendo la componente α -esima della forza che il nucleo l sente per effetto degli altri $N-1$

$$F_\alpha(l) = - \sum_{l',\beta} V_{\alpha\beta}(l,l') u_{\beta,l'} \quad (2.3)$$

dove per ovvie ragioni di simmetria (terzo principio della dinamica) la matrice $V_{\alpha\beta}(l,l')$ è invariante per lo scambio degli indici $(\alpha,\beta), (l,l')$. L'invarianza dell'energia per roto-traslazioni rigide impone ulteriori restrizioni sui coefficienti dell'Hessiano

$$V_{\alpha\beta}(l,l) = - \sum_{l' \neq l} V_{\alpha\beta}(l,l')$$

L'equazione di Newton associata alla forza (2.3) ammette le soluzioni oscillanti

$$\frac{\bar{e}_l \exp(\pm i\omega t)}{\sqrt{m_l}} \quad (2.4)$$

in cui le ampiezze $e_{\alpha,l}$ soddisfano

$$\omega^2 e_{\alpha,l} = \sum_{l',\beta} D_{\alpha\beta}(l,l') e_{\beta,l'} \quad (2.5)$$

dove

$$D_{\alpha\beta}(l,l') = \frac{V_{\alpha\beta}(l,l')}{\sqrt{m_l m_{l'}}} \quad (2.6)$$

è detta *matrice dinamica* in quanto contiene tutte le informazioni sulle quantità dinamiche del sistema (costanti di forza e masse).

La soluzione (2.4) dipende parametricamente da tutti e soli i $3N$ valori di ω (non necessariamente tutti distinti) che obbediscono all'*equazione secolare*

$$\left| D_{\alpha\beta}(l,l') - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} \right| = 0$$

e che sono necessariamente reali o immaginari puri (gli elementi della matrice \mathbf{D} sono reali e tali debbono quindi essere le ω^2). Solo nel primo caso, e cioè se $\omega^2 \geq 0$, il sistema è stabile; diversamente le ampiezze presentano una dipendenza esponenziale reale dal tempo.

Ad ogni automodo p , detto anche *modo normale*, corrisponde dunque un autovalore ω_p e un autovettore $e_{\alpha,l}(p)$ (in cui α e l sono gli indici di componente cartesiana e particella rispettivamente) e soddisfano le usuali condizioni di ortonormalità

$$\begin{aligned} \sum_{l,\alpha} e_{\alpha,l}(p) e_{\alpha,l}^*(p') &= \delta_{pp'} \\ \sum_p e_{\alpha,l}(p) e_{\beta,l'}^*(p) &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} \end{aligned} \quad (2.7)$$

La più generale soluzione dell'Hamiltoniana quadratica (2.2) si scriverà allora come combinazione lineare dei suoi automodi

$$\bar{u}_l(t) = \sum_p \frac{\bar{e}_l(p) [A(p) \exp(-i\omega t) + B(p) \exp(i\omega t)]}{\sqrt{m_l}} \quad (2.8)$$

dove le costanti (complesse) A e B sono legate a spostamenti e impulsi al tempo zero.

2.2 Il caso dei cristalli

Il potenziale $V_{\alpha\beta}(l, l')$ nel caso di un generico solido dipende come visto dalle variabili posizionali l, l' . Se la struttura reticolare presenta un ordine topologico, quando cioè abbiamo a che fare con un monocristallo, la dipendenza di cui sopra si presenta nella forma $V_{\alpha\beta}(l - l')$ dovendo essere il potenziale invariante per traslazioni di vettori multipli del passo reticolare.

In questi casi dunque l'indice l identifica la cella elementare e, se il cristallo ha più di un atomo per cella si introduce un secondo indice χ che identifica le particelle all'interno della medesima. Per alleggerire la notazione tratteremo formalmente il primo caso.

A causa della speciale dipendenza della V rispetto alle variabili di sito l è conveniente ridefinire la matrice dinamica nella forma complessa

$$D_{\alpha\beta}(\bar{k}) = \frac{1}{m} \sum_l V_{\alpha\beta}(l) \exp(i\bar{k} \cdot \bar{x}_l)$$

con \bar{k} parametro arbitrario. Segue immediatamente dalla definizione data, e in analogia al caso generale, l'equazione secolare

$$\left| D_{\alpha\beta}(\bar{k}) - \omega^2(\bar{k})\delta_{\alpha\beta} \right| = 0$$

che ammette tre soluzioni $j = 1, 2, 3$ per ogni valore di \bar{k} . I corrispondenti autovettori della (2.4) si scriveranno

$$e_{\alpha,l}(\bar{k}, j) = \varepsilon_{\alpha}(\bar{k}, j) \exp(i\bar{k} \cdot \bar{x}_l)$$

Le $\bar{\varepsilon}$ godranno della proprietà

$$\varepsilon_{\alpha}^*(\bar{k}, j) = \varepsilon_{\alpha}(-\bar{k}, j) \quad (2.9)$$

che segue dall'ovvia validità della stessa per i coefficienti della matrice dinamica $D_{\alpha\beta}(\bar{k})$. Gli stessi autovettori saranno al solito definiti a meno di una costante e ortonormali nel senso delle (2.7).

Definendo le *coordinate normali* ed i loro *momenti coniugati* nella forma complessa

$$Q_{\bar{k},j}(t) = \frac{1}{2} \left\{ \left[Q_{\bar{k},j}(0) + \frac{P_{\bar{k},j}(0)}{i\omega_{\bar{k},j}} \right] \exp(i\omega_{\bar{k},j}t) + \left[Q_{\bar{k},j}(0) - \frac{P_{\bar{k},j}(0)}{i\omega_{\bar{k},j}} \right] \exp(-i\omega_{\bar{k},j}t) \right\}$$

$$P_{\bar{k},j}(t) = \frac{i\omega_{\bar{k},j}}{2} \left\{ \left[Q_{\bar{k},j}(0) + \frac{P_{\bar{k},j}(0)}{i\omega_{\bar{k},j}} \right] \exp(i\omega_{\bar{k},j}t) + \left[Q_{\bar{k},j}(0) - \frac{P_{\bar{k},j}(0)}{i\omega_{\bar{k},j}} \right] \exp(-i\omega_{\bar{k},j}t) \right\}$$

(le costanti "arbitrarie" che stanno a moltiplicare i termini esponenziali sono state scritte in maniera da evidenziare la loro dipendenza dalle coordinate e dagli impulsi al tempo zero) potremo scrivere la più generale soluzione dell'Hamiltoniana del cristallo

$$\bar{u}_l(t) = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{\bar{k}, j} Q_{k,j}(t) \bar{e}(\bar{k}, j) = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{\bar{k}, j} Q_{k,j}(t) \exp(i\bar{k} \cdot \bar{x}_l) \bar{\varepsilon}(\bar{k}, j) \quad (2.10)$$

Le quantità $\bar{u}_l(t)$ descrivono gli spostamenti atomici, e come tali debbono ovviamente essere delle quantità reali. È facile mostrare che questo implica per le coordinate normali la proprietà (2.9).

Notiamo di conseguenza come la natura reale delle $\bar{u}_l(t)$ sia il risultato delle coppie di contributi complessi coniugati, corrispondenti agli indici di somma $(\bar{k}, -\bar{k})$.

L'espressione (2.10) è ora più chiara: lo spostamento dell'atomo l è una combinazione lineare dei modi normali del cristallo; ogni termine è una quantità complessa data da: un vettore $\bar{\varepsilon}$ che descrive la direzione di vibrazione del modo e che è comune a tutti gli atomi, un termine di sfasamento posizionale tra i vari atomi e una coordinata normale che contiene l'intera dipendenza temporale della vibrazione.

Nel caso in cui siano presenti più atomi nella stessa cella, le variabili di sito χ si aggiungono a quelle di cella l , le coordinate normali continuano ad essere comuni a tutti gli atomi χ del cristallo mentre i vettori di polarizzazione saranno diversi per ogni atomo χ formando un set comune a tutte le celle. Infine il termine che descriveva lo sfasamento tra gli atomi sarà ora lo sfasamento tra le diverse celle.

È chiaro come il caso del cristallo sia molto più semplice da trattare rispetto ad un generico solido disordinato: gli autovettori sono delle onde piane, mentre gli autovalori, cioè le frequenze di vibrazione, possono essere indicizzati dal vettore d'onda e , fissato questo, dall'indice di branca j .

La dinamica del cristallo è così ricondotta a quella di una cella elementare, nel senso che le varie celle si muovono in modo identico a meno di un termine di sfasamento relativo $\exp[i\bar{k} \cdot (x_l - x_{l'})]$ legato alle loro posizioni relative.

In altre parole per ogni vettore d'onda esistono "solo" $3r$ frequenze essendo r il numero di atomi della cella elementare; il problema a Nr corpi si riduce di fatto ad un problema a r corpi dove in genere $r \ll N$.

Per un reticolo *Bravais* vale la condizione $r = 1$ e quindi esistono solo tre branche che vengono dette *acustiche* in quanto sono responsabili della

propagazione del suono nei cristalli. In molti testi di fisica dei solidi si trova scritto che due di queste hanno polarizzazione $\vec{\varepsilon}(\bar{k}, j)$ ortogonale al vettore d'onda \bar{k} e sono perciò dette *trasversali*, mentre la rimanente è polarizzata parallelamente a \bar{k} e viene pertanto detta *longitudinale*. In realtà questo è vero rigorosamente solo in alcuni casi, infatti anche per un cubico semplice la polarizzazione della branca [5] dipende da \bar{k} .

In un cristallo con $r > 1$ sono sempre presenti le tre branche acustiche, mentre tutte le altre $3(r - 1)$ vengono dette *ottiche* in quanto si può dimostrare che modulano il momento di dipolo (manifestando quindi attività ottica) lasciando invariata, per $\bar{k} = 0$, la posizione del baricentro della cella.

2.3 La quantizzazione delle vibrazioni atomiche: il concetto di fonone

Le variabili di scostamento scritte nella forma (2.10) possono essere quantizzate semplicemente imponendo le regole di commutazione usuali della meccanica quantistica

$$[\hat{u}_l^\alpha, \hat{p}_{l'}^\beta] = i\hbar\delta_{ll'}\delta_{\alpha\beta} \quad (2.11)$$

in cui p è il momento coniugato al corrispondente spostamento e il simbolo "hat" indica che le grandezze sono operatori quantistici.

Introducendo gli *operatori di campo fononico* $\hat{a}_{\bar{k},j}$ e $\hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger$ definiti a partire da $\hat{Q}_{k,j}$ e dal momento coniugato $\hat{P}_{k,j}$ attraverso le relazioni¹

$$\begin{aligned} \hat{Q}_{k,j}(t) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\bar{k},j}}} (\hat{a}_{-\bar{k},j}^\dagger(t) + \hat{a}_{\bar{k},j}(t)) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\bar{k},j}}} \hat{A}_{\bar{k},j}(t) \\ \hat{P}_{k,j}(t) &= i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\bar{k},j}}{2}} (\hat{a}_{-\bar{k},j}^\dagger(t) - \hat{a}_{\bar{k},j}(t)) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\bar{k},j}}{2}} \hat{B}_{\bar{k},j}(t) \end{aligned} \quad (2.12)$$

¹La definizione degli operatori di campo fononico è del tutto analoga a quella data nel caso del campo elettromagnetico con l'unica differenza che qui le coordinate di campo sono delle "vere coordinate" e la loro evoluzione è solo *approssimativamente* quella dell'oscillatore armonico. Al contrario la radiazione elettromagnetica può essere rappresentata attraverso coordinate di campo che obbediscono *esattamente* all'equazione differenziale dell'oscillatore.

otteniamo l'operatore Hamiltoniano scritto in funzione degli operatori di campo come somma di oscillatori armonici disaccoppiati

$$\widehat{H} = \sum_{\bar{k},j} \hbar\omega_{\bar{k},j} (\widehat{a}_{\bar{k},j}^\dagger \widehat{a}_{\bar{k},j} + \frac{1}{2}) = \sum_{\bar{k},j} \hbar\omega_{\bar{k},j} (\widehat{n}_{\bar{k},j} + \frac{1}{2})$$

È chiaro ora il significato dell'operatore $\widehat{n}_{\bar{k},j} = \widehat{a}_{\bar{k},j}^\dagger \widehat{a}_{\bar{k},j}$. Esso ha per autovalore il numero di occupazione dell'oscillatore (\bar{k}, j) ; in termini quantistici *il numero di fononi a momento \bar{k} e polarizzazione j* .

Gli autostati dell'energia coincidono dunque con gli stati numero $|\{n_{\bar{k},j}\}\rangle$ mentre gli autovalori sono $E_n = \sum_{\bar{k},j} \hbar\omega_{\bar{k},j} (n_{\bar{k},j} + \frac{1}{2})$. La configurazione $|\{n_{\bar{k},j} = 0\}\rangle$ ha energia $E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\bar{k},j} \hbar\omega_{\bar{k},j}$ coerentemente con il fatto che un reticolo atomico non può avere a riposo energia nulla per non violare il principio di indeterminazione.

Il singolo operatore $\widehat{a}_{\bar{k},j}^\dagger$ ($\widehat{a}_{\bar{k},j}$) applicato allo stato $|\{n_{\bar{k},j}\}\rangle$ restituisce, a meno di un fattore moltiplicativo, un diverso stato col numero di fononi ad indice (\bar{k}, j) aumentato (diminuito) di una unità rispetto a quello di partenza, per questo motivo viene anche detto *operatore di creazione (distruzione) di un fonone*.

Per completezza riscriviamo l'espressione dell'operatore scostamento in termini della combinazione \widehat{A} degli operatori di campo precedentemente definita

$$\widehat{u}_l(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m}} \sum_{\bar{k},j} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\bar{k},j}}} \exp(i\bar{k} \cdot \bar{x}_l) \widehat{A}_{\bar{k},j}(t) \vec{e}(\bar{k}, j)$$

che risulterà utile per il calcolo di alcune funzioni di correlazione di fondamentale importanza. (Abbiamo evidenziato con la freccia il versore polarizzazione per non creare confusione col simbolo di operatore).

Sottolineiamo infine come tutti gli operatori siano stati scritti nello schema di Heisenberg, assumendo cioè che evolvano nel tempo mentre gli stati del sistema sono indipendenti da t^2 . In base alle definizioni date e alla proprietà

²La legge di evoluzione temporale di un operatore quantistico è legata all'Hamiltoniana del sistema mediante la relazione $\frac{d}{dt} \widehat{O}(t) = i\hbar^{-1} [\widehat{H}, \widehat{O}]$ che ha per soluzione

$$\widehat{O}(t) = \exp\left(\frac{i\widehat{H}t}{\hbar}\right) \widehat{O}(0) \exp\left(-\frac{i\widehat{H}t}{\hbar}\right)$$

generale dell'oscillatore armonico quantistico

$$\hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger(0)f(\widehat{H}) = f(\widehat{H} + E_{\bar{k},j})\hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger(0) \quad (2.13)$$

in cui f è una generica funzione dell'Hamiltoniana \widehat{H} , si può dimostrare che la loro legge di evoluzione temporale è

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\bar{k},j}(t) &= \hat{a}_{\bar{k},j}(0) \exp(-i\omega_{\bar{k},j}t) \\ \hat{A}_{\bar{k},j}(t) &= \hat{a}_{-\bar{k},j}^\dagger(0) \exp(i\omega_{\bar{k},j}t) + \hat{a}_{\bar{k},j}(0) \exp(-i\omega_{\bar{k},j}t) \end{aligned}$$

infatti segue dalla (2.13)

$$\hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger(0) \exp\left(\frac{i\widehat{H}_{\bar{k},j}t}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{i\widehat{H}_{\bar{k},j}t}{\hbar}\right) \hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger(0) \exp(i\omega_{\bar{k},j}t)$$

2.4 Il fattore di struttura dinamico

Il comportamento dinamico di un sistema, dal punto di vista macroscopico, è ben descritto dalla funzione densità di particelle. La sua espressione, in termini della struttura microscopica è

$$\rho(\bar{r}, t) = \sum_{l=1}^N \delta(\bar{r} - \bar{R}_l(t)) \quad (2.14)$$

in cui $\{\bar{R}_l(t)\}$ sono le posizioni istantanee dei baricentri delle l unità costituenti il sistema.

In realtà, qualunque sia il reale sistema fisico che si vuole trattare, questo non è mai isolato e inoltre il numero N è almeno dell'ordine del numero di Avogadro. Per questa ragione è praticamente impossibile conoscere in maniera esatta il suo comportamento. Si preferisce allora ricorrere ad una descrizione statistica del problema, attraverso un numero ristretto di variabili macroscopiche; un possibile modo di fare questo (approccio canonico) è quello di adottare come parametro di controllo la temperatura del sistema T e calcolare le quantità di interesse come medie sull'insieme delle repliche del sistema i cui stati microscopici sono compatibili col vincolo macroscopico sulla temperatura.

La giustificazione di questa scelta si posa sulla validità dell'*ipotesi ergodica* secondo la quale la media d'insieme di un sistema coincide con quella temporale, purchè quest'ultima sia fatta su tempi *abbastanza* lunghi rispetto alla scala temporale delle variazioni dei parametri microscopici (posizione e velocità). In altre parole si suppone che su tempi lunghi ogni sistema ergodico *visiti* tutti i punti dello spazio delle fasi compatibili coi vincoli macroscopici³.

L'importanza di questa ipotesi risiede nella legittimazione dell'interpretazione dei risultati sperimentali, basati su medie temporali di grandezze fisiche, attraverso una descrizione teorica basata invece su un processo di media astratto, fisicamente inattuabile ma di grande utilità ai fini del calcolo analitico.

Consideriamo ora le proprietà statistiche della $\langle \rho(\bar{r}) \rangle$: si ha evidentemente la seguente relazione

$$\langle \sum_l \delta(\bar{r} - \bar{R}_l) \rangle = \langle \rho(\bar{r}) \rangle \stackrel{def}{=} \frac{N}{Z_N} \int \dots \int e^{-\beta V_N} d2\dots dN = \frac{N}{V} g^{(1)}(\bar{r})$$

in cui Z è la funzione di partizione canonica, V_N il potenziale d'interazione tra gli N corpi e l'integrazione è estesa ai gradi di libertà delle altre $N - 1$ particelle. $g^{(1)}(\bar{r})$ è la funzione di distribuzione di singola particella; in particolare è la probabilità (normalizzata al volume totale) di trovare una particella in \bar{r} al tempo t , comunque siano distribuite le altre. Nel caso di sistemi "uniformi" cioè tali che questa probabilità vale *uno* indipendentemente da \bar{r} , la $\langle \rho(\bar{r}) \rangle$ è la densità numerica, cioè il rapporto tra il numero totale di particelle e il volume del campione.

I liquidi sono certamente sistemi omogenei: il numero di repliche dell'insieme che hanno una particella in \bar{r} è di fatto indipendente da \bar{r} : ci si può facilmente convincere di questo fatto ragionando in modo equivalente sull'evoluzione temporale del singolo sistema: su tempi sufficientemente lunghi le particelle ricoprono in maniera "omogenea" tutto il volume V del campione. Per i cristalli questo non è certamente vero: per esempio non esistono repliche del sistema che presentino particelle nel punto medio tra due posizioni d'equilibrio, mentre il numero di sistemi (e quindi la probabilità) aumenta se si considerano posizioni via via più vicine a quest'ultime. Per

³I vincoli macroscopici dipendono ovviamente dal tipo di insieme statistico che si sceglie. Le tre possibilità più note sono quelle relative agli approcci microcanonico, canonico, grancanonico, in cui i parametri di controllo sono rispettivamente energia, temperatura, numero di particelle.

un vetro la questione è abbastanza delicata: certamente questo presenta posizioni di equilibrio come il cristallo, ma abbiamo già visto come sia presente, su tempi molto lunghi, un moto diffusivo di riarrangiamento strutturale. Per di più si può pensare di far transire più volte il sistema riportandolo sempre alla stessa temperatura: i vetri così ottenuti appartengono certamente allo stesso insieme canonico ma hanno configurazioni di equilibrio assolutamente diverse e distribuite in maniera praticamente casuale.

Un vetro si può quindi considerare un sistema omogeneo.

Le tecniche spettroscopiche che si utilizzano per la descrizione della dinamica microscopica dei sistemi, tra le quali la diffusione anelastica di luce e raggi X, si basano sul legame più o meno diretto tra l'intensità diffusa e la densità di massa del sistema. In particolare, come mostreremo nel prossimo capitolo, l'intensità della radiazione diffusa ad un angolo tale da selezionare un momento scambiato col sistema pari a \bar{q} , e con una frequenza tale che la sua differenza rispetto a quella incidente sia ω , è legata alla trasformata di Fourier spazio temporale (in \bar{q} ed ω) della media d'insieme

$$\langle \rho(\bar{r}, t) \rho(\bar{r}', t') \rangle$$

che prende il nome di *funzione di autocorrelazione della densità* o, in modo equivalente, *funzione di correlazione densità-densità*. Per sistemi ergodici, le cui proprietà macroscopiche sono invarianti per traslazioni temporali, questa dipende esclusivamente dalla differenza dei tempi $t - t'$. Molto spesso l'ergodicità è una proprietà ritenuta quasi scontata per i sistemi fisici reali. In realtà è stato dimostrato [6] che già un sistema semplice come una coppia di oscillatori armonici è non ergodico. Allo stesso modo esistono teorie secondo le quali non è ergodico un cristallo armonico; lo stesso discorso vale poi per i glass-former in prossimità della transizione vetrosa (sistemi lontani dall'equilibrio termodinamico). In tutti questi casi dunque, in linea di principio, le funzioni di correlazione dipendono da due tempi e non dalla differenza relativa.

La funzione di autocorrelazione è evidentemente una proprietà di coppia del sistema: integrandola infatti su una delle due variabili spaziali, e normalizzando al numero di particelle otteniamo direttamente dall'espressione (2.14)

$$\frac{1}{N} \int \langle \rho(\bar{r}', t) \rho(\bar{r}' + \bar{r}, 0) \rangle d\bar{r}' = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \langle \delta(\bar{r} + \bar{R}_i(t) - \bar{R}_j(0)) \rangle \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \delta(\bar{r} + \bar{R}_i(t) - \bar{R}_i(0)) \rangle \\
& = \frac{N}{V} [g_d(\bar{r}, t) + g_s(\bar{r}, t)] = \frac{N}{V} g(\bar{r}, t)
\end{aligned}$$

in cui abbiamo separato i contributi provenienti da particelle diverse e non. In effetti $g_d(\bar{r}, t)$ e $g_s(\bar{r}, t)$ così definite indicano la correlazione tra particelle a tempi diversi; in particolare rappresentano la probabilità, mediata sul campione attraverso l'integrazione su \bar{r}' , che data una particella in un punto dello spazio ad un certo istante ve ne sia un'altra (la stessa nel caso della $g_s(\bar{r}, t)$) a distanza \bar{r} dopo un tempo t . La funzione $g_d(\bar{r}, t)$, per $\bar{r} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2$, è dunque la media sul campione della $g^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, t)$, funzione di correlazione a coppie, che a sua volta rappresenta l'analogo della $g^{(1)}(\bar{r}, t)$ introdotta per la singola particella. Nel caso di sistemi omogenei, al solito, la media coincide col valore in ogni punto \bar{r}' e dunque g_d e $g^{(2)}$ si identificano. In particolare a tempi uguali

$$\frac{1}{N} \int \langle \rho(\bar{r}') \rho(\bar{r}' + \bar{r}) \rangle d\bar{r}' = \frac{N}{V} g(\bar{r}) + \delta(\bar{r})$$

La $g(\bar{r})$ è dunque la probabilità *mediata sul sistema* di trovare nello stesso istante, due particelle diverse a distanza \bar{r} qualunque sia la configurazione di tutte le altre.

Richiamiamo infine, dandone l'espressione analitica, la quantità alla quale gli esperimenti di scattering descritti in questa tesi sono legati: il fattore di struttura dinamico $S(\bar{q}, \omega)$ è in generale, per sistemi ergodici, omogenei e non

$$\begin{aligned}
S(\bar{q}, \omega) & \stackrel{def}{=} \frac{1}{N} \mathcal{FT} \langle \rho(\bar{r}_1, t) \rho(\bar{r}_2, 0) \rangle \\
& = \frac{1}{N} \int dt e^{i\omega t} \sum_{l, l'} \langle e^{-i\bar{q} \cdot \bar{R}_l(t)} e^{i\bar{q} \cdot \bar{R}_{l'}(0)} \rangle \\
& = \frac{1}{N} \int dt e^{i\omega t} \int \int d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 e^{-i\bar{q} \cdot (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)} \sum_l \sum_{l'} \langle \delta(\bar{r}_1 - \bar{R}_l(t)) \delta(\bar{r}_2 - \bar{R}_{l'}(0)) \rangle
\end{aligned}$$

È facile riconoscere nella somma delle delta, in base alla (2.15) e a meno di un fattore costante, la $g(\bar{r}_1 - \bar{r}_2)$. Possiamo dunque scrivere

$$S(\bar{q}, \omega) = \frac{1}{N} \frac{N(N-1)}{V^2} \int dt e^{i\omega t} \int \int d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 e^{-i\bar{q} \cdot (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)} g(\bar{r}_1 - \bar{r}_2, t)$$

che, con il cambio di variabili $\bar{r} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2$ porge

$$S(\bar{q}, \omega) = \frac{N}{V} \int dt e^{i\omega t} \int d\bar{r} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}} g(\bar{r}, t)$$

In definitiva il fattore di struttura dinamico, definito come \mathcal{FT} in \bar{r}_1, \bar{r}_2, t della funzione di autocorrelazione della densità del sistema, risulta uguale alla trasformata in \bar{r}, t della $g(\bar{r}, t)$ **indipendentemente** dal fatto che il sistema sia omogeneo o no.

Per sistemi omogenei, in particolare, la funzione di autocorrelazione della densità è invariante per traslazione e dunque si ha direttamente

$$g(\bar{r}, t) = \frac{\langle \rho(\bar{r}, t) \rho(0, 0) \rangle}{\rho^2}$$

Nei sistemi liquidi la valutazione della funzione di correlazione densità-densità può essere fatta, assumendo l'ergodicità e l'omogeneità (invarianza spazio-temporale) sulla base della teoria idrodinamica che assimila il liquido, nel limite di fluttuazioni di lunghezza d'onda molto maggiore delle distanze tra i componenti microscopici del sistema, ad un continuo isotropo.

Ai fini della descrizione dinamica di sistemi le cui componenti ammettono una posizione di equilibrio (cristalli e vetri), torna invece utile l'introduzione del formalismo (2.1) introdotto nella sezione precedente:

$$\bar{R}_l(t) = \bar{x}_l + \bar{u}_l(t)$$

in cui si separa appunto la posizione d'equilibrio dalla variabile dinamica, per ogni particella l .

Le misure effettuate per questo lavoro di tesi sono state fatte su un campione di $v - SiO_2$ dalla temperatura ambiente fino alla soglia (1800 K circa) della T_m , l'analisi delle $S(\bar{q}, \omega)$ è fatta dunque sulla base di un approccio in cui si ammettono posizioni di equilibrio: i risultati ottenuti saranno poi commentati anche allo scopo di verificare la bontà dell'approssimazione fatta.

Con il formalismo della (2.1) il fattore di struttura dinamico diventa

$$S(\bar{q}, \omega) = e^{-W(\bar{q})} \int dt e^{i\omega t} \sum_{l, l'} e^{-i[\bar{q} \cdot (\bar{x}_l - \bar{x}_{l'})]} e^{i\langle \bar{q} \cdot \hat{u}_l(t) - \bar{q} \cdot \hat{u}_{l'}(0) \rangle} \quad (2.16)$$

avendo utilizzato l'approssimazione di Baker - Hausdorff e l'identità di Bloch, che permette la sostituzione

$$\langle e^{-i\bar{q}\cdot\hat{u}_l(t)} e^{i\bar{q}\cdot\hat{u}_{l'}(0)} \rangle = e^{-W(\bar{q})} e^{\langle \bar{q}\cdot\hat{u}_l(t)\bar{q}\cdot\hat{u}_{l'}(0) \rangle}$$

in cui $e^{-W(\bar{q})} = e^{-\langle |\bar{q}\cdot\hat{u}_l(t)|^2 \rangle}$ è il Fattore di Debye-Waller⁴.

È evidente dunque che tutte le informazioni dinamiche che la $S(\bar{q}, \omega)$, e quindi l'intensità sperimentalmente misurata, contiene sono legate unicamente al comportamento della quantità $\langle \hat{u}_l^\alpha(t)\hat{u}_{l'}^\beta(0) \rangle$.

Nello spirito della trattazione armonica sviluppata in questo capitolo, la quantità di interesse risulta essere, per un cristallo

$$\begin{aligned} \langle \hat{u}_l^\alpha(t)\hat{u}_{l'}^\beta(0) \rangle &= \frac{\hbar}{2\sqrt{m_l m_{l'}}} \sum_{\bar{k}, j} \frac{1}{\omega_{\bar{k}, j}} \exp \left[i\bar{k} \cdot (\bar{x}_l - \bar{x}_{l'}) \right] \varepsilon^\alpha(\bar{k}, j) \varepsilon^{*\beta}(\bar{k}, j) \\ &\times \left[n(\omega_{\bar{k}, j}) \exp(i\omega_{\bar{k}, j} t) + (n(\omega_{\bar{k}, j}) + 1) \exp(-i\omega_{\bar{k}, j} t) \right] \end{aligned}$$

La derivazione analitica di questo risultato è data in appendice A.

Nel caso di un solido disordinato la funzione di correlazione (2.17) ha una forma del tutto analoga, la sola differenza è che la dipendenza dalla posizione della particella l — *esima* non può essere fattorizzata nel termine di fase $\exp(i\bar{k} \cdot \bar{x}_l)$: è l'autovettore stesso a dipendere anche dall'indice l .

⁴Per maggiori dettagli si veda la ref. [7].

Capitolo 3

Interazione radiazione materia: il fenomeno della diffusione

3.1 Introduzione

Quando una radiazione monocromatica viene collimata su un campione, questa viene diffusa sull'intero angolo solido. Lo spettro della radiazione diffusa contiene, oltre alla frequenza incidente anche componenti a frequenze diverse.

Questo fenomeno, la cui natura è del tutto indipendente dalla frequenza del campo che lo induce, viene appunto chiamato *diffusione* e fu osservato per la prima volta, nella regione visibile dello spettro elettromagnetico, intorno al 1928 da C.V.Raman mentre conduceva esperimenti su molecole di benzene in fase liquida. In pratica egli osservò che irradiando il campione con luce a frequenza ω_0 comparivano nello spettro diffuso delle componenti a frequenza $\omega_0 \pm \omega'$ per diverse ω' ; nel caso specifico ω' era la frequenza caratteristica della vibrazione $C - H$ che vale circa 3000 cm^{-1} ed egli osservava la componente anelastica della radiazione diffusa che cade nella regione del rosso. Una caratteristica fondamentale dell'effetto, che quando avviene nella regione visibile dello spettro prende nome dal suo scopritore, è che cambiando la frequenza incidente, si mantengono inalterate, in modulo e valore, le quantità ω' . Le componenti a frequenza maggiore di ω_0 sono dette *antiStokes*, quelle a frequenza minore *Stokes*.

Come detto il fenomeno avviene qualunque sia il valore della frequenza incidente; è chiaro che nel visibile, la sua osservazione è particolarmente facilitata dal fatto che si manifesta semplicemente come un cambio di colore

del segnale (non a caso è questa la regione nella quale è stato scoperto). L'analisi quantitativa del fenomeno, in questa regione, è stata storicamente ostacolata dalla sua debole sezione d'urto unita all'indisponibilità di sorgenti monocromatiche di sufficiente brillantezza; dopo il rapidissimo sviluppo dei laser negli ultimi cinquant'anni, l'effetto Raman, è diventato una preziosa tecnica spettroscopica per lo studio e la comprensione della dinamica molecolare di tutti gli stati della materia condensata, in particolare dello stato solido amorfo, classe nella quale rientra il $v\text{-SiO}_2$, oggetto di studio di questa tesi.

Come tutte le tecniche sperimentali, la diffusione di luce visibile contiene limiti intrinseci legati all'ampiezza della regione dinamica (delle eccitazioni studiate) accessibile. Per questa ragione negli ultimi anni c'è una forte spinta volta alla messa a punto di tecniche sperimentali atte all'esplorazione di differenti regioni dinamiche da quelle che sono prerogativa classica del Raman, basate sulla stessa teoria ma su apparati sperimentali ovviamente molto diversi. Da circa due anni è entrata in piena attività la linea di luce ID16-BL21 presso l'ESRF di Grenoble, la prima al mondo dedicata allo studio della diffusione anelastica dei raggi X (IXS), in una regione dinamica storicamente inaccessibile alla spettroscopia neutronica.

Attualmente è in fase realizzativa un nuovo monocromatore (HIRESUV) che, accoppiato ad un laser nell'UV, permetterà lo studio della diffusione in una regione intermedia tra quella della spettroscopia nel visibile e nei raggi X.

A scopo introduttivo, nella sezione seguente, viene data l'interpretazione classica del fenomeno di diffusione nel visibile, la prima storicamente adottata per la spiegazione dell'effetto Raman.

Successivamente è presentata la teoria generale quantistica dell'interazione radiazione-materia specializzata alla diffusione.

Nel capitolo seguente, le relazioni generali per la sezione d'urto di scattering sono applicate ai casi di interesse per questa tesi (BLS, IXS) con la formalizzazione di alcuni importanti aspetti: effetti indotti, sezione d'urto coerente ed incoerente, effetto del disordine.

3.2 L'effetto Raman: fenomenologia classica

Supponiamo di avere un ente fisico dotato di polarizzabilità $\bar{\alpha}$ immerso in un campo elettromagnetico $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega_0 t} + c.c.$ monocromatico di frequenza

ω_0 (visibile). Il momento di dipolo indotto sarà allora

$$\bar{\mu}(t) = \bar{\alpha}(t) \left[\bar{E}_0 e^{i\omega_0 t} + c.c. \right] \quad (3.1)$$

in cui si è inclusa la possibilità che la polarizzabilità possa dipendere dal tempo. Nel caso di un atomo libero¹ è chiaro che $\bar{\alpha}$ è indipendente dal tempo e quindi il momento di dipolo indotto vibrerà alla stessa frequenza del campo incidente dando luogo a diffusione elastica o *scattering di Rayleigh*. Se però l'ente in questione è per esempio una molecola biatomica la polarizzabilità $\bar{\alpha}$ risentirà dei modi interni di roto-vibrazione e dipenderà quindi dal tempo attraverso le coordinate normali che rappresentano i suddetti modi. In questo caso, supponendo piccole le variazioni di $\bar{\alpha}$ rispetto al valore di equilibrio $\bar{\alpha}_0$, potremo scrivere il momento di dipolo indotto a partire dalla (3.1) sviluppando la polarizzabilità in serie nelle uniche tre coordinate normali (di rotazione e vibrazione) θ_1, θ_2 e q ; ritenendo il solo termine lineare otterremo l'effetto Raman al primo ordine

$$\bar{\mu}(t) = \left[\bar{\alpha}_0 + \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q} (q_0 e^{i\omega_V t} + c.c.) + \sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial \theta_i} (\theta_{0i} e^{2i\omega_R t} + c.c.) \right] \left[\bar{E}_0 e^{i\omega_0 t} + c.c. \right] \quad (3.2)$$

Il fattore due che sta a moltiplicare la frequenza rotazionale viene dalla particolare dipendenza $\bar{\alpha}(q(\omega_V t), \theta_i(2\omega_R t))$ dovuta al fatto che dopo mezzo giro la polarizzabilità torna al suo valore iniziale, mentre conserva la stessa dipendenza temporale del modo vibrazionale.

L'intensità della radiazione emessa da un dipolo oscillante M nell'angolo solido $d\Omega$ si ottiene dalla ben nota relazione dell'elettromagnetismo classico

$$dI(t) = \frac{\sin^2(\theta)}{4\pi c^3} | \ddot{M}(t) |^2 d\Omega \quad (3.3)$$

Derivando e quadrando l'espressione (3.2) per il dipolo indotto si ottiene una funzione del tempo il cui spettro presenta la riga Rayleigh ω_0 ma anche le frequenze $\omega_0 \pm 2\omega_R$; $\omega_0 \pm \omega_V$; $\omega_0 \pm \omega_V \pm 2\omega_R$

Nel caso di una molecola poliatomiche i risultati ottenuti si generalizzano semplicemente includendo i contributi di tutti i modi normali vibrazionali (saranno $3N-5$ o $3N-6$ a seconda che la molecola sia lineare oppure no) e rotazionali che introducono di fatto altre frequenze nello spettro. È chiaro

¹Trascuriamo qui il Raman elettronico, stiamo supponendo cioè che non ci sia differenza tra gli stati elettronici prima e dopo l'interazione con il c.e.m.

che non tutte le autofrequenze del sistema saranno presenti nello spettro, in particolare il modo si dirà Raman attivo se vale la condizione

$$\left[\frac{\partial \alpha_{\gamma\delta}}{\partial Q_s} \right]_{eq} \neq 0 \quad (3.4)$$

in cui Q_s sono le coordinate normali del sistema.

La (3.4) introduce una regola di selezione in quanto stabilisce che solo i modi che con la loro simmetria modificano la polarizzabilità rispetto al suo valore d'equilibrio possono comparire nello spettro della radiazione diffusa. Nel caso del Raman rotazionale per esempio la regola di selezione stabilisce che solo molecole con polarizzabilità anisotropa sono Raman attive.

Normalmente non si ha mai a che fare con un singolo atomo o molecola e nel trattare reali sistemi a molti corpi è necessario tenere conto delle interazioni tra i costituenti, che possono causare modificazioni della polarizzabilità. Per esempio può essere necessario, al fine di interpretare correttamente i risultati di un esperimento di diffusione, tenere conto dei cosiddetti "fenomeni indotti" e cioè delle influenze che i momenti di dipolo delle singole molecole hanno, attraverso i campi a loro associati, su tutte le altre molecole. Per fare questo si introduce un termine di polarizzabilità aggiuntivo, che rappresenta questi effetti indotti, e che è in generale una complicata funzione della dinamica ad N corpi del sistema. Nel paragrafo 4.2 tratteremo in dettaglio questi fenomeni non prima però di aver affrontato la trattazione quantistica della diffusione Raman.

3.3 La sezione d'urto di diffusione: trattazione quantistica

Un tipico esperimento di diffusione consiste nell'inviare su un campione trasparente costituito da più enti fisici dotati di polarizzabilità un fascio collimato monocromatico e cioè un certo numero di fotoni per unità di tempo tutti caratterizzati dalla stessa frequenza ω_0 e dallo stesso vettore d'onda \vec{k}_0 , osservando ad un certo angolo il numero dei fotoni scatterati dentro gli intervalli di frequenza $\omega' \pm \Delta\omega'$ e angolo solido $\Omega \pm \Delta\Omega$. Per descrivere questa interazione dal punto di vista quantistico è necessario poter scrivere la probabilità di transizione nell'unità di tempo del sistema tra due arbitrari stati iniziale $|i\rangle$ e finale $|f\rangle$ o più precisamente la somma delle probabilità relative alle transizioni in cui la sonda (i fotoni) passa dal suo ben definito stato

iniziale ad un insieme infinitesimo di stati finali ² *qualunque* sia la transizione di stato del campione; il tutto per unità di frequenza "scambiata" dalla sonda $d\omega$ e di angolo solido di raccolta $d\Omega$. Questa quantità, normalizzata al numero di particelle di *target* N ed al flusso incidente Φ , è la *sezione d'urto quantistica* del fenomeno e in formule si scrive

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{1}{N\Phi} \frac{\partial^2 \dot{p}}{\partial \omega \partial \Omega} \quad (3.5)$$

La (3.5) è stata scritta per *qualunque* transizione del campione perchè effettivamente non controlliamo in maniera diretta gli stati del campione, ma ci aspettiamo di trovare in questa dei vincoli ben precisi, in altre parole le leggi generali di conservazione di energia e momento valide anche classicamente.

Nei paragrafi che seguono ci proponiamo, al fine di calcolare tale quantità, di introdurre il formalismo quantomeccanico tipico degli esperimenti di scattering specializzandolo poi al caso dell'interazione radiazione - materia e al particolare ordine che descrive il fenomeno di diffusione.

3.3.1 Lo schema di interazione e la matrice di scattering

La trattazione quantistica di un problema di interazione tra un *probe* spettroscopico ed un campione è convenientemente descritta in termini dello *schema di interazione* che può essere considerato uno schema misto tra quello di Heisenberg e di Schroedinger e che è definito da quest'ultimo, per un generico stato $|s\rangle$ e operatore \hat{O} a partire dalle relazioni

$$\begin{aligned} |s(t)\rangle_I &= e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} |s(t)\rangle_S \\ \hat{O}_I(t) &= e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{O}_S e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

in cui H_0 è l'Hamiltoniana del sistema imperturbato e con ovvio significato dei pedici I ed S.

Ponendo in interazione *probe* e campione tra i due istanti di tempo t_1 e t_2 allora l'Hamiltoniana del sistema sarà:

$$\hat{H} = \hat{H}_t + \hat{H}_p \quad \text{per } -\infty < t < t_1$$

²In quanto sperimentalmente misuriamo qualcosa legato all'integrale di questa quantità sull'intervallo di risoluzione strumentale finita $\Delta\omega\Delta\Omega$

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_t + \hat{H}_p + \hat{V}(t) && \text{per } t_1 < t < t_2 \\ \hat{H} &= \hat{H}_t + \hat{H}_p && \text{per } t_2 < t < \infty\end{aligned}$$

Dalla definizione (3.6) seguono le equazioni di evoluzione

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} |s(t)\rangle_I &= -\frac{i}{\hbar} \hat{V}_I(t) |s(t)\rangle_I \\ \frac{d}{dt} \hat{O}_I(r, t) &= \frac{\hbar}{i} [\hat{O}_I(r, t), \hat{H}_0]\end{aligned}$$

Dunque in questo schema evolvono sia gli stati che gli operatori.

Lo schema di interazione permette allora di calcolare lo stato al t_2 conoscendolo al t_1 mediante la soluzione formale della

$$|s(t_2)\rangle_I = \hat{T} \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \hat{V}_I(t) dt} |s(t_1)\rangle_I \right\} = \hat{S}_I(t_2, t_1) |s(t_1)\rangle_I$$

che definisce la matrice di scattering \hat{S} . Il T-ordinamento tiene conto della possibilità che a tempi diversi gli operatori $\hat{V}_I(t)$ non commutino; inoltre l'integrazione può essere estesa ai limiti $\pm\infty$ essendo $\hat{V}_I(t) = 0$ al di fuori dell'intervallo di interazione. Sempre al di fuori di tale intervallo è possibile fattorizzare (le Hamiltoniane imperturbate di sonda e campione sono disaccoppiate) lo stato complessivo del sistema $|s\rangle$ in stato di *probe* e stato di *target* $|p\rangle |t\rangle$

Dunque la probabilità di transizione nell'unità di tempo dallo stato iniziale di *probe* (fissato) e di *target* (arbitrario) ad uno stato finale di *probe* (che viene misurato) e di *target* (arbitrario) dato dall'espressione

$$\dot{P}_{|t_i\rangle|p_i\rangle \rightarrow |t_f\rangle|p_f\rangle} = \frac{1}{\Delta} | \langle t_f | \langle p_f | \hat{S}(t_f, t_i) | t_i \rangle | p_i \rangle |^2$$

Se la radiazione che inviamo è in forma di onda piana caratterizzata da (ω_i, \vec{k}_i) e facciamo l'approssimazione che anche la luce scatterata entro il piccolo angolo solido di raccolta $d\Omega$ sia in stato di onda piana (ω_f, \vec{k}_f) allora, detti λ_i il fattore di popolazione degli stati di *target* iniziali $|t_i\rangle$, ρ_f la densità di stati di *probe* finali $|p_f\rangle$, e Δ l'intervallo temporale di interazione, la sezione d'urto per un processo di scambio di radiazione in un intorno della frequenza $\omega = \omega_f - \omega_i$ e del momento $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ è data, in accordo alla (3.5) da

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \sum_i \lambda_i \sum_f \frac{\rho_f}{N \Delta \Phi} | \langle t_f | \langle p_f | \hat{S}(t_f, t_i) | t_i \rangle | p_i \rangle |^2 \quad (3.7)$$

in cui la somma su i (pesata dalla probabilita' di occupazione termica) e su f tiene conto di tutte le possibili transizioni per il *target*, fissato l'insieme infinitesimo delle transizioni del *probe* dal suo stato iniziale agli stati $\rho(E_f)d\omega d\Omega | t_f \rangle$

3.3.2 Lo sviluppo della matrice S ed il teorema della risposta lineare

Il calcolo della (3.7) attraverso la conoscenza esatta della matrice di scattering \hat{S} , equivale in generale a risolvere l'equazione di Schroedinger del sistema in esame, costituendo così solo una maniera alternativa di descrivere il fenomeno di diffusione.

Nei problemi di reale interesse, come nel caso della interazione radiazione-materia, questo non è mai possibile, ed è in questo senso che il formalismo di interazione costituisce un prezioso mezzo per condurre uno sviluppo perturbativo della matrice \hat{S} . Estraeendo poi da questo gli ordini che contribuiscono ad un determinato fenomeno³, è possibile ottenere una soluzione approssimata ma il più delle volte estremamente significativa. Muovendoci in questa direzione procediamo allo sviluppo

$$\hat{S}_I = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-i)^l}{l! \hbar^l} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \dots d\tau_l \hat{T} \{ \hat{V}_I(\tau_1) \dots \hat{V}_I(\tau_l) \} = \sum_{l=0}^{+\infty} \hat{S}_I^{(l)} \quad (3.8)$$

Veniamo ora al teorema fondamentale della teoria dello scattering: nell'ipotesi in cui l'insieme delle $\hat{S}_I^{(l)}$ di interesse sia fattorizzabile nella forma

$$\hat{W} = \int d\hat{r} \int dt \hat{\phi}_p(\hat{r}, t) \hat{\phi}_t(\hat{r}, t)$$

e cioè nel prodotto di due operatori che agiscono separatamente su *target* e *probe* allora per la (3.7) si può scrivere

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{\rho_f}{N \Delta \Phi} \int d\hat{r}_1 \int dt_1 \int d\hat{r}_2 \int dt_2 e^{i\omega(t_1 - t_2)} \langle \hat{\phi}_t(\hat{r}_1, t_1) \hat{\phi}_t(\hat{r}_2, t_2) \rangle \langle p_i | \hat{\phi}_p^+(\hat{r}_1, t_1) | p_f \rangle \langle p_f | \hat{\phi}_p(\hat{r}_2, t_2) | p_i \rangle$$

³Infatti fissato *probe* e *target* (e quindi l'interazione) sono in generale molteplici i fenomeni contenuti nella matrice \hat{S} , come vedremo per il caso specifico radiazione-materia nel paragrafo seguente

in cui la grandezza

$$\langle \hat{\phi}_t(\hat{r}_1, t_1) \hat{\phi}_t(\hat{r}_2, t_2) \rangle = C_\phi(\hat{r}_1, \hat{r}_2; t_1, t_2)$$

è la funzione di correlazione e cioè la media quantistico statistica dell'operatore di *target* fatta sulla base di autostati (imperturbati) $|t_i\rangle$. Se l'Hamiltoniana non dipende dal tempo allora con opportuno cambio di variabili è possibile effettuare una delle due integrazioni temporali ottenendo un fattore Δ , ricordando che abbiamo ipotizzato un *probe* in stato di onda piana sia prima che dopo l'interazione possiamo scrivere

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{\rho_f}{N\Phi} |\langle p_i | \hat{\phi}_p(0, 0) | p_i \rangle|^2 \int d\bar{r}_1 \int d\bar{r}_2 e^{-i\bar{q}(\bar{r}_1 - \hat{r}_2)} \int dt e^{i\omega t} C_\phi(\hat{r}_1, \hat{r}_2; t) \quad (3.9)$$

Il significato e la potenza del teorema della risposta lineare sono ora chiari: *la probabilità di un processo in cui il probe scambia energia e momento fissati è legata alla trasformata di Fourier spazio - temporale della funzione di correlazione del solo operatore di target che linearizza l'insieme delle $\hat{S}_I^{(k)}$ relative al fenomeno in esame*

3.3.3 L'interazione radiazione materia e i termini di diffusione

Specializziamo, in questo paragrafo, la teoria presentata al caso dell'interazione radiazione-materia individuando i termini dell'interazione che danno luogo alla diffusione (fenomeno al secondo ordine).

Nel formalismo di seconda quantizzazione, necessario per la descrizione quantomeccanica dell'esperimento di diffusione, il c.e.m. è rappresentato da bosoni non interagenti e la grandezza che lo rappresenta è l'operatore potenziale vettore \hat{A}

$$\hat{A}(\bar{r}, t) = \sum_{\bar{k}\epsilon} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V\omega_k}} [\bar{e}_\epsilon e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} \hat{c}_{\bar{k}\epsilon}(t) + \bar{e}_\epsilon^* e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}} \hat{c}_{-\bar{k}\epsilon}^\dagger(t)]$$

in cui $\epsilon = \{1, 2\}$ è la polarizzazione (trasversale) del campo e

$$\begin{aligned} \hat{c}_{\bar{k}\epsilon}(t) &= \hat{c}_{\bar{k}\epsilon}(0) e^{-i\omega_k t} \\ \hat{c}_{-\bar{k}\epsilon}^\dagger(t) &= \hat{c}_{-\bar{k}\epsilon}^\dagger(0) e^{i\omega_k t} \end{aligned}$$

sono gli operatori di creazione e distruzione dei fotoni.

Il caso più generale di interazione radiazione-materia si ha considerando l'Hamiltoniana⁴ di N particelle di carica q_i e massa M_i immerse in un campo elettromagnetico di potenziale vettore \hat{A}

$$\hat{H}_{tot} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_i} \left(\hat{p}_i - \frac{q_i}{c} \hat{A}(\hat{r}_i, t) \right)^2 + \Phi(\{\hat{r}_i\}) + \sum_{k,j} \hbar \omega_{\bar{k},\epsilon} \left(\hat{c}_{\bar{k},\epsilon}^\dagger \hat{c}_{\bar{k},\epsilon} + \frac{1}{2} \right) =$$

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_p + \hat{H}_t + \hat{V}_{int}$$

con

$$\hat{H}_p = \sum_{k,j} \hbar \omega_{\bar{k},\epsilon} \left(\hat{c}_{\bar{k},\epsilon}^\dagger \hat{c}_{\bar{k},\epsilon} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\hat{H}_t = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_i} \left(\frac{\hat{p}_i}{2M_i} \right)^2 + \Phi(\{\hat{r}_i\})$$

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2c^2} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{M_i} \hat{A}^2(\hat{r}_i, t) - \frac{1}{c} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{M_i} \hat{p}_i \cdot \hat{A}(\hat{r}_i, t)$$

I termini di diffusione della luce, sono quelli dello sviluppo perturbativo che contengono termini di tipo $\hat{c}_{\bar{k},\epsilon}^\dagger \hat{c}_{\bar{k}',\epsilon'}$ in cui compare cioè il prodotto di due operatori che distruggono un fotone di momento \bar{k} e polarizzazione ϵ creandone un altro di momento \bar{k}' polarizzato ϵ' . È chiaro che termini di questo tipo possono aversi al primo ordine non banale⁵ ($l = 1$) della (3.8) dal termine \hat{A}^2 e al secondo ordine ($l = 2$) dal termine $\hat{p} \cdot \hat{A}$.

Dunque il raggruppamento responsabile della diffusione (scritto in funzione della generica coordinata spaziale \hat{r} introducendo la delta posizionale) sarà

$$W = S^{(1)}(\hat{A}^2) + S^{(2)}(\hat{p} \cdot \hat{A}) =$$

$$- \frac{i}{2\hbar c^2} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{M_i} \int d\bar{r} \int dt \hat{A}^2(\bar{r}, t) \delta(\bar{r} - \hat{r}_i(t)) + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{2c^2} \sum_{i>j}^N \frac{q_i q_j}{M_i M_j}$$

$$\int d\bar{r}_1 \int d\bar{r}_2 \int dt_1 \int dt_2 \hat{T} \left[\hat{p}_i \cdot \hat{A}(\bar{r}_1, t_1) \delta(\bar{r}_1 - \hat{r}_i(t_1)) \hat{p}_j \cdot \hat{A}(\bar{r}_2, t_2) \delta(\bar{r}_2 - \hat{r}_j(t_2)) \right]$$

⁴Per eseguire il calcolo della funzione di correlazione quantistica che compare nella (3.9) è necessario scrivere posizioni e momenti delle cariche in termini operatoriali, in base alla quantizzazione delle vibrazioni reticolari formalizzata nel capitolo 2

⁵Il termine $l = 0$ rappresenta ovviamente la ricombinazione del fascio in avanti

È facile vedere che siamo nelle condizioni di applicabilità del teorema di risposta lineare in quanto l'interazione opera separatamente sugli operatori di sonda e di campione. Per quanto riguarda il calcolo dell'elemento di matrice di sonda (\hat{A}^2 in entrambi i casi) che compare nella (3.9), questo fornisce contributo non nullo solo tra stati

$$|p_i\rangle = |n_{\bar{k}_i, j_i} = n; n_{\bar{k}_f, j_f} = 0\rangle \rightarrow |n_{\bar{k}_i, j_i} = n - 1; n_{\bar{k}_f, j_f} = 1\rangle$$

e vale

$$\langle p_f | \hat{A}_{a^\dagger a}^2(0, 0) | p_i \rangle = \frac{4\pi\hbar c^2}{V\sqrt{\omega_i\omega_f}} \sqrt{n} \vec{e}_{j_i} \vec{e}_{j_f}^* \quad (3.10)$$

avendo indicato con $\hat{A}_{a^\dagger a}^2$ la sola parte di \hat{A} che contiene prodotti cross di termini di creazione e distruzione (scattering di 1 fotone).

Per il calcolo della sezione d'urto a questo punto sono necessarie alcune elaborazioni ed approssimazioni abbastanza complesse e diverse nei due casi di interesse (BLS, IXS), per questa ragione riportiamo la derivazione nel prossimo capitolo, includendo alcuni aspetti essenziali legati alla natura del campione studiato quali fenomeni indotti ed effetti del disordine.

Capitolo 4

La diffusione anelastica nei sistemi disordinati

Questo capitolo è diviso in quattro sezioni: nella prima viene derivata l'intensità di diffusione nel caso della luce visibile, nella seconda si introducono gli effetti indotti, nella terza quelli del disordine e nella quarta si deriva, sulla base del procedimento adottato per la luce, la sezione d'urto per lo scattering di raggi X. Il secondo e terzo punto riguardano sostanzialmente la luce visibile, nel senso che gli effetti indotti sono del tutto trascurabili alle frequenze dei raggi X, mentre l'effetto del disordine entra sui raggi X in maniera analiticamente più agevole di quanto non accada per la luce.

4.1 La sezione d'urto per la diffusione di luce visibile

Sviluppiamo in questo paragrafo il calcolo della sezione d'urto per la diffusione di radiazione elettromagnetica di frequenza appartenente alla regione visibile dello spettro. Troveremo che la proprietà con la quale il campo si accoppia, in questo caso, è data dalla polarizzabilità del sistema.

Riprendiamo, allo scopo, i risultati ottenuti nel capitolo precedente. Il contributo $S^{(1)}(\hat{A}^2)$ è quello che classicamente dà luogo, quando l'elettrone è libero (quindi non nel nostro caso), allo scattering Compton non relativistico.

La sezione d'urto a questo relativa, detta Thomson, sarà scrivibile a partire dalla (3.9), per un singolo elettrone in posizione $\hat{r}_i(t)$, nella forma

$$\left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \right]_{Th} = \frac{\rho_f}{N\Phi} \left(\frac{e^2}{2\hbar m c^2} \right)^2 \left[\frac{4\pi \hbar c^2}{V \sqrt{\omega_i \omega_f}} \sqrt{n} \right]^2 |\vec{e}_{j_i} \vec{e}_{j_f}^*|^2 \times \quad (4.1)$$

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \int dt e^{i\omega t} \langle \delta(\vec{r}_1 - \hat{r}_i(t)) \delta(\vec{r}_2 - \hat{r}_i(0)) \rangle$$

in cui è evidenziato in maniera esplicita il fattore (3.10) ottenuto dall'elemento di matrice di *probe*.

Lo sviluppo del termine $S^{(2)}(\hat{p} \cdot \hat{A})$ non è così immediato. In questo caso infatti non si ha direttamente la forma fattorizzata e bisogna fare un certo numero di passaggi e di approssimazioni per ottenere la sezione d'urto voluta. Senza entrare troppo nei dettagli mi limiterò ad elencare le operazioni fondamentali che è necessario effettuare:

-Il \hat{T} ordinamento viene eliminato in modo naturale eseguendo il secondo integrale temporale sulla variabile $\tau = t - t_2$ tra gli estremi $-\infty$ e 0

-Il medesimo integrale viene eseguito in ipotesi adiabatica (per eliminare problemi formali di divergenza) introducendo il fattore $e^{-\eta^+ \tau}$ e facendo poi il limite $\eta \rightarrow 0$

-In generale il campione sarà costituito da una serie di unità contenenti un certo numero di cariche le cui funzioni d'onda sono ben localizzate nel senso che non si sovrappongono a quelle di altre unità. In questa ipotesi torna utile definire la coordinata e il momento coniugato del baricentro $\hat{R}_l(t), \hat{P}_l(t)$ della l -esima unità e gli scostamenti e i momenti a loro coniugati $\hat{\rho}_{li}, \hat{\pi}_{li}$ delle singole cariche Q_l rispetto al baricentro dell'unità attorno alla quale sono localizzate

-Il fattore di fase spaziale $e^{i\vec{k} \cdot \hat{r}_i}$ viene posto uguale a $e^{i\vec{k} \cdot \hat{R}_l}$ nell'ipotesi in cui la lunghezza d'onda caratteristica della sonda (qualche centinaia di nanometri) sia *molto maggiore* della lunghezza tipica sulla quale la funzione d'onda della singola particella di target si estende rispetto al suo baricentro (approssimazione di dipolo).

-L'equazione di moto delle coordinate relative agli N corpi è data (una volta trasformate in operatori) dalla relazione quantomeccanica $\hat{\pi}_{li}^\alpha = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}_{li}^\alpha, \hat{H}]$

-Supponiamo valida l'approssimazione di Born Oppenheimer e cioè esprimiamo gli stati del target $|t\rangle$ come prodotto degli stati nucleari ed elettronici $|n\rangle|e\rangle$ assumendo che questi ultimi dipendano parametricamente dalle posizioni nucleari

-Si giunge così ad ottenere, dal termine $S^{(2)}(\hat{p} \cdot \hat{A})$, tre contributi dei quali

uno nullo, uno che cancella il Thomson¹ ($S^{(1)}(\hat{A}^2)$) e l'altro (l'unico che contribuisce alla sezione d'urto totale) che ha la forma, per il singolo ente l

$$\begin{aligned} \langle t_f | S^{(2)}(\hat{p} \cdot \hat{A}) | t_i \rangle &= \frac{-2\pi i \sqrt{n} \sqrt{\omega_i \omega_f}}{V} e^{i\omega t} \sum_{\alpha\beta} e_i^\alpha e_f^{\beta*} \\ &\times \langle t_f | \left[\sum_\lambda \frac{\hat{\mu}_\alpha(t) | e_\lambda \rangle \langle e_\lambda | \hat{\mu}_\beta(t)}{E_i - E_\lambda - \hbar\omega_f + i\eta^+} + \frac{\hat{\mu}_\beta(t) | e_\lambda \rangle \langle e_\lambda | \hat{\mu}_\alpha(t)}{E_i - E_\lambda + \hbar\omega_i + i\eta^+} \right] e^{-i\bar{q} \cdot \hat{R}_l(t)} | t_i \rangle \end{aligned} \quad (4.2)$$

in cui abbiamo definito l'operatore momento di dipolo $\hat{\mu}_l \stackrel{def}{=} \sum_i Q_{li} \hat{\rho}_{li}$ di una generica unità l .

Il termine tra parentesi definisce l'operatore quantistico polarizzabilità $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l(t)$ (come sopra relativo alla singola unità) nel caso, che è il nostro, in cui non siano presenti effetti indotti².

La media, quantistica statistica nello spirito della (3.9), andrà eseguita per un insieme di N unità con polarizzabilità $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l(t)$ prima sugli stati elettronici e poi nucleari, tenendo conto che avendo definito le singole unità non interagenti, lo stato elettronico totale sarà il prodotto degli stati elettronici di singola unità così come ogni operatore riferito al sistema totale sarà la somma degli operatori di singola unità.

Inoltre, supponendo che il sistema si trovi ad una temperatura il cui equivalente energetico è minore del primo salto elettronico (condizione che si verifica nella maggior parte dei casi), avremo che la media termodinamica si identifica col valor medio quantistico, fatto sullo stato fondamentale, dell'operatore polarizzabilità totale.

Alla luce di queste considerazioni scriveremo la parte elettronica della funzione di correlazione che compare nella (3.9) come

$$\begin{aligned} &\sum_{ll'} \langle e_0^l | \hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l(0) | e_0^l \rangle \langle e_0^{l'} | \hat{\alpha}_{\gamma\delta}^{l'}(0) | e_0^{l'} \rangle + \\ &\sum_{ll'} \sum_{k>0} e^{-i\omega_k t} \langle e_0^l | \hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l(0) | e_k^l \rangle \langle e_k^l | \hat{\alpha}_{\gamma\delta}^{l'}(0) | e_0^{l'} \rangle \delta_{ll'} \end{aligned} \quad (4.3)$$

in cui abbiamo separato i contributi che hanno origine dalla correlazione di unità rispettivamente diverse o no e introdotto il set completo $\sum_{k>0} | e_k^l \rangle \langle e_k^l | =$

¹Questa affermazione è vera SOLO se si utilizza l'approssimazione di dipolo anche sul termine Thomson.

²Giustificeremo questa definizione, introducendo il concetto di effetti indotti, nel prossimo paragrafo.

1. È interessante notare come la dipendenza temporale della funzione di correlazione sia molteplice: una lenta che viene dalle funzioni d'onda (l'unica per il primo termine) ed una veloce dal termine esponenziale.

Se la radiazione incidente è a frequenze minori del primo salto elettronico allora il secondo contributo è zero in quanto è associato ad una transizione elettronica che il c.e.m. non è in grado di attivare. In questo caso la sezione d'urto sarà legata al solo contributo self detto di *polarizzabilità molecolare*; mediando anche sugli stati del nucleo e scrivendo il termine $e^{i\bar{q}\cdot\hat{R}_l(t)}$ in termini della sua trasformata di Fourier (la distribuzione delta di Dirac), otteniamo finalmente inserendo le (3.10) e (4.2) nella (3.9)

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{\omega_i \omega_f^3}{2N\pi c^4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_i^\alpha e_f^\beta e_i^{\gamma*} e_f^{\delta*} \int dt e^{i\omega t} \int d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 e^{-i\bar{q}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2)} \quad (4.4)$$

$$\sum_{l,l'} \langle \hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l(t) \hat{\alpha}_{\gamma\delta}^{l'}(0) \delta(\bar{r}_1 - \hat{R}_l(t)) \delta(\bar{r}_2 - \hat{R}_{l'}(0)) \rangle$$

in cui abbiamo esplicitato la forma della densità degli stati di *probe* $\rho_f = \frac{\omega_f^2}{(2\pi c)^3}$.

Come notato in precedenza, nello spirito dell'approssimazione di Born Oppenheimer, la media quantistico statistica che compare nella (4.4) va eseguita prima sulle polarizzabilità microscopiche e sui soli stati elettronici nel senso della (4.3); il risultato (dipendente dalle posizioni nucleari) va poi mediato, assieme ai contributi esponenziali, sugli stati del nucleo.

4.2 I fenomeni indotti

Nella derivazione della (4.4) abbiamo considerato sul singolo ente solo l'effetto diretto dei fotoni, senza includere la possibilità che a questa interazione si possa aggiungere quella (sempre di tipo elettromagnetico) con tutti gli altri enti.

Supponiamo infatti di avere a che fare con un campione costituito non da una singola particella ma da più enti (non necessariamente atomi o molecole, per esempio polarizzabilità associate a legami molecolari). Per quanto detto finora, la polarizzabilità $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l(t)$ è relativa al l -esimo ente isolato, e non tiene in conto le eventuali mutue influenze che possono esercitarsi tra questi. In questa sezione ci occuperemo proprio di formalizzare il caso in cui siano presenti campi indotti dagli stessi enti.

Prima di fare questo richiamiamo alcune nozioni fondamentali sul significato fisico di polarizzabilità.

4.2.1 La polarizzabilità: definizione operativa

Consideriamo l'operatore momento di dipolo di un sistema di cariche $\hat{d} = \sum_i Q_i \hat{r}_i$ e calcoliamone il valore di aspettazione quantistico sullo stato fondamentale imperturbato $|e_0^0\rangle$. Per la componente α abbiamo

$$d_0^\alpha = \langle e_0^0 | \hat{d}^\alpha | e_0^0 \rangle$$

Se perturbiamo il sistema con un debole campo (statico per semplicità) il valore di aspettazione del momento di dipolo si modifica. Al primo ordine dello sviluppo perturbativo nel potenziale di interazione \hat{V} , calcolando cioè l'operatore momento di dipolo sullo sviluppo al primo ordine degli stati perturbati

$$|e_0^1\rangle = |e_0^0\rangle + \sum_{\lambda>0} \frac{\langle e_0^0 | \hat{V} | e_\lambda^0 \rangle}{E_0 - E_\lambda} |e_\lambda^0\rangle$$

e ritenendo i termini lineari nell'interazione otteniamo

$$\begin{aligned} d_0^\alpha &= \langle e_0^1 | \hat{d}^\alpha | e_0^1 \rangle = \langle e_0^0 | \hat{d}^\alpha | e_0^0 \rangle + \\ &+ \sum_{\lambda>0} \frac{\langle e_0^0 | \hat{d}^\alpha | e_\lambda^0 \rangle \langle e_\lambda^0 | \hat{V} | e_0^0 \rangle + \langle e_0^0 | \hat{V} | e_\lambda^0 \rangle \langle e_\lambda^0 | \hat{d}^\alpha | e_0^0 \rangle}{E_0 - E_\lambda} \end{aligned}$$

essendo E_λ le energie del sistema imperturbato.

Nel nostro caso l'energia di interazione è quella di un dipolo immerso in un campo elettrico \bar{E} e vale $\hat{V} = \sum_\beta \hat{d}^\beta E_\beta$ e quindi per il momento di dipolo al primo ordine otteniamo

$$d_1^\alpha = d_0^\alpha + \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta} E_\beta = d_0^\alpha + d_{ind}^\alpha(E)$$

$$\alpha_{\alpha\beta} = 2 \sum_{\lambda>0} \frac{\langle e_0^0 | \hat{d}^\alpha | e_\lambda^0 \rangle \langle e_\lambda^0 | \hat{d}^\beta | e_0^0 \rangle}{E_0 - E_\lambda}$$

in cui il tensore $\alpha_{\alpha\beta}$ corrisponde alla polarizzabilità definita nella sezione precedente, calcolata sugli stati imperturbati $|e_0^0\rangle$ e nel limite di campo a frequenza nulla, cioè statico.

In base a quanto evidenziato possiamo ricavare la definizione operativa di polarizzabilità $\pi_{\alpha\beta}$

$$\pi_{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial d_{ind}^\alpha}{\partial E_\beta} \right]_{\bar{E}=0} = \alpha_{\alpha\beta}$$

Il calcolo della derivata in $\bar{E} = 0$ sta a significare che stiamo considerando la parte di dipolo indotto lineare nel campo esterno.

4.2.2 Lo sviluppo multipolare e le polarizzabilità di ordine superiore

Andando avanti ad ordini successivi dello sviluppo, calcoliamo l'operatore dipolo sugli stati perturbati al secondo ordine. Essendo

$$|e_0^2\rangle = |e_0^0\rangle + \sum_{\lambda>0} \frac{\langle e_0^0 | \hat{V} | e_\lambda^0 \rangle}{E_0 - E_\lambda} |e_\lambda^0\rangle + \sum_{\lambda>0} \sum_{\mu>0} \frac{\langle e_\mu^0 | \hat{V} | e_\lambda^0 \rangle \langle e_\lambda^0 | \hat{V} | e_0^0 \rangle}{(E_0 - E_\lambda)(E_0 - E_{\lambda'})} |e_\mu^0\rangle$$

riteniamo dal valore di aspettazione tutti e soli i termini fino al secondo ordine nell'energia di interazione ottenendo

$$d^\alpha = d_0^\alpha + \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta} E_\beta + \sum_\beta \sum_\gamma \beta_{\alpha\beta\gamma} E_\beta E_\gamma \quad (4.5)$$

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \sum_\lambda \sum_\mu \frac{(d^\beta)_{0\lambda} (d^\alpha)_{\lambda\mu} (d^\gamma)_{\mu 0}}{(E_0 - E_\lambda)(E_0 - E_\mu)} + \frac{(d^\alpha)_{0\lambda} (d^\beta)_{\lambda\mu} (d^\gamma)_{\mu 0}}{(E_0 - E_\lambda)(E_0 - E_\mu)} + \frac{(d^\gamma)_{0\lambda} (d^\beta)_{\lambda\mu} (d^\alpha)_{\mu 0}}{(E_0 - E_\lambda)(E_0 - E_\mu)}$$

Notiamo che non necessariamente tutti i termini di un certo ordine in V si ottengono dal calcolo del valore di aspettazione sugli stati sviluppati allo stesso ordine. Per esempio uno dei termini quadratici in V (che abbiamo infatti trascurato nel precedente paragrafo) si ottiene già dal contributo lineare di $|e_0^1\rangle$.

La quantità $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ viene detta prima hiperpolarizzabilità ed è uno degli infiniti termini ottenibili generalizzando lo sviluppo (4.5) includendo anche potenze di gradienti di campo

$$\begin{aligned} \bar{d}_{ind} = & \bar{\alpha} \cdot \bar{E} + \frac{1}{2} \bar{\beta} : \bar{E}\bar{E} + \frac{1}{6} \bar{\gamma} : \bar{E}\bar{E}\bar{E} + \dots + \\ & + \frac{1}{3} \bar{B} \circ (\nabla \bar{E}) \bar{E} + \dots \frac{1}{3} \bar{A} : \nabla \bar{E} + \frac{1}{15} \bar{E} \circ \nabla \nabla \bar{E} + \dots \end{aligned}$$

in cui abbiamo introdotto gli operatori di polarizzabilità di quadrupolo \bar{A} e \bar{B} .

4.2.3 Campo locale e campo indotto

Abbiamo visto che, in base alla definizione operativa di $\pi_{\mu\lambda}$, se non si considerano effetti indotti, ogni termine dello sviluppo multipolare di ordine superiore al primo non dà alcun contributo alla polarizzabilità. Quando includiamo però contributi di campo elettrico indotto, questi si ripercuotono su $\pi_{\mu\lambda}$ attraverso termini di ordine superiore dello sviluppo multipolare.

Consideriamo infatti un insieme di N enti polarizzabili costituenti un sistema a densità finita. Il campo elettrico su un ente sarà la somma del campo esterno \bar{E} e dei campi elettrici $\bar{\varepsilon}_{l'}$ che gli altri $N - 1$ enti esercitano su di esso e che possono essere a loro volta funzione del campo esterno. Uno dei meccanismi più diffusi attraverso il quale questo avviene è il *DID* (*Dipole - Dipole induced*): il campo esterno induce un dipolo sull'ente l' , questo genera un campo dipolare sull'ente l .

Il campo totale sull'ente l sarà in generale

$$\bar{E}_{tot}^l = \bar{E} + \sum_l \bar{\varepsilon}_{l'}(\bar{E}) = \bar{E} + \bar{E}_{ind}^l(\bar{E})$$

Il corrispondente momento di dipolo sarà quindi

$$d_{ind}^\alpha(l) = \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta}^l \left(E_\beta^l + E_{ind_\beta}^l(\bar{E}) \right) + \sum_\beta \sum_\gamma \beta_{\alpha\beta\gamma}^l \left(E_\beta^l + E_{ind_\beta}^l(\bar{E}) \right) \left(E_\gamma^l + E_{ind_\gamma}^l(\bar{E}) \right) + \dots$$

Mantenendo inalterata la definizione di polarizzabilità rispetto ad un campo esterno \bar{E} , osserviamo come questa non coincida più con il semplice tensore $\bar{\alpha}$ essendo data da

$$\begin{aligned} \pi_{\alpha\beta}^l &= \left[\frac{\partial d_{ind}^\mu}{\partial E_\lambda} \right]_{E=0} = \alpha_{\mu\lambda}^l + \sum_{\beta} \alpha_{\mu\beta}^l \left[\frac{\partial E_{ind_\beta}^l(\bar{E})}{\partial E_\lambda} \right]_{E=0} + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\sum_{\beta} \beta_{\mu\beta\lambda}^l E_{ind_\beta}^l(\bar{E}) + \sum_{\gamma} \beta_{\mu\lambda\gamma}^l E_{ind_\gamma}^l(\bar{E}) \right) + \dots \end{aligned}$$

dunque potremo sempre scrivere la polarizzabilità come la somma

$$\pi_{\mu\lambda}^l = \alpha_{\mu\lambda}^l + \Delta\alpha_{\mu\lambda}^l$$

della polarizzabilità nuda (*bare polarizability*) e di un termine indotto e calcolabile in base al meccanismo di induzione a partire dagli stati elettronici degli enti imperturbati (tutte le grandezze che rinormalizzano la polarizzabilità $\bar{\beta}$, $\bar{\gamma}$, \bar{B} , \bar{A} sono infatti definite a partire da questi ultimi).

È appena il caso di notare come il contributo rinormalizzato dipenda in modo complicato dalla dinamica molecolare del sistema e coinvolga in generale funzioni di correlazione a molti corpi. Osserviamo infine come ulteriori effetti indotti (di natura non multipolare) possano insorgere a causa delle deformazioni delle nuvole elettroniche causate da effetti di overlap. Fenomeni di questo tipo, tipicamente quantistici, decadono con la distanza molto più velocemente di potenze inverse di r , andamento caratteristico degli effetti elettromagnetici.

4.3 La diffusione della luce da solidi disordinati

Specializzeremo in questo capitolo l'equazione generale di scattering da sistemi densi al caso dei solidi topologicamente disordinati come il $v\text{-SiO}_2$, tenendo conto degli effetti indotti e mettendo in risalto le analogie e le differenze tra lo spettro di un sistema solido amorfo e quello del corrispondente cristallo.

L'espressione (4.4) evidenzia come la sezione d'urto di scattering possa essere espressa (senza tenere conto dei fenomeni indotti) come trasformata di Fourier spazio temporale della funzione di correlazione dell'operatore polarizzabilità totale del sistema $\hat{P}_{\alpha\beta}(\bar{r}, t) = \sum_l \hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l \delta(\bar{r} - \hat{R}_l(t))$.

Introducendo la costante $A = \frac{\Phi\omega_i\omega_f^3}{2\pi c^4}\Delta\Omega$, scriviamo l'intensità di diffusione (legata alla sezione d'urto dal flusso incidente Φ e dal numero di particelle del campione N) raccolta nell'angolo solido $\Delta\Omega$

$$\begin{aligned} I(\bar{q}, \omega) &= A \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_i^\alpha e_f^\beta e_i^{\gamma*} e_f^{\delta*} I_{\alpha\beta\gamma\delta}(\bar{q}, \omega) \\ I_{\alpha\beta\gamma\delta}(\bar{q}, \omega) &= \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{P}_{\alpha\beta}(\bar{q}, t) \tilde{P}_{\gamma\delta}^*(\bar{q}, 0) \rangle \end{aligned} \quad (4.6)$$

avendo introdotto in maniera esplicita la trasformata di Fourier spaziale della polarizzabilità totale

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(\bar{q}, t) = \int d\bar{r} e^{-i\bar{q}\cdot\bar{r}} \left(\sum_l \hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l \delta(\bar{r} - \hat{R}_l(t)) \right) = \sum_l \hat{\alpha}_{\alpha\beta}^l e^{-i\bar{q}\cdot\hat{R}_l(t)}$$

in cui la $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}^j$ è quella che abbiamo definito come "polarizzabilità nuda".

Nel caso in cui si includano anche fenomeni indotti l'equazione (4.4) continua a valere a patto di sostituire la polarizzabilità nuda con quella rinormalizzata $\hat{\pi}_{\alpha\beta}^l$ introdotta nel capitolo 3.

In un solido come l' SiO_2 le entità polarizzabili sono costituite essenzialmente dagli elettroni di core e dalle nuvole elettroniche relative ai legami covalenti silicio - ossigeno che, nel caso della fase amorfa, sono distribuiti in maniera casuale nel campione a causa del disordine topologico che questo presenta.

La polarizzabilità associata a ciascuno di tali enti avrà dunque un termine di *polarizzabilità nuda* comprendente anche una parte anisotropa (i legami $Si-O$ non hanno ovviamente simmetria sferica) più un termine indotto che dipenderà dalle posizioni di tutte le altre unità (quindi di tutti gli altri nuclei). Richiamando la notazione (2.1)

$$\hat{R}_l(t) = \bar{x}_l + \hat{u}_l(t)$$

che separa la parte all'equilibrio dallo spostamento (contenente l'intera dipendenza temporale) e assumendo in prima approssimazione la dipendenza di cui sopra lineare negli scostamenti atomici ³ del sistema potremo sviluppare

³Linearizzare la dipendenza della polarizzabilità di legame $\pi_{\alpha\beta}^l$ rispetto agli spostamenti atomici \hat{u}_m significa di fatto considerare funzioni di correlazione di tipo $\langle \hat{u}_m(t) \hat{u}_{m'}(0) \rangle$ che coinvolgono soltanto termini in cui si crea/distrugge una singola eccitazione. Nel caso dei cristalli i termini in questione sono quelli in $\hat{a}_{k,j}^\dagger \hat{a}_{\bar{k},j}$ e nel suo complesso coniugato; l'eccitazione elementare viene inoltre detta fonone, come visto nel capitolo 2.

la polarizzabilità al primo ordine rispetto alla configurazione di equilibrio, scrivendo

$$\widehat{\pi}_{\alpha\beta}^l(t) = \widehat{\pi}_{\alpha\beta}^l + \sum_{m,\mu} \widehat{V}_{\alpha\beta,\mu}^{lm} \widehat{u}_m^\mu(t)$$

in cui $\widehat{\pi}_{\alpha\beta}^l$ è la somma dei contributi *bare* $\widehat{\alpha}_{\alpha\beta}$ e indotto $\widehat{\Delta}_{\alpha\beta}$ calcolato a nuclei fermi (da qui l'applicabilità alla sola fase solida, sia essa amorfa o cristallina), mentre $\widehat{V}_{\alpha\beta,\mu}^{lm}$ è la derivata della componente α,β del tensore polarizzabilità relativo alla l -esima unità fatta rispetto alla componente μ -esima della coordinata normale $\widehat{u}_m(t)$ della m -esima unità, calcolata sempre all'equilibrio. In formule

$$\begin{aligned} \widehat{\pi}_{\alpha\beta}^l &= \left[\widehat{\pi}_{\alpha\beta}^l(t) \right]_{eq} \\ \widehat{V}_{\alpha\beta,\mu}^{lm} &= \left[\frac{\partial \widehat{\pi}_{\alpha\beta}^l(t)}{\partial \widehat{u}_m^\mu} \right]_{eq} \end{aligned}$$

La funzione di correlazione della polarizzabilità totale che compare nella (4.6) si scriverà allora

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{P}_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) \widetilde{P}_{\gamma\delta}^*(\vec{q}, 0) \rangle &= \sum_{l,l'} \left\langle \left(\widehat{\pi}_{\alpha\beta}^l + \sum_{\xi,l''} \left[\frac{\partial \widehat{\pi}_{\alpha\beta}^l(t)}{\partial \widehat{u}_{l''}^\xi} \right]_{eq} \widehat{u}_{l''}^\xi(t) \right) [1 - i\vec{q} \cdot \widehat{u}_l(t)] \times \right. \\ &\quad \left. \left(\widehat{\pi}_{\gamma\delta}^{l'} + \sum_{\eta,l'''} \left[\frac{\partial \widehat{\pi}_{\gamma\delta}^{l'}(t)}{\partial \widehat{u}_{l'''}^\eta} \right]_{eq} \widehat{u}_{l'''}^\eta(0) \right) [1 + i\vec{q} \cdot \widehat{u}_{l'}(0)] \right\rangle e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{x}_l - \vec{x}_{l'}]} \end{aligned} \quad (4.7)$$

in cui abbiamo sostituito la media dell'esponenziale con l'esponenziale della media, procedimento esatto nel limite⁴ in cui il fattore di Debye-Waller $\exp\langle (\vec{q} \cdot \widehat{u})^2 \rangle$ vale 1, e utilizzato l'approssimazione $e^{-i\vec{q} \cdot \widehat{u}_l(t)} = 1 - i\vec{q} \cdot \widehat{u}_l(t)$ coerentemente al fatto che ci interessiamo allo scattering di una singola eccitazione alla volta come evidenziato nella nota 1.

Al fine di valutare la (4.7) è necessario dunque calcolare la funzione di correlazione $\langle \widehat{u}_l(t) \widehat{u}_{l'}(0) \rangle$ che sarà ovviamente diversa nel caso di un monocristallo (che presenta una struttura reticolare periodica su tutto il campione) o di

⁴Al solito questo tipo di approssimazione è più che ragionevole nel caso dello scattering di luce, essendo $|\vec{u}_l(t)|$ dell'ordine di qualche centesimo di Angstrom, mentre $|\vec{q}|$ è al massimo dell'ordine di 10^{-4} Å per radiazione visibile.

un amorfo (solido topologicamente disordinato o meglio dotato di ordine a *corta range*).

Riscriviamo dunque la parte ad un fonone della polarizzabilità \tilde{P} coinvolta nella (4.6)

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(\bar{q}, t) = \sum_l e^{-i\bar{q}\cdot\bar{x}_l} \left[-i\hat{\pi}_{\alpha\beta}^l \bar{q} \cdot \hat{u}_l(t) + \left(\sum_{l''} \sum_{\xi} \hat{V}_{\alpha\beta,\xi}^{l,l''} \hat{u}_{l''}^{\xi}(t) \right) \right] \quad (4.8)$$

Al fine di ottenere una scrittura più compatta è comodo raccogliere a fattor comune gli spostamenti relativi ad uno stesso atomo $\hat{u}_l(t)$, possibilità apparentemente preclusa dal fatto che questi compaiono in combinazione lineare nel secondo termine della (4.8).

Per fare ciò utilizziamo il seguente "trucco" sul contributo in questione: scambiamo gli indici l, l'' osservando che il risultato non può cambiare visto che le somme sono saturate. Moltiplichiamo e dividiamo poi per il termine $e^{i\bar{q}\cdot\bar{x}_l}$ ottenendo così

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(\bar{q}, t) = \sum_l \sum_{\mu} e^{-i\bar{q}\cdot\bar{x}_l} L_{\alpha\beta,\mu}^l(\bar{q}) \hat{u}_l^{\mu}(t)$$

avendo definito

$$\hat{L}_{\alpha\beta,\mu}^l(\bar{q}) = -i\hat{\pi}_{\alpha\beta}^l q^{\mu} + \hat{Q}_{\alpha\beta,\mu}^l(\bar{q})$$

$$\hat{Q}_{\alpha\beta,\mu}^l(\bar{q}) = \sum_{l''} \hat{V}_{\alpha\beta,\mu}^{l'',l} e^{-i\bar{q}\cdot(\bar{x}_{l''}-\bar{x}_l)}$$

L'intensità di scattering sarà finalmente

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}(\bar{q}, \omega) = \int dt e^{i\omega t} \sum_l \sum_{\mu} \sum_{l'} \sum_{\eta} e^{-i\bar{q}\cdot(\bar{x}_l-\bar{x}_{l'})} \langle L_{\alpha\beta,\mu}^l(\bar{q}) L_{\gamma\delta,\eta}^{l'}(\bar{q}) \hat{u}_l^{\mu}(t) \hat{u}_{l'}^{\eta}(0) \rangle$$

Analizziamo nelle sezioni seguenti la forma dello spettro di diffusione da un solido armonico, esaminando tre diversi ed importanti casi.

Il primo ed il più semplice è quello di un cristallo *elettricamente* ordinato, nel quale cioè non solo la struttura reticolare, ma anche la distribuzione degli enti polarizzabili è periodica.

Il caso opposto è quello di un amorfo come l' SiO_2 , che presenta disordine nella struttura reticolare e nella distribuzione delle polarizzabilità.

Esiste poi un caso intermedio in cui la struttura topologica è quella del cristallo, ma gli atomi sono distribuiti con un certo grado di disordine sul reticolo.

4.3.1 Il cristallo armonico *elettricamente ordinato*

Il caso più semplice ai fini del calcolo dell'intensità di scattering è quello di un cristallo armonico in cui tutte le polarizzabilità sono uguali.

Le quantità $L_{\alpha\beta,\mu}^l(\bar{q})$ sono infatti *site-independent* cioè costanti sui diversi siti, cosicchè potremo scrivere

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}(\bar{q}, \omega) = \int dt e^{i\omega t} \sum_{\mu} \sum_{\eta} L_{\alpha\beta,\mu}(\bar{q}) L_{\gamma\delta,\eta}(\bar{q}) \sum_l \sum_{l'} e^{-i\bar{q} \cdot (\bar{x}_l - \bar{x}_{l'})} \langle \hat{u}_l^{\mu}(t) \hat{u}_{l'}^{\eta}(0) \rangle$$

mentre la dinamica reticolare è particolarmente semplice poichè gli automodi del sistema sono descrivibili in termini di onde piane attraverso la (2.10). Di conseguenza la funzione di correlazione degli spostamenti assume la forma

$$\begin{aligned} \langle \hat{u}_l^{\alpha}(t) \hat{u}_{l'}^{\beta}(0) \rangle &= \frac{\hbar}{2m} \sum_{\bar{k},j} \frac{1}{\omega_{\bar{k},j}} \exp i [\bar{k} \cdot (\bar{x}_l - \bar{x}_{l'})] \varepsilon^{\alpha}(\bar{k}, j) \varepsilon^{*\beta}(\bar{k}, j) \times (4.9) \\ &\quad \left[\exp(i\omega_{\bar{k},j} t) \langle \hat{n}_{\bar{k},j} \rangle + \exp(-i\omega_{\bar{k},j} t) [\langle \hat{n}_{\bar{k},j} \rangle + 1] \right] \end{aligned}$$

come ricavato in appendice A.

In definitiva

$$I(\bar{q}, \omega) = I^+(\bar{q}, \omega) + I^-(\bar{q}, \omega)$$

$$\begin{aligned} I^-(\bar{q}, \omega) &\sim \sum_j \frac{|\sum_{\mu} \bar{e}_i \bar{L}_{\mu}(\bar{q}) \varepsilon_{\mu}(\bar{q}, j) \bar{e}_f|^2}{\omega_{\bar{q},j}} n(\omega_{\bar{q},j}) \delta(\omega + \omega_{\bar{q},j}) \\ I^+(\bar{q}, \omega) &\sim \sum_j \frac{|\sum_{\mu} \bar{e}_i \bar{L}_{\mu}(\bar{q}) \varepsilon_{\mu}(\bar{q}, j) \bar{e}_f|^2}{\omega_{\bar{q},j}} [n(\omega_{\bar{q},j}) + 1] \delta(\omega - \omega_{\bar{q},j}) \end{aligned}$$

avendo utilizzato la relazione

$$\sum_l e^{-i(\bar{q}-\bar{k}) \cdot \bar{x}_l} = N \Delta(\bar{q} - \bar{k}) \quad (4.10)$$

che introduce la regola di selezione secondo la quale *solo fononi a momento uguale alla differenza tra i vettori d'onda dei fotoni incidente/diffuso possono essere eccitati*.

Lo spettro è dunque costituito da tre coppie di righe (non necessariamente a frequenze diverse) infinitamente strette e posizionate alle frequenze dei tre fononi (1 longitudinale + 2 trasversali) acustici. L'andamento in temperatura delle intensità di picco è controllato dal fattore di bose; al crescere della temperatura le coppie SS/AS tendono ad avere la stessa ampiezza.

La generalizzazione al caso di più di un atomo per cella si ottiene modificando il coefficiente d'intensità del modo j -esimo: la somma sull'indice di coordinata μ viene estesa anche all'indice di particella χ che compare nell'autovettore $\varepsilon_\mu(\bar{q}, j, \chi)$, e nello spettro compaiono anche i fononi ottici (associati a modi di vibrazione che modulano la polarizzabilità della cella elementare). La loro intensità è comunque molto piccola a causa del fattore $1/\omega^2$. Generalmente questi modi appaiono nello spettro tramite il contributo indotto.

La natura dei contributi spettrali va infatti ricercata nella forma del coefficiente \bar{L}_μ :

- Il termine $-i\hat{\pi}_{\alpha\beta}^l q^\mu$ è responsabile del solo fonone longitudinale (saranno più d'uno nel caso di reticoli a più di un atomo per cella) in quanto il coefficiente d'intensità

$$-i\hat{\pi}_{\alpha\beta} \sum_{\mu} q^\mu \varepsilon_\mu(\bar{q}, j) = -i\hat{\pi}_{\alpha\beta} \bar{q} \cdot \bar{\varepsilon}(\bar{q}, j)$$

è evidentemente nullo per fononi con polarizzazione trasversale.

Esso contiene una parte *bare* ($\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$) e una indotta ($[\widehat{\Delta\alpha}_{\alpha\beta}]_{eq}$) e fornisce contributi sia polarizzati che depolarizzati visto che entrambi i tensori sono in generale non diagonali.

Osserviamo infine che *il contributo in questione è legato al fattore di struttura dinamico* $S(\bar{q}, \omega)$ definito come trasformata di Fourier spazio temporale della funzione di correlazione densità-densità del sistema.

Infatti

$$\begin{aligned} S(\bar{q}, \omega) &\stackrel{def}{=} \mathcal{FT} \langle \rho(\bar{r}, t) \rho(0, 0) \rangle = \int dt e^{i\omega t} \int d\bar{r} e^{i\bar{q} \cdot \bar{r}} \sum_{l, l'} \langle \delta(\bar{r} - \bar{R}_l(t)) \delta(\bar{r} - \bar{R}_{l'}(0)) \rangle \\ &= \int dt e^{i\omega t} \sum_{l, l'} \langle e^{-i\bar{q} \cdot \bar{R}_l(t)} e^{i\bar{q} \cdot \bar{R}_{l'}(0)} \rangle \\ &= \int dt e^{i\omega t} \sum_{l, l'} e^{-i[\bar{q} \cdot (\bar{x}_l - \bar{x}_{l'})]} \sum_{\alpha, \beta} q^\alpha q^\beta \langle \hat{u}_l^\alpha(t) \hat{u}_{l'}^\beta(0) \rangle \end{aligned}$$

(nell'ultimo passaggio si è fatto uso delle approssimazioni già citate nel capitolo 2, trascurando il fattore di Debye Waller⁵ e sviluppando l'esponenziale fino al termine ad un fonone)

- Il termine $\hat{Q}_{\alpha\beta,\mu}^l$ è di natura puramente indotta. È attraverso questo che compaiono nello spettro i fononi trasversali (esso fornisce comunque anche un piccolo contributo ai modi longitudinali) in entrambe le configurazioni VV e VH⁶, essendo il tensore \hat{Q} non necessariamente diagonale.

Lo spettro reale di un reticolo di Bravais semplice presenta delle righe allargate rispetto alle delta previste dalla teoria. Il motivo è da ricercarsi nell'anarmonicità dei potenziali interatomici e quindi nell'interazione fonone-fonone che consegue dall'impossibilità di scrivere l'Hamiltoniana del cristallo come sovrapposizione di eccitazioni elementari disaccoppiate.

A causa di queste interazioni la vita media dei fononi (infinita nel caso armonico) assume un valore finito τ , che porta ad una indeterminazione sulla loro energia dell'ordine di $\Delta E = \hbar/\tau$ e al conseguente allargamento spettrale.

4.3.2 I cristalli con polarizzabilità distribuite in maniera casuale

Un caso di notevole interesse si ha quando la dinamica molecolare è quella tipica del cristallo, che può essere quindi descritta in termini di fononi, mentre la distribuzione delle polarizzabilità è casuale sui siti. Uno dei casi più semplici è quello dell'alogenuro alcalino misto $(KBr)_{0.5}(KCl)_{0.5}$. La sua struttura è assimilabile a quella del cristallo di KBr in cui si sostituiscono in maniera *random* e senza distorcere il reticolo gli ioni Cl^- che hanno la combinazione massa/potenziale di interazione simile a quella del bromo.

In questo caso, essendo l'Hamiltoniana indipendente dal disordine elettrico, le variabili dinamiche sono scorrelate dalle quantità $L_{\alpha\beta,\mu}(\bar{q})$ e dunque le funzioni di correlazione si disaccoppiano in modo da poter scrivere

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}(\bar{q}, \omega) = \int dt e^{i\omega t} \sum_l \sum_\mu \sum_{l'} \sum_\eta e^{-i\bar{q}\cdot(\bar{x}_l - \bar{x}_{l'})} \langle L_{\alpha\beta,\mu}^l(\bar{q}) L_{\gamma\delta,\eta}^{l'}(\bar{q}) \rangle \langle \hat{u}_l^\mu(t) \hat{u}_{l'}^\eta(0) \rangle$$

⁵Il fattore di Debye Waller, alle frequenze del visibile, vale praticamente a causa della condizione $\bar{q}^{-2} \gg \langle u^2 \rangle$.

⁶Le notazioni V,H indicano se la polarizzazione del campo elettrico prima e dopo l'interazione è ortogonale o coplanare al piano di diffusione. Per maggiori dettagli si veda la ref. [8]

per di più la funzione di correlazione delle variabili dinamiche assume la stessa forma (4.9) (a parte i problemi di allargamento dovuti all'anarmonicità).

La differenza col caso precedentemente trattato è che adesso la quantità $\overline{\overline{L}}^l$ è *site dependent* poichè sul singolo sito possiamo trovare atomi di cloro e di bromo in maniera casuale.

Definendo però il valor medio che questa assume sul reticolo $\overline{\overline{L}}^{av} = \frac{1}{N} \sum_i \overline{\overline{L}}^l$ e la fluttuazione dal valor medio $\delta\overline{\overline{L}}^l = \overline{\overline{L}}^l - \overline{\overline{L}}^{av}$ possiamo sempre scrivere la singola variabile statistica di sito $\overline{\overline{L}}^l$ nella forma

$$\overline{\overline{L}}^l = \overline{\overline{L}}^{av} + \delta\overline{\overline{L}}^l$$

Il contributo del valore medio è analogo a quello trattato nel caso precedente (*spettro Brillouin*, che si estende in frequenza fino a qualche cm^{-1}), mentre la parte *site dependent* da un nuovo contributo detto DILS (*Disorder Induced Light Scattering*) [9] e che si scrive nella forma

$$\begin{aligned} I_{\alpha\beta}^{DILS} &\sim \sum_{\overline{k},j} \sum_{l,l'} e^{i\overline{k}\cdot(\overline{x}_l - \overline{x}_{l'})} \sum_{\mu,\eta} \varepsilon^\mu(\overline{k},j) \varepsilon^{*\eta}(\overline{k},j) \langle \delta Q_{\alpha\beta,\mu}^l(0) \delta Q_{\alpha\beta,\eta}^{l'}(0) \rangle \\ &\quad \times \frac{[n(\omega_{\overline{k},j}) + 1]}{\omega_{\overline{k},j}} \delta(\omega - \omega_{\overline{k},j}) \\ &= \sum_{\overline{k},j} C_{\alpha\beta}(\overline{k},j) \frac{[n(\omega_{\overline{k},j}) + 1]}{\omega_{\overline{k},j}} \delta(\omega - \omega_{\overline{k},j}) \end{aligned}$$

in cui abbiamo introdotto l'approssimazione a $\overline{q} = 0$ vista la lunghezza d'onda della radiazione in gioco⁷. La dipendenza dal sito del tensore $\overline{\overline{\delta Q}}^l$ non permette l'utilizzo della (4.10), in altre parole cade la regola di selezione per la quale solo fononi a vettore d'onda uguale al momento della radiazione scambiata possono essere eccitati.

Il DILS si presenta dunque come una banda diffusa⁸ che si estende in maniera crescente fino alle centinaia di cm^{-1} , trascurabile alle frequenze tipiche del Brillouin col quale praticamente non si sovrappone.

Definendo il coefficiente d'accoppiamento Raman

⁷L'approssimazione introdotta fornisce il grosso del contributo al DILS, mentre è troppo "bruta" per il caso del Brillouin in cui per $\overline{q} = 0$ si otterrebbe $I = 0$.

⁸Per il primo lavoro, dal punto di vista storico, sull'origine del DILS si veda la ref. [10].

$$C_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\sum_{\bar{k},j} C_{\alpha\beta}(\bar{k},j)\delta(\omega - \omega_{\bar{k},j})}{\sum_{\bar{k},j} \delta(\omega - \omega_{\bar{k},j})}$$

possiamo scrivere il DILS in termini della densità di stati $\rho(\omega) = \sum_{\bar{k},j} \delta(\omega - \omega_{\bar{k},j})$

$$I_{\alpha\beta}^{DILS}(\omega) \sim \frac{[n(\omega_{\bar{k},j}) + 1]}{\omega_{\bar{k},j}} C_{\alpha\beta}(\omega) \rho(\omega) \quad (4.11)$$

che mostra come questo fornisca informazioni sulla DOS del campione, una volta noto il coefficiente d'accoppiamento Raman.

4.3.3 I sistemi amorfi

La terza classe di sistemi, nella quale rientra il $v - SiO_2$ è certamente la più difficile da trattare.

In questo caso infatti è necessario tenere in conto le mutue correlazioni che esistono tra il disordine elettrico e meccanico. In altri termini non è lecito, a priori, disaccoppiare la funzione di correlazione in una parte elettrica e una dinamica come fatto nel caso precedente.

In realtà i risultati presentati in questa tesi per il $v - SiO_2$, sono ben interpretabili assumendo questa separazione: nell'intervallo di frequenza esplorato sono infatti visibili i modi acustici longitudinali e trasversali. I primi sono molto più intensi in quanto come visto vengono dal termine permesso (proporzionale al fattore di struttura dinamico), i secondi, avendo natura puramente indotta risultano molto meno intensi. La presenza o meno delle varie componenti spettrali è poi condizionata ulteriormente dal tipo di geometria utilizzata: nel caso specifico ho effettuato misure nelle classiche geometrie a 90° e 180° . Nella seconda configurazione non si osservano le eccitazioni trasversali: la loro assenza è dovuta alle regole di simmetria del tensore di diffusione $\bar{\bar{L}}_\mu(\bar{q})$.

La maniera più semplice per osservare questo fatto è di riscrivere il termine contenente le regole di selezione in termini delle costanti elastoottiche del sistema⁹. Rimandando alla ref. [13] per i dettagli riguardanti i passaggi analitici, mi limito a riportare la fondamentale relazione che si ottiene:

⁹Le costanti elastoottiche sono dei coefficienti che legano le fluttuazioni del tensore degli sforzi a quelle dell'indice di rifrazione, per maggiori dettagli si veda la ref. [11, 12].

$$\sum_j \frac{|\sum_\mu \bar{e}_i \bar{L}_\mu(\bar{q}) \varepsilon_\mu(\bar{q}, j) \bar{e}_f|^2}{\omega_{\bar{q},j}} = \sum_j \frac{1}{\omega_{\bar{q},j}} |\bar{k}_i \times (\bar{k}_i \times \bar{\xi}_j)|^2$$

in cui

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_\mu = & \frac{p_{44}}{2} [\bar{\varepsilon}(\bar{q}, j) (\bar{q} \cdot \bar{e}_i) + (\bar{\varepsilon}(\bar{q}, j) \cdot \bar{e}_i) \bar{q}] + p_{12} (\bar{\varepsilon}(\bar{q}, j) \cdot \bar{q}) \bar{e}_i + \\ & (p_{11} - p_{12} - p_{44}) \left(\sum_\alpha \varepsilon_\alpha(\bar{q}, j) q_\alpha e_{i\alpha} \right) \bar{u}^{(\alpha)} \end{aligned}$$

($\bar{u}^{(\alpha)}$) sono i tre versori degli assi x, y, z). Ora a 180° segue dalla geometria di diffusione (\bar{k}_i parallelo a \bar{q} ed ortogonale a \bar{e}_i) che quando $\bar{\varepsilon}(\bar{q}, j)$ è perpendicolare a \bar{q} i quattro contributi sono tutti nulli. È altrettanto immediato rendersi conto che questo non è vero a 90° .

Un altro aspetto da sottolineare è che, sempre in linea di principio, la valutazione della funzione di correlazione degli spostamenti (4.9) non può essere fatta sulla base di una interpretazione a fononi in quanto la classificazione dei modi normali del sistema non prevede il numero quantico \bar{k} .

Lo scopo delle misure di scattering Brillouin (congiunto a quelle di diffusione anelastica di raggi X e ai risultati delle recenti simulazioni numeriche presenti in letteratura) è principalmente quello di studiare il fattore di struttura dinamico del $v-SiO_2$ per capire quanto la dinamica di un solido disordinato sia descrivibile, in differenti regioni di frequenza, in termini di eccitazioni propaganti con un dato vettore d'onda.

Maggiori dettagli sull'interpretazione degli spettri e sulla giustificazione delle approssimazioni fatte saranno presentati nell'ultimo capitolo.

4.4 La sezione d'urto per la diffusione anelastica di raggi X

La sezione d'urto per interazione raggi X - materia è ovviamente un caso particolare di quella interazione radiazione - materia e dunque la sua derivazione è del tutto analoga a quella per la diffusione della luce visibile.

La differenza di maggior rilievo è una conseguenza stessa delle caratteristiche cinematiche dei fotoni X, che hanno energie tipiche dell'ordine dei

10 – 20 keV. Alle corrispondenti lunghezze d'onda (qualche Angstrom) non è infatti possibile applicare l'approssimazione di dipolo con la naturalezza con la quale lo si fa per la luce visibile.

Per contro è presente una notevole semplificazione: i termini che contribuiscono alla sezione d'urto sono infatti gli stessi $S^{(1)}(\hat{A}^2) + S^{(2)}(\hat{p} \cdot \hat{A})$, ma il denominatore che compare nel secondo termine "esplode", essendo la frequenza incidente/diffusa molto maggiore delle tipiche differenze energetiche tra i livelli elettronici di valenza di qualunque sostanza, azzerando di fatto il contributo in questione. La prima importante osservazione è dunque che *nel caso dei raggi X la sezione d'urto di diffusione è interamente legata al contributo Thomson*. Riprendendo l'espressione (4.1) ed esplicitando la densità di stati e la corrente di fotoni incidente, otteniamo, per un elettrone, una sezione d'urto per particella di target

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = r_0^2 \frac{\omega_f}{\omega_i} |\vec{e}_i \vec{e}_f^*|^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \int dt e^{i\omega t} \langle \delta(\vec{r} - \hat{r}_i(t)) \delta(\vec{r} - \hat{r}_i(0)) \rangle$$

in cui abbiamo introdotto l'espressione per il raggio classico dell'elettrone $r_0 = e^2/mc^2$. La funzione di correlazione coinvolta è la media quantistico-statistica di una funzione dell'operatore posizione dell'*i-esimo* elettrone.

In generale avremo però a che fare con sistemi multicomponenti; nel caso più semplice un insieme di N atomi tutti uguali tra loro. In questo caso è possibile, al fine di evidenziare come la sezione d'urto dipenda dalle fluttuazioni di densità atomiche, e quindi da proprietà statistiche dei nuclei e non degli elettroni, introdurre alcune delle approssimazioni già utilizzate per la diffusione di luce visibile:

- a) Separiamo, in analogia al caso della luce visibile, le coordinate elettroniche nella parte baricentrale e nello scostamento: per un atomo l si ha allora $\hat{r}_{li}(t) = \hat{R}_l(t) + \hat{\rho}_{li}(t)$
- b) Supponiamo poi valida l'approssimazione di Born-Oppenheimer fattorizzando gli stati del campione in elettronici e nucleari: $|t\rangle = |n\rangle|e\rangle$. La fondamentale differenza con la trattazione svolta per la diffusione di luce risiede, come visto, nell'impossibilità di applicare l'approssimazione di dipolo vista la commensurabilità tra la lunghezza d'onda dei fotoni scambiati e scostamenti elettronici. Per questa ragione è necessario, per poter calcolare la funzione di correlazione coinvolta sui soli stati di nucleo, aggiungere un'ulteriore ipotesi:
- c) Lo stato elettronico prima e dopo l'interazione non cambia.

Possiamo allora scrivere, esplicitando la trasformata spaziale

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = r_0^2 \frac{\omega_f}{\omega_i} |\vec{e}_i \vec{e}_f^*|^2 |f(\bar{q})|^2 \int dt e^{i\omega t} \sum_l \sum_{l'} \langle e^{-i\bar{q} \cdot \hat{R}_l(t)} e^{i\bar{q} \cdot \hat{R}_{l'}(0)} \rangle$$

in cui è sottinteso che $f(\bar{q})$, il fattore di forma atomico, è lo stesso per tutte le unità, e la funzione di correlazione è calcolata sugli stati del nucleo. La sua trasformata di Fourier temporale è proprio il fattore di struttura dinamico del sistema e così possiamo finalmente scrivere

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = r_0^2 \frac{\omega_f}{\omega_i} |\vec{e}_i \vec{e}_f^*|^2 |f(\bar{q})|^2 S(\bar{q}, \omega) \quad (4.12)$$

Il fattore di forma atomico ha in generale un andamento monotono decrescente di tipo quasi esponenziale: a $\bar{q} = 0$ è uguale al numero di elettroni Z , poi decade su una scala che è circa l'inverso delle dimensioni atomiche *sopprimendo così la diffusione anelastica al alto \bar{q} .*

La generalizzazione al caso molecolare o cristallino pluriatomico si ha in maniera diretta semplicemente introducendo il fattore di forma molecolare o della cella elementare; nell'ipotesi in cui le energie caratteristiche associate alle vibrazioni intermolecolari o dei costituenti della cella siano molto maggiori di quelle associate alle fluttuazioni di densità del sistema, l'espressione (4.12) continua ad essere valida.

Il caso dei sistemi disordinati è in generale molto più complesso. Il formalismo introdotto continua ad essere valido a patto di separare la sezione d'urto nei due componenti *coerente* ed *incoerente* associati rispettivamente al valor medio e alle fluttuazioni del fattore di forma sul sistema in esame: se $f_l(\bar{q})$ è il fattore di forma dell'*l*-simo ente allora questo non può più essere fattorizzato ma va mediato sul sistema. Separando il valor medio dalla fluttuazione possiamo scrivere

$$\langle f_l(\bar{q}) f_{l'}(\bar{q}) \rangle_l = \langle f_l(\bar{q}) \rangle^2 + \langle \delta f_l(\bar{q}) \delta f_{l'}(\bar{q}) \rangle_l$$

Nel caso in cui la distribuzione atomica sia *completamente casuale*, allora il secondo contributo è puramente incoerente e vale $\langle \delta f_l(\bar{q})^2 \rangle \delta_{ll'}$ dando luogo alla $S_S(\bar{q}, \omega)$ che contiene la correlazione delle proprietà dinamiche di singola particella.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = r_0^2 \frac{\omega_f}{\omega_i} |\vec{e}_i \vec{e}_f^*|^2 \left[\langle f_l(\bar{q}) \rangle^2 S(\bar{q}, \omega) + \langle \delta f_l(\bar{q})^2 \rangle S_S(\bar{q}, \omega) \right] = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \right)_c + \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \right)_i$$

È evidente dalle relazioni introdotte la forte analogia con lo scattering dei neutroni [14], ma in questo caso la parte incoerente della sezione d'urto dipende dal disordine strutturale del sistema e non è una proprietà intrinseca del nucleo. Inoltre i neutroni si accoppiano direttamente col nucleo e dunque non si ha alcuna dipendenza da q del fattore di forma.

Per un dato campione, il termine che determina l'ampiezza del segnale nel caso dei neutroni è dato dalla lunghezza di scattering, che ha un andamento scorrelato dal numero atomico Z , mentre nell'altro è dato dal prodotto $r_0^2 |f(\bar{q})|^2$ ($\omega_i \approx \omega_f$) che, nel limite di $\bar{q} \rightarrow 0$, cresce come Z^2 .

Il guadagno in intensità di diffusione che si ha ad alto Z è però fortemente abbattuto dai processi di assorbimento fotoelettrico che crescono con la quarta potenza di Z (a meno di modificazioni vicino alle soglie). L'intensità effettivamente raccolta è legata alla sezione d'urto totale attraverso il termine $Le^{-\mu L}$, e dunque la lunghezza ottimale del campione è $L_M = \mu^{-1}$ in cui μ è il coefficiente di assorbimento. Nel caso del $v\text{-SiO}_2$ si ha $L_M = 3$ mm, che è la lunghezza dei campioni da me utilizzati.

L'utilizzo dei raggi X per lo studio delle eccitazioni legate alle fluttuazioni di densità di un sistema è particolarmente indicato soprattutto per ragioni di *accessibilità cinematica*. In effetti dalle relazioni di conservazione

$$\begin{aligned}\bar{q} &= \bar{k}_i - \bar{k}_f \Rightarrow q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(\theta) \\ E &= E_i - E_f\end{aligned}$$

e dalla relazione di dispersione energia impulso del campo elettromagnetico

$$E = \frac{c}{n}k$$

segue la relazione cinematica

$$\frac{q}{k_i} = 1 + \left(1 - \frac{E}{E_i}\right)^2 - 2 \cos(\theta) \left(1 - \frac{E}{E_i}\right)$$

che nel limite di piccole energie scambiate, del tutto ragionevole alle frequenze dei raggi X e delle eccitazioni associate alle fluttuazioni di densità di pari momento, si riduce a

$$\frac{q}{k_i} = 2 \sin \frac{\theta}{2}$$

manifestando l'assenza di un limite inferiore ai momenti (e dunque alle energie) trasferite.

Questo fatto esprime la capacità "cinematica" dei raggi X di provocare eccitazioni di momento dell'ordine di $\sim 1 \text{ nm}^{-1}$, lavorando ad angoli di scattering sufficientemente piccoli (al di sotto del grado); il limite inferiore di momento trasferito è in questo caso legato alla possibilità sperimentale di lavorare ad angoli così piccoli senza raccogliere una parte del fascio diretto, sostanzialmente alla lunghezza del braccio di raccolta. Allo stato attuale dello spettrometro si riesce a scendere fino a momenti scambiati dell'ordine di 0.75 nm^{-1} .

Per questo tipo di applicazione l'utilizzo dei raggi X piuttosto che dei neutroni si rende necessario a causa del fatto che, ai valori di momento scambiato di interesse, l'energia di questi ultimi, a causa della diversa curva di dispersione, è notevolmente al di sotto di quella delle corrispondenti eccitazioni fononiche. *In altre parole i neutroni non sono sufficientemente veloci per creare eccitazioni collettive di lunghezza d'onda $\sim 10\text{\AA}$ comparabile cioè alle distanze interatomiche caratteristiche dei solidi disordinati.*

Capitolo 5

Apparato sperimentale

5.1 Introduzione

In questo capitolo vengono descritte le geometrie di scattering e gli strumenti utilizzati per la raccolta degli spettri presentati in questa tesi.

Ho effettuato misure di diffusione anelastica con due diverse tecniche sperimentali:

- **Scattering di luce visibile (BLS)** presso il laboratorio di spettroscopia Raman del dipartimento di fisica di questa Università, mediante l'utilizzo di un laser ad Argon, di un monocromatore a reticoli e di un fototubo.

- **Scattering anelastico di raggi X (IXS)** presso la BL21 dell'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) in Grenoble, sulla linea di luce ID16.

5.2 La strumentazione per la diffusione della luce

In questa sezione viene descritta la strumentazione utilizzata per la prima parte delle misure da me effettuate (scattering Brillouin). La sorgente di luce è un laser ad Argon operante, mediante l'utilizzo di un *etalon*, in singolo modo alla lunghezza d'onda di 514.5 nm la cui larghezza di riga è del

tutto trascurabile¹ rispetto alla risoluzione complessiva dello spettrometro utilizzato.

Il campione è $v-SiO_2$ cioè silice amorfa (quarzo) fornito dalla ditta Good-fellows, utilizzato in diverse forme e geometrie a seconda del tipo di misura. Le temperature di lavoro sono state raggiunte mediante un riscaldatore di grafite realizzato dall'officina meccanica del dipartimento di fisica.

Lo spettrometro utilizzato è il SOPRA DMDP 2000 ideato e realizzato da alcuni membri del gruppo di spettroscopia Raman, in collaborazione con la ditta francese SOPRA. Il rivelatore è un fototubo. Il segnale in uscita dal fototubo viene inviato ad un calcolatore che oltre a memorizzare il numero di conteggi controlla la posizione dei reticoli ed è quindi in grado di registrare e plottare i dati di intensità e frequenza attraverso un programma in Quick-basic. Successivamente questi vengono elaborati attraverso un opportuno software per analisi dati.

Per le misure effettuate abbiamo utilizzato le due geometrie classiche in cui i vettori d'onda incidente e scambiato formano un angolo di 90^0 e 180^0 . Riportiamo in figura 5.1 lo schema delle configurazioni sperimentali adottate.

Nel caso del *backscattering* viene posizionato un prisma bucato come in figura al fine di permettere il passaggio del fascio incidente e la raccolta di quello diffuso.

Le lenti di focalizzazione e di raccolta sono diverse nelle due geometrie di scattering, a 180^0 è infatti necessario arretrare il campione nella direzione del fascio incidente e dunque le focali sono quasi raddoppiate. L'ottica di raccolta resta comunque quasi confocale² in entrambe le configurazioni, l'intensità raccolta resta poi immutata in quanto la riduzione dell'angolo solido sotto il quale è visto il campione (la lente 6 ha le medesime dimensioni trasversali nei due casi) è compensata dall'aumento di magnificazione (2 : 1 per i 90^0 , 1 : 1 per i 180^0).

Nei prossimi paragrafi verrà data una descrizione dettagliata del monocromatore (richiamandone rapidamente i principi di funzionamento) e della cella utilizzata per termoregolare il campione, che a mio giudizio si rende necessaria per la comprensione delle misure effettuate.

¹La larghezza di riga del laser impiegato, con l'utilizzo dell'etalon, è di circa 100 *Mhz*. In realtà a causa di *drift* termico la riga in uscita è ulteriormente allargata, ma la sua *FWHM* resta sempre molto minore della risoluzione.

²Per confocalità si intende la coincidenza dei fuochi delle lenti 3 e 6, condizione che rende parassiale il fascio tra le due.

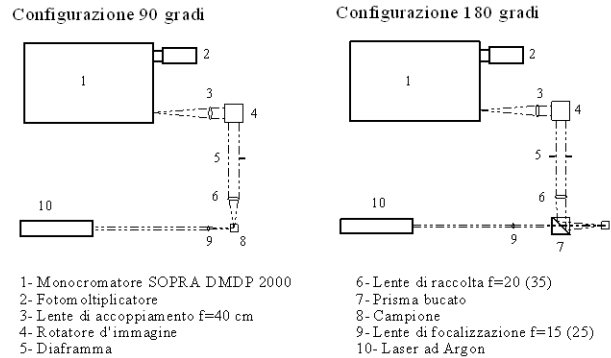


Figura 5.1: Apparato sperimentale per le misure di diffrazione di luce visibile.

5.2.1 IL SOPRA DMDP 2000

Lo spettrometro utilizzato [15] è il risultato dell'accoppiamento di due monocromatori a reticolo (DM) operanti in configurazione *Fastie-Ebert* e prevede, al fine di ottenere la massima risoluzione, la possibilità di funzionare in doppio passo (DP), di ripetere cioè due volte lo stesso cammino ottico (ovviamente su due diversi piani paralleli). Ogni monocromatore è costituito da due fenditure rettangolari di ingresso e uscita di dimensioni regolabili, da uno specchio sferico di focale $2 m$ e da un reticolo in riflessione *Bausch e Lomb* di dimensioni $220 \times 110 \text{ mm}^2$ con angolo di *blaze* di $63^{\circ}21'$ e 316 righe/mm . Date le dimensioni dei reticoli e la distanza focale degli specchi, l' "f-number" del monocromatore (l'inverso dell'accettanza angolare) è $f = 20$ ($f/20$). Ovviamente l'ottica di raccolta esterna è studiata in modo da focalizzare l'immagine del volume di scattering sulla fenditura di ingresso con una divergenza angolare uguale all'*f-number* del monocromatore affinché tutto il reticolo sia (uniformemente) illuminato, condizione questa che, come vedremo, è indispensabile per il raggiungimento della massima risoluzione dello strumento.

Nella configurazione caratteristica del SOPRA, la selezione in frequenza viene fatta muovendo solo il reticolo, in particolare ruotandone la normale rispetto all'asse ottico dell'intero sistema. I due monocromatori sono accoppiati attraverso un passo esterno, in pratica il cammino ottico dalla fenditura

di uscita del primo monocromatore a quella di ingresso del secondo, è assicurato da due prismi tagliati a 45° le cui posizioni relative possono essere regolate in modo da portare il primo monocromatore in trasmissione sul secondo; per lo stesso scopo è possibile ruotare le due fenditure del passo esterno. Questo allineamento viene effettuato solo raramente vista l'ottima stabilità dell'intero sistema, e si fa empiricamente modificando i parametri di cui sopra mentre si acquisisce una riga, di larghezza molto minore della risoluzione, caratteristica di qualche sostanza nota, fino a che non si massimizzano i conteggi e si minimizza la larghezza. Affinchè i due monocromatori siano in trasmissione è però necessaria un'altra condizione, la più importante e difficile da ottenere: i due reticoli devono lavorare esattamente allo stesso angolo, in modo da selezionare la stessa frequenza. Questa condizione si ottiene muovendo insieme i reticoli attraverso lo spostamento lineare di un carrello su una vite senza fine che trasmette le rotazioni ai reticoli per mezzo di due barre di INVAR lunghe 1.35 m. L'eventuale offset angolare tra i due, viene eliminato muovendo l'estremo della barra del secondo monocromatore rispetto al carrello attraverso un motorino passo passo. Questa taratura (*tracking*) viene fatta in modo del tutto analogo a quella per il passo esterno, ma con maggiore frequenza (durante il periodo delle misure, almeno una volta al giorno) a causa dell'elevata precisione richiesta.

Ogni monocromatore a singolo reticolo, analogo a quelli del SOPRA, ha una risoluzione dettata essenzialmente da due contributi: uno dovuto al fatto che il reticolo non ha dimensione infinita, l'altro dovuto al fatto che le fenditure non sono infinitamente strette. In effetti, in approssimazione di Fraunhofer, la risposta di un reticolo di larghezza $D = Nd$ (d è la spaziatura delle righe) ad una radiazione monocromatica di lunghezza d'onda λ è data da [16]

$$F(\alpha_1, \beta_1, \theta_\lambda) \simeq \frac{\sin^2(2\pi x/W)}{(2\pi/W)x^2} \eta(\theta_\lambda)$$

in cui, con riferimento alla figura 5.2

$$\begin{aligned} W &= \frac{\lambda}{D \cos \theta_\lambda \cos \epsilon} \\ \theta_\lambda &= (\alpha_\lambda^K + \beta_\lambda^K)/2 \\ \epsilon &= (\alpha_\lambda^K - \beta_\lambda^K) \ll 1 \end{aligned}$$

dove gli angoli $\alpha_\lambda^K, \beta_\lambda^K$ soddisfano l'equazione di trasmissione per la lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{d}{K} (\sin \alpha_\lambda^K + \sin \beta_\lambda^K) = \frac{2d}{K} \sin \theta_\lambda \cos \epsilon \quad (5.1)$$

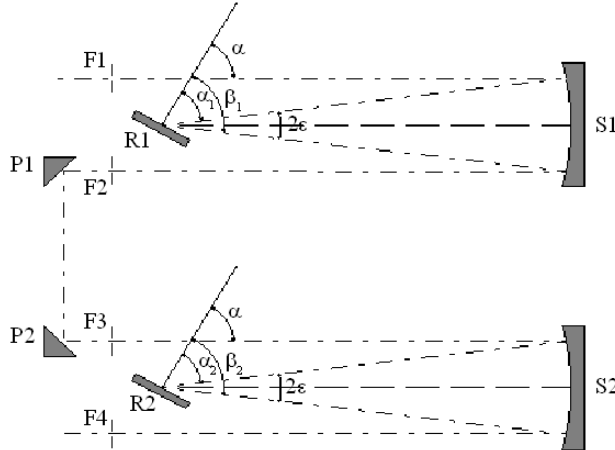


Figura 5.2: Schema di un doppio monocromatore in configurazione Fastie-Elbert: R-Reticoli S-Specchi sferici P-Prismi di accoppiamento F-Fenditure di ingresso(1),passo esterno(2/3), uscita(4)

e il fattore $\eta(\theta_\lambda)$ tiene conto dell'effetto della diffrazione dovuta alla larghezza finita delle righe del reticolo (nel caso del SOPRA il blazing è tale da spostare il massimo di trasmissione all'undicesimo ordine della 514.5 nm).

La risposta totale del monocromatore alla lunghezza d'onda λ col reticolo ad un angolo α rispetto all'asse ottico, è in generale la convoluzione della risposta del reticolo con le funzioni di trasmissione delle fenditure di ingresso e uscita ϕ_1, ϕ_2

$$J(\alpha, \lambda) \sim \int \int d\alpha_1 d\beta_1 \phi_1(\alpha_1 - \alpha) F(\alpha_1, \beta_1, \theta_\lambda) \phi_2(\beta_1 - \alpha)$$

Le fenditure sono poste sul piano focale dello specchio, e dunque la radiazione viene riflessa in forma di onda piana sul reticolo. Avendo però la fenditura estensione finita, ogni suo punto diviene sorgente di onda piana dopo lo specchio, ma con diversa direzione del vettore d'onda. In altre parole la funzione di trasmissione che descrive la distribuzione angolare della radiazione dopo la riflessione dello specchio, è una delta nel caso di fenditura infinitamente stretta, mentre acquista una divergenza dell'ordine della larghezza

di fenditura sulla distanza focale dello specchio, quando le fenditure hanno estensione finita. In questo caso è ovvio che si crea, in uscita dal reticolo, un fascio piccato alla frequenza fissata dall'equazione del reticolo, allargato a causa della sua dimensione finita e dell'estensione non nulla delle fenditure. Si può calcolare [17] la risoluzione intrinseca del reticolo a partire dalle relazioni introdotte, come limite per larghezza di fenditura che tende a zero; si ottiene un potere risolutivo

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \simeq \frac{0.8859}{NK} \quad (5.2)$$

in cui N è il numero totale di righe del reticolo, mentre K è l'ordine di diffrazione al quale si lavora. La corrispondente risoluzione è

$$\Delta\nu_g = \frac{0.8859}{2D \sin \theta_\lambda}$$

che rappresenta dunque, il limite di risoluzione intrinseco per un monocromatore a reticolo. L'allargamento dovuto alla larghezza finita delle fenditure si può calcolare differenziando l'equazione del reticolo (5.1) e ponendo $\Delta\theta_\lambda = d/2f$, ottenendo così

$$\Delta\nu_d = \frac{\nu d \cot \theta_\lambda}{2f} \quad (5.3)$$

La risposta complessiva è data, come visto, dalla convoluzione dei due effetti, ma in approssimazione di riga gaussiana, possiamo scrivere

$$\Delta\nu^{(n)} = \sqrt{(\Delta\nu_g^{(n)})^2 + (\Delta\nu_d^{(n)})^2} \quad (5.4)$$

in cui l'apice n indica la risoluzione per un monocromatore ad n passi. I due contributi $\Delta\nu_d$ e $\Delta\nu_g$ dipendono da n rispettivamente come l'inverso e la radice dell'inverso. Siamo ora in grado di riassumere le principali caratteristiche del SOPRA DM DP 2000 e cioè i suoi valori di risoluzione (potere risolutivo), luminosità, *free spectral range* (range spettrale esplorabile tra due diversi ordini di diffrazione), contrasto (rapporto tra la intensità sul picco di trasmissione e a metà del *free spectral range*), *finesse* (rapporto tra *free spectral range* e risoluzione):

• **Risoluzione** limite teorica, calcolata dalla (5.4), in doppio passo con fenditure a 20μ di 0.020 cm^{-1} (potere risolutivo 7.5×10^5). Per operazioni in

singolo passo la risoluzione è di 0.027cm^{-1} , sempre con fenditure a 20μ . Chiudendo ulteriormente le fenditure non si ottengono miglioramenti, in quanto iniziano ad evidenziarsi le irregolarità nel taglio e si perde luce a causa della diffrazione che aumenta di fatto l'angolo solido rispetto all'accettanza angolare del monocromatore ($f/20$), mandando una parte della luce fuori dal reticolo.

- **Luminosità** comparabile a quella di un tipico interferometro Fabry-Perot singolo passo

- **FSR** (*Free Spectral Range*) di 2000 cm^{-1} di fatto indipendente dalla frequenza, corrispondente ad una *finesse* massima di 7×10^4

- **Riproducibilità** in lunghezza d'onda migliore di 0.02 cm^{-1}

- **Contrasto** analogo a quello di un Fabry-Perot in triplo passo ($\sim 10^{12}$). L'acquisizione degli spettri presentati in questa tesi, è fatta nella configurazione DMSP (doppio monocromatore singolo passo) che presenta minori difficoltà di allineamento rispetto al doppio passo, con fenditure a $10\ \mu\text{m}$ e risoluzione che sperimentalmente risulta compresa (*FWHM*) tra 0.025 e 0.030 cm^{-1} in accordo dunque col valore teorico aspettato.

5.2.2 La cella e il riscaldatore

La termoregolazione del campione, per le misure di scattering di luce, è stata fatta attraverso un sistema di riscaldamento ohmico, cioè facendo passare correnti dell'ordine di qualche decina di ampere in un crogiuolo di grafite ($R \approx 0.2\ \Omega$) disegnato in laboratorio e realizzato dall'officina meccanica, dentro il quale è alloggiato l' SiO_2 .

Il crogiuolo, del quale riportiamo uno schema in figura, è ricavato da una barretta di grafite lunga circa 3.5 cm di diametro 5 mm bucata e lavorata in modo da avere pareti con uno spessore di 0.2 mm . È provvisto di quattro fori nel corpo centrale (la zona del campione) che permettono l'ingresso/uscita del fascio laser e la determinazione della temperatura (a mezzo di un pirometro ottico) nonché la raccolta della radiazione diffusa (in configurazione di *backscattering* il foro di raccolta coincide ovviamente con quello di ingresso). Le dimensioni dei fori di ingresso/uscita sono di 1 mm (sufficiente per una raccolta $f/20$ in *backscattering*) mentre gli altri due sono di 3 mm , necessari per una corretta lettura col pirometro (in linea di principio il foro di raccolta a 90° poteva essere fatto di 1 mm ma per ragioni di simmetria, tese ad evitare gradienti termici, è stato fatto anch'esso di 3 mm).

Il quarzo è stato fornito da *Goodfellows* in forma di bacchette a sezione sia

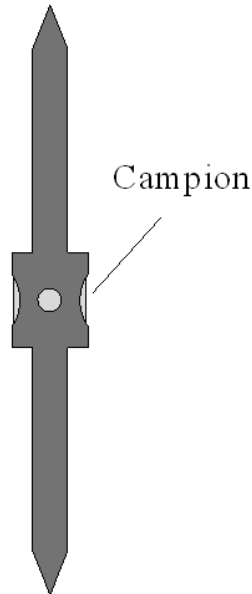


Figura 5.3: Riscaldatore di grafite - vista nella direzione del fascio incidente

cilindrica che quadrata (superficie laterale lavorata otticamente per ottenere una rugosità superficiale di mezza lunghezza d'onda circa). Dopo alcuni tentativi preliminari abbiamo deciso di utilizzare un campione cilindrico con un diametro di base di 3 mm tagliato in pezzi di altezza 5 mm lavorandone otticamente le superfici di base fino alla stessa qualità di quella laterale; lo abbiamo quindi inserito nel crogiuolo attraverso i fori da 3 mm in modo che il suo asse fosse sul piano di scattering e orientato nella direzione di raccolta.

La scelta della forma e della disposizione del campione è motivata dalla necessità di massimizzare il contatto termico col crogiuolo e il volume di scattering; lo svantaggio rispetto alla sezione quadrata è dato dal fatto che il fascio incidente batte su un diottro cilindrico e dunque, visti i differenti indici di rifrazione aria/vetro, la sua direzione dentro il campione risulta estremamente sensibile a qualunque vibrazione (per esempio quelle inevitabili trasmesse dalla pompa da vuoto). L'effetto è quello di un'acquisizione spettrale che media su una certa distribuzione di momenti scambiati, anziché avvenire ad un valore di q ben definito, essendo in generale il periodo delle vibrazioni molto minore del tempo di integrazione sulla singola frequenza.

Questo effetto, peraltro assente in configurazione di *backscattering* per ovvie ragioni di simmetria, è stato comunque reso trascurabile a 90° (rispetto all'allargamento in q che scaturisce dalla larghezza finita dell'angolo di raccolta) dalla scelta effettuata sul posizionamento del campione. Infatti la direzione del fascio incidente può essere eventualmente alterata solo nel piano ortogonale a quello di scattering (effetto al secondo ordine rispetto ad alterazioni sul piano di scattering). In linea di principio il campione può essere disposto in maniera equivalente (ruotando il crogiuolo) con l'asse sempre sul piano di scattering, ma nella direzione del fascio incidente; ho preferito la prima soluzione sia per controllare direttamente, in base alla direzione del fascio trasmesso, che questo incidesse in maniera normale alla superficie cilindrica (minimizzando ulteriormente l'effetto della curvatura), che per evitare di effettuare la lettura della temperatura nella stessa direzione del fascio incidente.

Il riscaldatore è stato quindi montato su una flangia passante fornita dalla Caburn MDC e modificata sostituendo i passanti originali in rame con una coppia di passanti di molibdeno, realizzati in officina meccanica.

La scelta del molibdeno è stata dettata dalla necessità di avere un più alto punto di fusione rispetto al rame ($\sim 2900\text{ K}$ contro 1300 K) viste le alte temperature raggiunte dal campione e una più bassa conducibilità termica ($\sim 8\text{ W/mK}$ contro 401 W/mK), allo scopo di limitare il flusso di calore che, dal crogiuolo, fluisce attraverso i passanti riscaldando così per conduzione l'intero sistema. La conducibilità elettrica diminuisce di un fattore tre rispetto al rame, ma resta sempre trascurabile (tre ordini di grandezza inferiore) rispetto a quella della grafite, cosicché la dissipazione della potenza fornita avviene interamente nella zona del crogiuolo.

Il riscaldatore è montato in modo che il suo asse sia nella stessa direzione dei passanti e ortogonale al piano di scattering, ed è assicurato a questi ultimi per mezzo di due lamelle, una inferiore rigida di molibdeno e una superiore in tantalio sagomata in modo da assicurare una risposta elastica alla dilatazione termica della grafite. Avevo inizialmente pensato di realizzare due lamelle flessibili identiche in modo da compensare la dilatazione mantenendo fermo il baricentro del crogiuolo e dunque il campione rispetto al punto di scattering. La scelta non ha portato i risultati sperati in quanto le estremità dei passanti a contatto con la grafite non si scaldano allo stesso modo (il passante più lungo viene irraggiato direttamente, quello corto no) e quindi la lamella inferiore tendeva, ad alta temperatura, a cedere di più facendo driftare il riscaldatore verso il basso. Questo fatto creava dei tempi morti necessari per mandare la

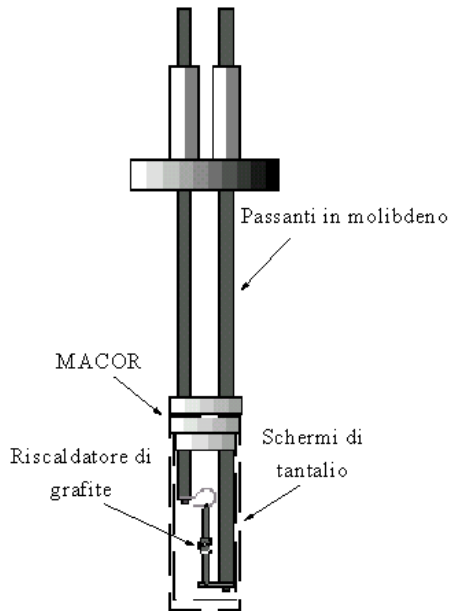


Figura 5.4: Flangia passante - vista nella direzione del fascio incidente - il crogiuolo è ruotato in modo che il passante più lungo non si trovi sui cammini ottici del sistema

posizione a regime, allora ho preferito compensare l'effetto utilizzando una sola lamella (nella parte alta del crogiuolo, cioè sul passante corto, quello più freddo), dopo aver verificato che in questo modo lo spostamento verso l'alto del baricentro non era maggiore di 1 mm e cioè della finestra di ingresso del fascio. È chiaro che anche i passanti si dilatano, ma essendo i coefficienti di dilatazione molibdeno e grafite confrontabili, mentre le loro temperature sono logicamente molto diverse, segue che la differenza relativa dei due passanti cambia di poco rispetto alla variazione del riscaldatore; per di più aumenta e quindi compensa l'effetto globale, se si mette la lamella elastica al passante più corto.

Sui due passanti che sostengono il riscaldatore sono poi montati due schermi in tantalio, bucati in corrispondenza dei fori del crogiuolo, che hanno lo scopo di contenere l'irraggiamento del campione, fonte principale del riscaldamento delle finestre e delle varie flange della cella. Il principio sul quale funzionano è il seguente:

consideriamo il riscaldatore con N schermi e supponiamo che tutta la potenza elettrica che questo assorbe venga irraggiata nell'ambiente circostante, trascuriamo cioè la conduzione termica attraverso i passanti e assumiamo che la cella sia perfettamente in vuoto; per semplicità consideriamo poi un valore unitario di emissività sia per gli schermi che per il crogiuolo. L'intento di questo ragionamento non è quello di verificare la bontà delle approssimazioni quanto quello di evidenziare il meccanismo di funzionamento degli schermi.

Le $N+1$ equazioni che governano il sistema sono accoppiate nella seguente catena

$$\begin{aligned} P + \sigma S_1 T_1^4 &= \sigma S_0 T_0^4 \\ \dots &= \dots \\ \sigma S_i T_i^4 + \sigma S_{i+2} T_{i+2}^4 &= 2\sigma S_{i+1} T_{i+1}^4 \\ \dots &= \dots \\ \sigma S_{N-1} T_{N-1}^4 &= 2\sigma S_N T_N^4 \end{aligned}$$

in cui l'indice indica il bicchiere (lo 0 sta per il riscaldatore), S è la superficie, σ è la costante di Stefan e P è la potenza fornita dall'alimentatore (nell'ultima equazione abbiamo trascurato la radiazione di corpo nero dell'ambiente circostante).

Le soluzioni sono

$$\begin{aligned} T_i^4 &= \frac{(N+1-i)S_N}{S_i} T_N^4 \\ T_N^4 &= P/\sigma S_N \end{aligned} \quad (5.5)$$

con $P = Ri^2$ dove R è la resistenza del crogiuolo e i la corrente che lo attraversa.

Dalla (5.5) segue che, per una certa temperatura del riscaldatore T_0

$$T_N = \left[\frac{S_0}{(N+1)S_N} \right]^{1/4} T_0$$

dunque la temperatura dell'ultimo schermo, fissata la potenza, va con l'inverso del numero dei bicchieri, e diminuisce ulteriormente anche perchè all'aumentare di N cresce la superficie dell' N -esimo schermo. Ho ritenuto opportuno per questa ragione, e per motivi di spazio, montare due schermi.

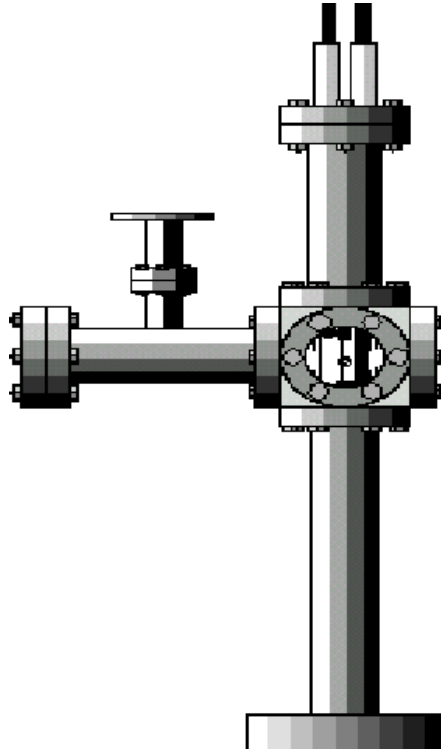


Figura 5.5: Cella da vuoto.

Tutto il sistema è raffreddato a liquido attraverso il contatto con un apposito tubo flessibile avvolto attorno al sistema entro il quale scorre dell'acqua. La corrente necessaria a riscaldare è fornita da un alimentatore stabilizzato di alta potenza (1 kW). Il pirometro ottico, CYCLOPS 152, permette la misurazione di temperature tra i 550 e i $3100\text{ }^{\circ}\text{C}$ su uno spot minimo (con lente addizionale) di 1.7 mm . Il suo funzionamento si basa sulla determinazione dell'intensità emessa ad una certa lunghezza d'onda che viene tradotta in temperatura in base al valore di emissività (regolabile tra 0.1 e 1) settato. L'emissività dell' SiO_2 è stata fornita direttamente dalla casa costruttrice del pirometro, ed è pari a 0.35 . Il pirometro è stato puntato sul foro opposto a quello di raccolta nella configurazione a 90° , ortogonalmente al fascio diretto.

In figura 5.5 è riportato lo schema della cella da vuoto.

5.3 La strumentazione per la diffusione anelastica di raggi X

Lo schema concettuale di una misura di diffusione anelastica di raggi X è del tutto analogo a quello di un esperimento di diffusione di luce visibile: una sorgente invia un campo elettromagnetico monocromatizzato su di un campione e la radiazione diffusa ad un certo angolo (in questo caso prossimo a 0^0) viene raccolta, entro un certo angolo solido, analizzata in frequenza ed inviata ad un contatore collegato ad un calcolatore che controlla ed elabora i dati sperimentali.

Nonostante le analogie di principio con la diffusione della luce, esistono notevoli differenze dal punto di vista strumentale, prima fra tutte la necessità di monocromatizzare il fascio proveniente dalla sorgente vista la mancata disponibilità di un analogo del laser nel range dei keV . Di conseguenza segue che, nel calcolare la risposta totale dello strumento, convoluzione delle risposte dei monocromatori del fascio incidente/scatterato, non può essere trascurata la larghezza di riga incidente (poichè la qualità del monocromatore e dell'analizzatore in questo caso è simile) come di solito si fa in un esperimento di diffusione della luce. Per questa e altre ragioni il funzionamento dello spettrometro [18] in attività presso la linea ID16 dell'ESRF ricorda più quello di un tre assi per neutroni, con la differenza che la variazione relativa dell'energia dei fotoni incidenti/diffusi non può essere fatta cambiando gli angoli del primo e terzo asse a causa della geometria di *backscattering* che, come vedremo, è necessario adottare.

5.3.1 Descrizione generale

La sorgente in questo caso è un fascio di raggi X prodotto dal sincrotrone dell'*ESRF*. Di fatto un fascio di elettroni viene accelerato lungo una traiettoria poligonale e produce quindi radiazione elettromagnetica nel range delle decine di keV che viene raccolta in una serie di direzioni tangenziali alla loro traiettoria e inviata attraverso un otturatore alla linea vera e propria.

Allo stato attuale delle cose lo spettrometro è montato dentro due *hutch* (stanze interamente rivestite di piombo allo scopo di isolare la radiazione dagli ambienti circostanti) e si estende per circa 80 *m* complessivi: il fascio entra dall'otturatore principale e passa attraverso un *optic hutch* (ogni linea ne ha uno, ospita apparecchiature necessarie a collimare opportuna-

mente il fascio), quindi attraverso un secondo otturatore (*front end*) entra nel primo *hutch* e dopo un cammino complessivo di circa 55 m arriva su un pre-monocromatore con una risoluzione di circa 1 eV che, effettuando una prima selezione della frequenza incidente, riduce la potenza del fascio che altrimenti scalderebbe troppo il monocromatore vero e proprio (come vedremo la sua temperatura e specialmente la sua omogeneità in temperatura è un parametro di fondamentale importanza). Dopo altri 20 m si arriva dunque al monocromatore (primo asse, selezione dell'energia dei fotoni incidenti) e il fascio viene riflesso a 180°, attraverso uno specchio torico viene quindi inviato al campione (secondo asse, selezione del momento trasferito) sul quale si presenta con una dimensione trasversale di $150 \times 350 \mu\text{m}^2$ e una divergenza angolare di $75 \times 120 \mu\text{rad}^2$; la radiazione diffusa ad un angolo θ_s molto piccolo (allo scopo di selezionare piccoli vettori d'onda $q = 2k_i \sin(\theta_s/2)$) è raccolto da cinque analizzatori spettrali (terzo asse, selezione dell'energia dei fotoni diffusi) montati all'estremità di un braccio di circa 7 m, con una disposizione angolare fissa rispetto al braccio stesso, corrispondente a cinque momenti spaziali circa 3 nm^{-1} i cui valori assoluti dipendono, come detto, dall'angolo del secondo asse. I fotoni selezionati sono quindi riflessi in maniera analoga a quanto accade al primo monocromatore e successivamente contati da rivelatori (diodi al silicio) collegati, attraverso un'elettronica di acquisizione, a una workstation che raccoglie e memorizza anche tutte le altre necessarie informazioni (intensità del fascio a monte dello spettrometro, energie selezionate ecc.)

I dati vengono elaborati attraverso programmi fortran che centrano ed eventualmente sommano diversi spettri, normalizzandoli all'intensità del fascio incidente che decresce nel tempo in maniera monotona finché nuovi elettroni non sono iniettati nel sincrotrone (il *refilling* avviene di solito ogni 12 ore). In figura 5.6 è riportato uno schema della linea ID16.

La parte più delicata dell'intero strumento, vista l'alta risoluzione necessaria, è sicuramente quella del monocromatore e degli analizzatori. Per questa ragione nella sezione seguente viene illustrato il principio sul quale si basano.

5.3.2 Il funzionamento dei monocromatori

Il potere risolutivo necessario per lo studio mediante raggi X (ordine delle decine di keV) delle eccitazioni nei solidi (ordine del meV), è $\Delta E/E \approx 10^{-7}$.

La tecnica utilizzata per ottenere una risoluzione così elevata, a lunghezze

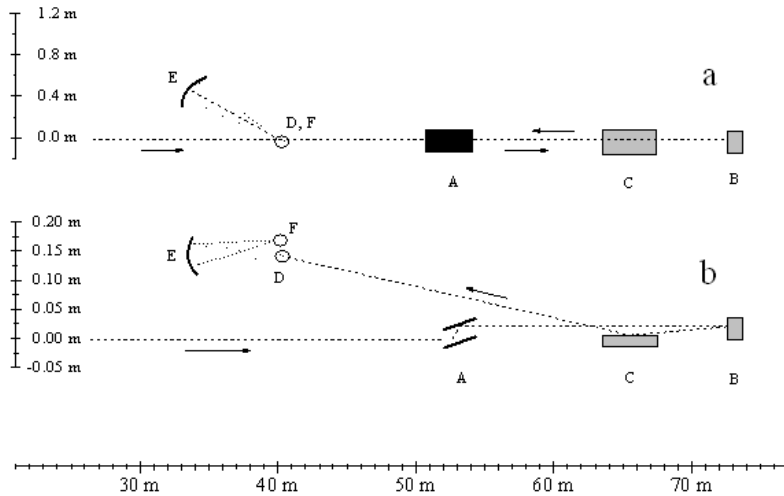


Figura 5.6: Schema della linea di luce BL21-ID16: A-Premonocromatore B-Monocromatore C-Specchio torico D-Campione E-Analizzatori F-Rivelatori a) vista dall'alto b) vista laterale .

d'onda piccole come quelle dei raggi X, nel caso della linea ID16 consiste nello sfruttare riflessioni di Bragg $h = 2\pi/a(h, k, l)$ da cristalli perfetti di Silicio. Si può dimostrare [19] che il potere risolutivo ottenibile con la tecnica in questione è proporzionale al quadrato della separazione tra i piani d_h e al fattore di forma della riflessione, mentre è indipendente dall'angolo di Bragg selezionato.

Il precedente risultato si spiega in analogia con quanto visto nel caso della luce a proposito del potere risolutivo intrinseco di un reticolo piano (5.2): la risoluzione $\Delta\nu$ e il potere risolutivo $\Delta E/E$ migliorano rispettivamente al crescere delle dimensioni e del numero di righe del reticolo (nel caso dei raggi X dei piani reticolari).

Ora, anche nel caso ideale di un cristallo di dimensione infinita, il numero di piani coinvolto è di fatto limitato dall'assorbimento fotoelettrico e dalla riflessione stessa da parte dei successivi piani cristallini. La grandezza che descrive l'entità della riflessione è appunto il fattore di forma $F(Q)$ con

$Q = 2\pi/d_h$ (ampiezza del campo elettrico per coefficiente di riflessione) che decresce all'aumentare dell'ordine di riflessione coinvolto.

Nel Silicio, fino a Q dell'ordine dei 15 \AA^{-1} , la lunghezza di assorbimento è molto maggiore di quella di diffusione, cosicchè ci si trova praticamente in condizioni di cristallo non assorbente. Per esempio, utilizzando la riflessione (9 9 9), si ha $Q = 9 \text{ \AA}^{-1}$ e un potere risolutivo intrinseco di circa 3 meV .

È ovvio, sempre in analogia al caso della luce e dei reticoli piani (problema delle fenditure finite), che esiste un contributo dispersivo alla risoluzione originato dal $\Delta\theta$ con cui il fascio si presenta ai monocromatori. Per arrivare alla risoluzione limite del cristallo, è dunque necessario minimizzare questo contributo, cosa che può essere fatta lavorando in condizioni di *estremo backscattering* (angolo di Bragg prossimo a 90°). Da questo punto di vista il problema è molto diverso a seconda che si consideri il monocromatore (a monte del campione) o gli analizzatori (sul fascio diffuso).

Nel primo caso infatti, per ottenere poteri risolutivi di $\Delta E/E \approx 10^8$ con le divergenze angolari $\Delta\theta \approx \mu\text{rad}$ tipiche della radiazione di sincrotrone ottenibile da un onduttore è sufficiente, in accordo alla (5.3) lavorare ad angoli $\theta_b \approx 89.98^\circ$ ($\text{ctg}\theta \approx 1$). Nel caso degli analizzatori invece il $\Delta\theta$ è dettato dalla necessità di raggiungere un buon compromesso tra risoluzione in q (vettore d'onda scambiato) e intensità raccolta. Per $1 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 10 \text{ nm}^{-1}$ valori ragionevoli di risoluzione sono dell'ordine di $q/10$. Attualmente gli analizzatori sono settati in modo da avere $\Delta q = 0.17 \text{ nm}^{-1}$, valore al quale corrisponde un $\Delta\theta$ dell'ordine dei 10 mrad . Non esiste dunque alcun valore di θ_b per cui la (5.3) sia soddisfatta con i valori di risoluzione richiesti.

Per ovviare al problema è stata studiata [20] e messa a punto una tecnica per distribuire una serie di cristalli perfetti, di dimensioni dell'ordine del mm , su una superficie sferica (con centro sul campione), in modo che il contributo dovuto alla dimensione angolare finita del fascio diffuso sia ridotto a $\Delta E/E \approx \text{ctg}(\theta_b)L/R$ in cui L è la dimensione lineare del singolo cristallino e R è il suo raggio di curvatura³. La risoluzione voluta può essere così raggiunta per $L \approx 1\text{mm}$, essendo il raggio di curvatura dell'ordine della decina di metri (dettato da esigenze costruttive).

Come accennato precedentemente non è possibile effettuare la scansione delle frequenze con valori così critici degli angoli dei monocromatori. Per

³Non è possibile, al fine di minimizzare il contributo dispersivo, curvare elasticamente l'intero cristallo, infatti la perfezione del reticolo, e dunque la risoluzione intrinseca, verrebbe in questo caso drammaticamente compromessa.

questa ragione la variazione relativa delle energie incidente/diffusa è prodotta modificando il passo reticolare del cristallo mediante il controllo in temperatura di quest'ultimo. Anche se in linea di principio è possibile termostatare sia il monocromatore che gli analizzatori, per ovvie ragioni di praticità, la tecnica che è stata adottata è quella di tenere costante la temperatura dei cinque analizzatori variando quella del monocromatore. Essendo $\Delta d/d = \alpha \Delta T$ in cui, per il silicio, $\alpha \approx 2.6 \cdot 10^6 K^{-1}$ segue dalle precedenti relazioni che, per ottenere passi in energia dell'ordine del decimo di risoluzione, è necessario termostatare il cristallo con una precisione di circa 0.5 mk .

La massima risoluzione ottenuta fino ad ora, $\Delta E = 800 \mu eV$, con la tecnica in questione è stata raggiunta presso ID16 con la riflessione a $\approx 89.98^\circ$ dalla (13 13 13) di fotoni da $\approx 25 \text{ keV}$ [21].

In realtà però in condizioni di misura, per ottimizzare tutte le condizioni sperimentali e venire incontro alle imperfezioni dei cristalli si lavora alla (9 9 9). Le misure sul $v\text{-SiO}_2$ presentate in questa tesi sono di fatto le prime misure effettuate alla riflessione (11 11 11) con una risoluzione $\Delta E = 1.5 \text{ meV}$.

5.3.3 Le modifiche al riscaldatore

Per le misure di diffusione di luce riportate in questa tesi, il tempo di acquisizione tipico del singolo spettro è dell'ordine della decina di minuti. Il crogiuolo di grafite descritto nella prima parte di questo capitolo si è rivelato dunque adatto allo scopo, garantendo l'acquisizione di spettri fino a temperature di 1500 K circa.

In effetti, fino a temperature dell'ordine degli 1000 K e lavorando in vuoto dinamico di 10^{-6} bar , lo stesso riscaldatore è sufficiente per decine di spettri ma, alle temperature più alte che ho raggiunto, la sua vita media diminuisce drasticamente fino ad essere dell'ordine dei 30 min circa e dunque confrontabile con il tempo di acquisizione di un singolo spettro. La ragione di questo fenomeno va ricercata probabilmente nel fatto che alcune zone, che per inevitabile imperfezione costruttiva sono leggermente più sottili del resto del riscaldatore, divengono particolarmente calde e creano aumenti locali della resistenza così da innescare un meccanismo di *feedback positivo* che causa, dopo un certo tempo, la rottura del crogiuolo. Oltre a ciò è possibile osservare, alle temperature limite di cui sopra, l'evidente *sputtering* del carbonio sulla superficie (più fredda) dello schermo di radiazione interno.

Il tempo di acquisizione tipico di uno spettro di diffusione anelastica di

raggi X, vista la sezione d'urto del fenomeno e l'efficienza degli analizzatori/rivelatori alla risoluzione richiesta, deve essere dell'ordine di qualche ora almeno. Considerato poi che l'obiettivo delle mie misure è stato quello di arrivare fino a temperature di 1800 K si è reso necessario modificare il sistema di riscaldamento per renderlo adeguato alle nuove condizioni di lavoro adottate.

Il principio di funzionamento (riscaldamento ohmico) non è stato modificato: il nuovo crogiuolo è stato ricavato, artigianalmente, a partire da fogli di molibdeno di spessore $25\ \mu\text{m}$ tagliati in modo da ottenere rettangoli di $10 \times 35\ \text{mm}^2$ in cui la larghezza nella zona centrale è stata dimezzata al fine di incrementarne la resistenza elettrica.

Un singolo riscaldatore è quindi ottenuto da due strisce una delle quali sagomata al centro con un profilo semicircolare adatto ad alloggiare il campione (di forma cilindrica con diametro di base $2\ \text{mm}$ e altezza $3\ \text{mm}$) accoppiate ripiegando le parti della lamella sagomata che inevitabilmente si trovano a sporgere su quella dritta. Il crogiuolo è poi assicurato ai passanti mediante due morsetti di molibdeno realizzati appositamente dall'officina meccanica in modo che il campione sia centrato rispetto al sistema (schermi di radiazione finestre ecc.) e il suo asse sia sul piano di scattering e ortogonale alla congiungente i passanti. In figura 5.7 è riportato lo schema della flangia modificata

Con questa configurazione è possibile stabilizzare termicamente il campione entro qualche grado fino a temperature prossime al punto di fusione ($2000\ \text{K}$ circa) per un tempo di vita medio del riscaldatore non inferiore alle 6 – 7 ore, sufficienti per ottenere una buona statistica di conteggio alla massima temperatura raggiunta in condizioni di misura ($1800\ \text{K}$).

Questo sistema, che ha dato i risultati sperati, è stato ulteriormente perfezionato sulla base di un'evidenza sperimentale: la rottura del crogiuolo avveniva sistematicamente alla lamella incurvata. Ho allora evitato di assottigliarla lasciando invariata quella dritta, così da compensare la diversa resistenza che si aveva inizialmente dovuta alle diverse lunghezze delle due lamelle. In questo modo la durata del riscaldatore è ulteriormente aumentata.

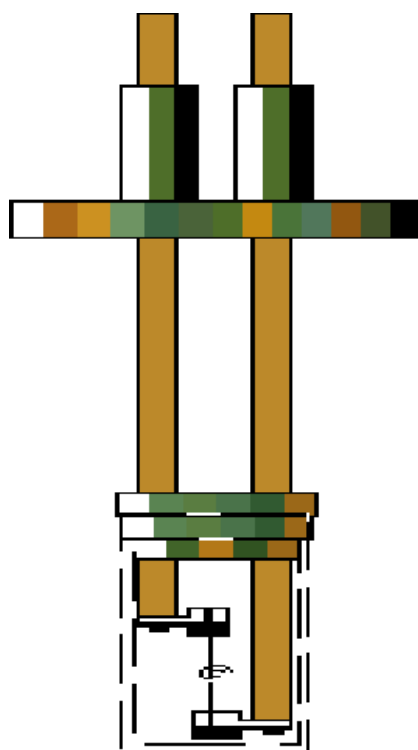


Figura 5.7: Flangia portacampione modificata per le misure di IXS.

Capitolo 6

Presentazione dei risultati

In questo capitolo vengono presentati gli spettri da me raccolti con le tecniche di diffusione di luce e raggi X, descritte nelle precedenti sezioni. Sono anche riportati, di volta in volta, alcuni dettagli sperimentali utili per la comprensione delle figure presentate; la discussione e l'interpretazione dei risultati è invece rimandata al capitolo seguente.

6.1 Spettri Brillouin (BLS)

Le due configurazioni che ho utilizzato per le misure di diffusione anelastica di luce, sono quelle in cui i vettori d'onda della luce incidente/diffusa formano angoli di 90^0 e 180^0 (*backscattering*). Il modulo del vettore d'onda scambiato, $\bar{q} = \bar{k}_f - \bar{k}_i$ è funzione dell'angolo di diffusione attraverso la relazione

$$q = 2k_i \sin(\theta_s/2) \quad (6.1)$$

in cui \bar{k}_i è il vettore d'onda incidente *all'interno* del campione. Ora, nel passare attraverso due mezzi non omogenei, la frequenza del campo elettromagnetico resta costante mentre la lunghezza d'onda (e quindi il vettore d'onda) cambia, a causa del differente indice di rifrazione, secondo la relazione $\omega = ck_0 = cn^{-1}k_i$ in cui gli indici 0 ed i indicano il vettore d'onda nel vuoto e nel campione, mentre n è l'indice di rifrazione di quest'ultimo. Di conseguenza $k_i = nk_0$.

Poichè la lunghezza d'onda del laser da me utilizzato è di $\lambda_0 = 514.5$ nm, mentre $n(\lambda_0)$, per il quarzo, vale circa 1,46, segue che il vettore d'on-

da scambiato nelle due configurazioni ha modulo $q(90^\circ) \approx 0.025 \text{ nm}^{-1}$ e $q(180^\circ) \approx 0.036 \text{ nm}^{-1}$.

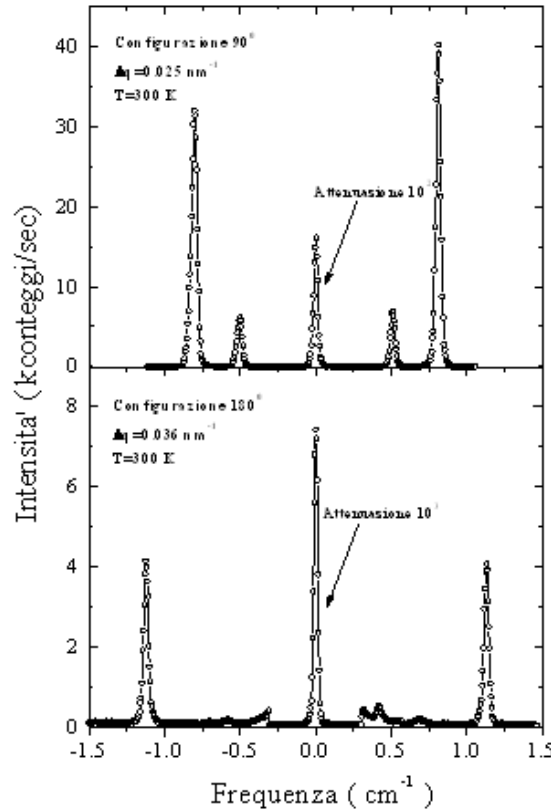


Figura 6.1: Spettri Brillouin a temperatura ambiente in differenti configurazioni.

Due esempi di spettri BLS in queste due configurazioni sono riportati in fig. 6.1. La riga che si osserva a $\omega = 0$ è data dalla diffusione elastica intrinseca del campione e dalla luce incidente che, a causa di riflessioni spurie dalle varie superfici ottiche, entra nel monocromatore (*stray light*). Questa *stray light* è solitamente molto intensa e può saturare ed eventualmente danneggiare il fototubo. Per evitare ciò ho posizionato dei filtri mobili nella direzione di raccolta, che venivano inseriti quando il monocromatore si trovava in trasmissione sul segnale elastico. Si può osservare come in backscattering la *stray*

light sia molto maggiore che a 90° : questo è dovuto al fatto che la riflessione dalla faccia illuminata del campione è "vista" direttamente dall'ottica di raccolta.

I parametri fisici che ho estratto dagli spettri acquisiti al variare della temperatura sono le posizioni e le larghezze delle righe corrispondenti ai modi acustici. Ad angolo di diffusione $\theta_s = 90^\circ$ sono visibili sia i modi longitudinali che i trasversali, mentre a $\theta_s = 180^\circ$ i trasversali sono assenti a causa delle regole di selezione, come discusso nel capitolo 4 (essenzialmente i longitudinali vengono dalla polarizzabilità nuda mentre i trasversali dal termine indotto).

La posizione della riga è stata valutata mediante un fit con tre/cinque funzioni gaussiane che, anche se non riproducono perfettamente la forma, ne individuano correttamente la posizione. La leggera asimmetria di intensità e posizione dei picchi Stokes/antiStokes è spiegata, secondo quanto esposto in appendice B, dalle piccole imperfezioni della barra filettata e degli specchi sferici del monocromatore.

I valori del vettore d'onda scambiato nelle due configurazioni sono approssimati per due motivi: il primo è dato dalla dipendenza dell'indice di rifrazione dalla temperatura (errore sistematico), il secondo dall'indeterminazione Δq causata dalla necessità di raccogliere luce sotto un angolo solido finito, e dunque ad un valore k_f compreso in un piccolo ma finito intervallo. Il primo effetto è importante solo per il confronto di spettri a diverse temperature, e può essere tenuto in conto semplicemente ricalcolando il momento scambiato attraverso i valori dell'indice di rifrazione disponibili in letteratura. Il secondo è molto più critico e coinvolge pesantemente la determinazione delle larghezze di riga del singolo spettro.

In effetti la (6.1) fornisce solo il valore centrale della distribuzione dei momenti raccolti dall'ottica del monocromatore, la cui larghezza può essere stimata differenziando la (6.1) stessa in

$$\Delta q = k_i \cos(\theta_s/2) \Delta \theta_s \quad (6.2)$$

Questa relazione è però approssimata, oltre che a causa della linearizzazione, anche perchè trascura il fatto che i vettori d'onda raccolti non sono esclusivamente contenuti nel piano di *scattering*; i k_f al di fuori di quest'ultimo forniscono comunque contributi di allargamento di ordine superiore. L'allargamento in q si ripercuote come una larghezza aggiuntiva dei picchi dovuta alla sovrapposizione di tanti spettri ognuno piccato ad una diver-

sa frequenza: assumendo una relazione lineare tra energia e momento delle eccitazioni $\omega = v_s q$ si ottiene $\Delta\omega = v_s \Delta q$.

La relazione approssimata (6.2) fornisce allargamento nullo a 180° , mentre a 90° si ottiene un $\Delta\omega(90^\circ) \approx 0.4 \text{ cm}^{-1}$ che, come si evince dai dati presentati, sovrastima nettamente l'effetto. Effettivamente le larghezze di riga complessive a 90° sono dell'ordine di 0.04 cm^{-1} , di un ordine di grandezza inferiori a quanto previsto dalla (6.2), ma sempre troppo grande per i nostri scopi.

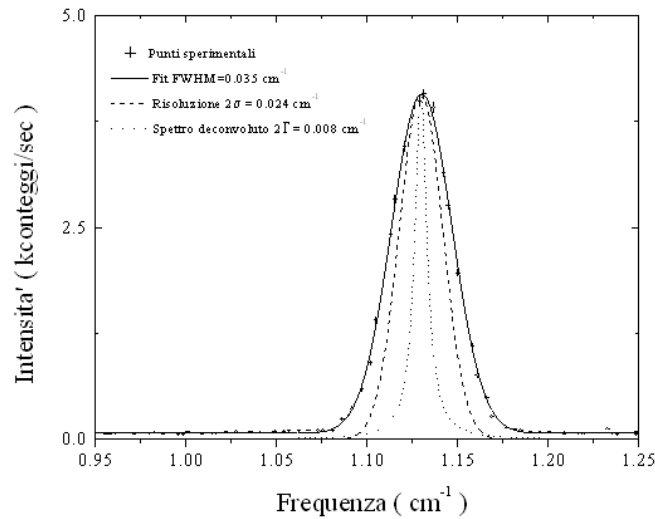
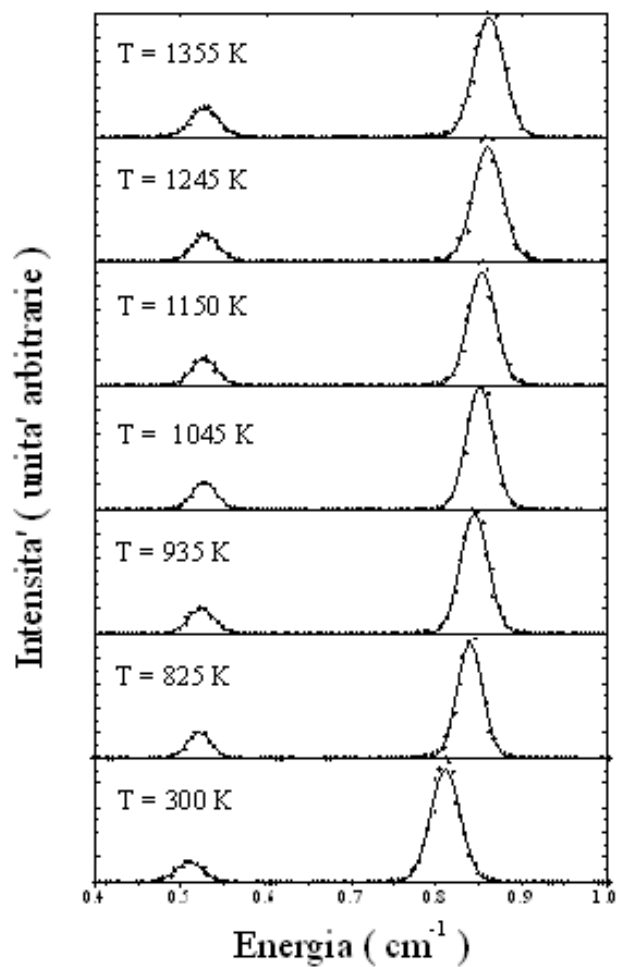


Figura 6.2: Fit di un'eccitazione longitudinale mediante la routine di minimizzazione *minuit*. Il valore finale di frequenza e larghezza è dedotto dalla media *SS/AS*.

Per questa ragione ho ritenuto opportuno misurare la larghezza di riga soltanto dagli spettri in backscattering, nei quali la larghezza reale dell'eccitazione non è affetta da questo fenomeno ed è aumentata di fatto solo dalla risoluzione strumentale. È dunque possibile estrarre il valore cercato attraverso un'accurata procedura di fit [22] che utilizza come funzione di prova la convoluzione (numerica) della funzione di risoluzione (nota) del monocromatore¹ con una

¹Come funzione di risoluzione si può utilizzare di fatto la riga ad $\omega = 0$ degli spettri

Figura 6.3: Andamento in temperatura: configurazione 90⁰

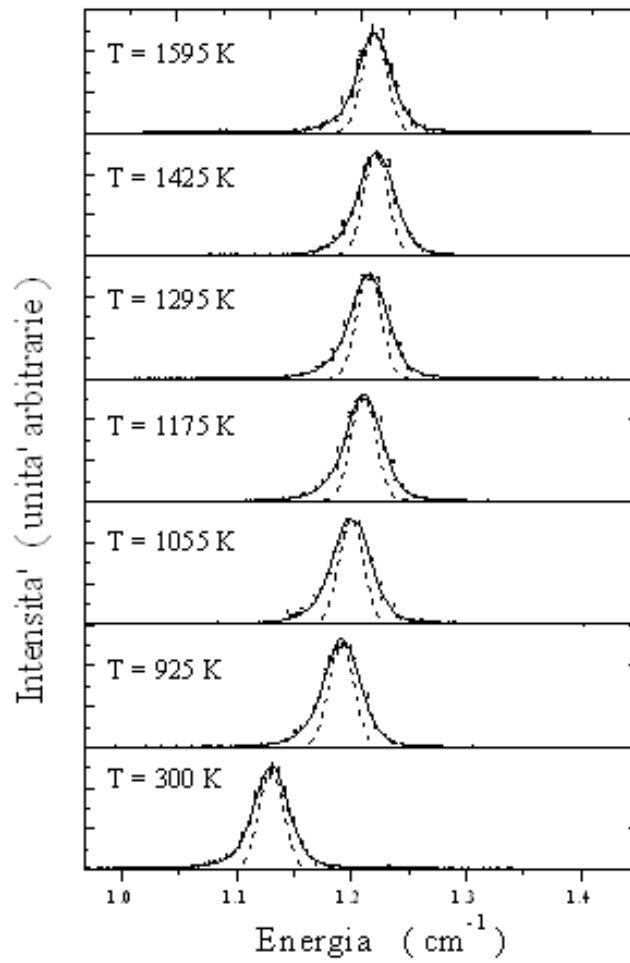


Figura 6.4: Andamento in temperatura: configurazione 180⁰.

lorenziana (incognita) che ben descrive, nel *range* Brillouin, la forma di riga delle eccitazioni. In figura 6.2 è riportato un esempio di fit fatto sulla riga AS dello spettro a temperatura ambiente. Il parametro Γ è definito in modo da rappresentare la HWHM della lorenziana.

Il pacchetto "MINUIT" è una routine di minimizzazione che viene richiamata mediante un programma fortran. I parametri di uscita del fit, relativi alla lorenziana che descrive la forma dell'eccitazione, sono

- **Fondo** dovuto ai conteggi di buio del fototubo e ad eventuali contributi di intensità trascurabile rispetto a quella delle eccitazioni acustiche ("coda" del *boson peak*)

- **Posizione di riga** che determina la frequenza dell'eccitazione

- **Larghezza di riga** associata alla presenza di effetti dinamico/strutturali

Il fondo è tipicamente contenuto entro i *30 conteggi/sec* per gli spettri a 180° .

Questa procedura è stata applicata a tutti gli spettri acquisiti in backscattering, al variare delle temperature. Per gli spettri a 90° ho utilizzato invece dei fit gaussiani mediante il programma ORIGIN per Windows, estraendo così le posizioni di riga. Le temperature di lavoro sono state selezionate attraverso i parametri volt-amperometrici di un alimentatore stabilizzato e scelte in modo da coprire l'intervallo esplorato in maniera circa equispaziata. L'errore sulla lettura del pirometro è di $\pm 5 K$. Nelle figure 6.3 e 6.4 sono riportati gli andamenti della riga AS per le varie temperature. Lo zero degli spettri è scelto come valore medio delle posizioni SS/AS *fittate* secondo la procedura precedentemente descritta.

Si può osservare che lo spostamento in temperatura delle frequenze di picco, in entrambe le configurazioni, è più pronunciato per il modo longitudinale.

In figura 6.5 è poi riportato l'andamento delle posizioni e larghezze di riga in funzione della temperatura, ottenuto attraverso la procedura di fit precedentemente descritta.

Ai valori di q caratteristici della diffusione di luce visibile ($\leq 0.036 \text{ nm}^{-1}$) è pratica comune considerare i solidi amorfi come un continuo elastico che ammette propagazione di onde acustiche con legge di dispersione lineare. Rimandando la discussione di tale approssimazione al prossimo capitolo, riportiamo in figura 6.6 la velocità del suono nel $v\text{-SiO}_2$ dedotta dal rapporto tra frequenza di picco e momento scambiato (corretto per la dipendenza $n(T)$).

acquisiti. Infatti il segnale elastico ha larghezza intrinseca "nulla" (di fatto la larghezza della riga laser) e dunque la convoluzione dei due coincide proprio con quest'ultima.

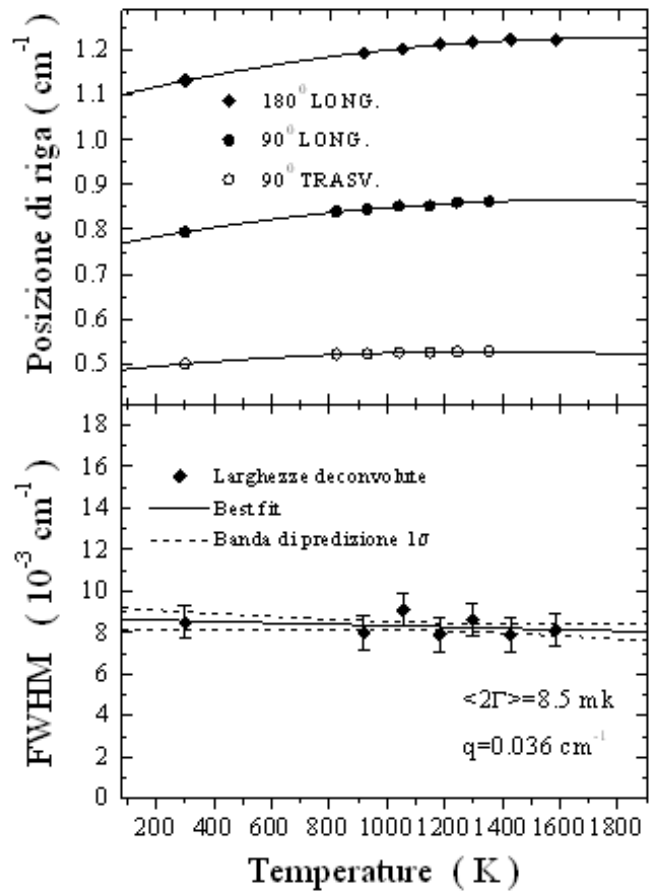


Figura 6.5: Posizioni e larghezze di picco in funzione della temperatura.

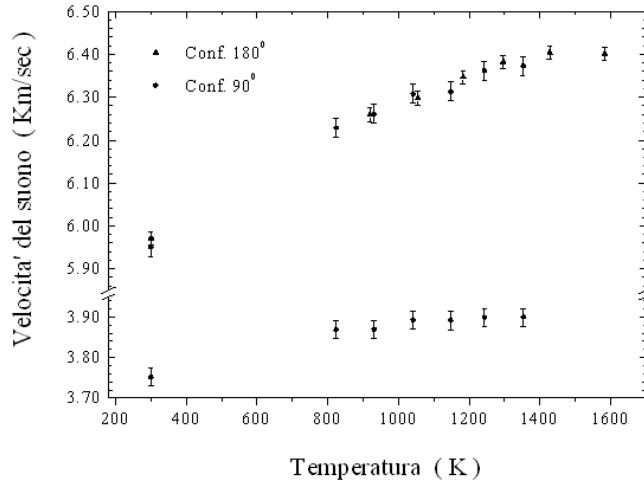


Figura 6.6: Velocità del suono in funzione della temperatura: la sovrapposizione dei valori ottenuti nelle due configurazioni 90^0 e 180^0 è indice di dispersione lineare.

6.2 Spettri raggi X (IXS)

Gli spettri presentati in questa sezione sono stati acquisiti a diversi vettori d'onda scambiati, nella regione $0.75 \div 4.5 \text{ nm}^{-1}$ e a temperature variabili tra 300 e 1800 K. Come mostrato nel capitolo 4 la spettroscopia anelastica di raggi X, nel *range* di vettori d'onda presi in esame, misura il fattore di struttura dinamico.

La prima differenza rispetto al caso della luce è dunque nell'assenza di modi trasversali, che non sono contenuti nella $S(\vec{q}, \omega)$.

Un'altra importante differenza sta nel tasso di conteggi rivelati che è molto più basso di quello caratteristico di esperimenti di BLS. In generale questo

dipende dalla più bassa intensità incidente. Nel caso specifico delle misure da me riportate, è stato necessario integrare diverse ore su ogni configurazione al fine di ottenere una statistica sufficiente per ottenere buoni fit. Nell'intervallo di vettori d'onda scambiati considerato, è possibile l'utilizzo simultaneo di due dei cinque analizzatori disponibili, cosicché una singola acquisizione è caratterizzata da una temperatura e due momenti fissati.

Il tempo di totale di acquisizione, per ogni configurazione, varia tra le 5 e le 24 *ore* a seconda della temperatura (ad alta temperatura il segnale anelastico cresce con la popolazione fononica), ed è stato raggiunto sommando più spettri della durata tipica di un paio d'ore, questo per evitare perdite di dati conseguenti ed eventuali *beam lost* e operazioni di *refilling* tipiche della sorgenti di luce di sincrotrone.

I due spettri totali ottenuti da ogni configurazione sono stati quindi *fittati* con lo stesso *package* utilizzato per le misure di BLS (minuit), ma è stata utilizzata una diversa funzione di prova al posto della lorenziana: una delta per il picco elastico e il DHO² per la parte anelastica

$$F(\bar{q}, \omega) = I_0(\bar{q})\delta(\omega) + \left[(n(\omega) + 1) \frac{\hbar\omega}{KT} \right] I(\bar{q}) \frac{\Gamma(\bar{q})\Omega^2(\bar{q})}{(\Omega^2(\bar{q}) - \omega^2)^2 + 4\Gamma^2(\bar{q})\omega^2}$$

Il parametro $\Gamma(\bar{q})$ è definito³ in modo da rappresentare la *HWHM*, mentre $\Omega(\bar{q})$ non è esattamente il massimo della riga, essendo questo $\omega_0^2 = \Omega^2 - 2\Gamma^2$. Evidentemente se $\Omega \gg \Gamma$ la forma del DHO tende a una lorenziana. Il fattore $\left[(n(\omega) + 1) \frac{\hbar\omega}{KT} \right]$ è una possibile maniera per rendere "quantistica" la forma classica del DHO, tenendo conto del bilancio dettagliato.

Riportiamo in figura 6.7 un esempio di fit con entrambe le procedure (ORIGIN-3 Lorenziane, MINUIT-DHO)

Nella figura 6.8 è invece riportato l'andamento degli spettri acquisiti alla temperatura costante di $T = 1375 K$ ad alcuni dei valori di momento scambiato selezionati. I fit riportati sono quelli ottenuti con MINUIT.

Nella figura 6.9 è riportato l'andamento dei parametri $\omega(\bar{q})$ e $\Omega(\bar{q})$. Nel primo caso il parametro, $\omega(\bar{q})$, rappresenta il massimo della $S(\bar{q}, \omega)$ anelasti-

²Il DHO, introdotto nel 1991 da Fak Dorner, è una funzione che si trova spesso utilizzata per modelli di tipo idrodinamico e dunque è adatta per la descrizione dei liquidi. Nel caso dei vetri, o dei glass-former in prossimità della transizione vetrosa, questo modello è stato applicato con successo non solo nei raggi X ma anche per spettri di diffusione neutronica.

³Spesso in letteratura si trova una forma alternativa in cui Γ rappresenta direttamente la *FWHM*, io ho preferito l'altra per consistenza con i fit del Brillouin in cui si utilizza tradizionalmente la lorenziana con $HWHM = \Gamma$.

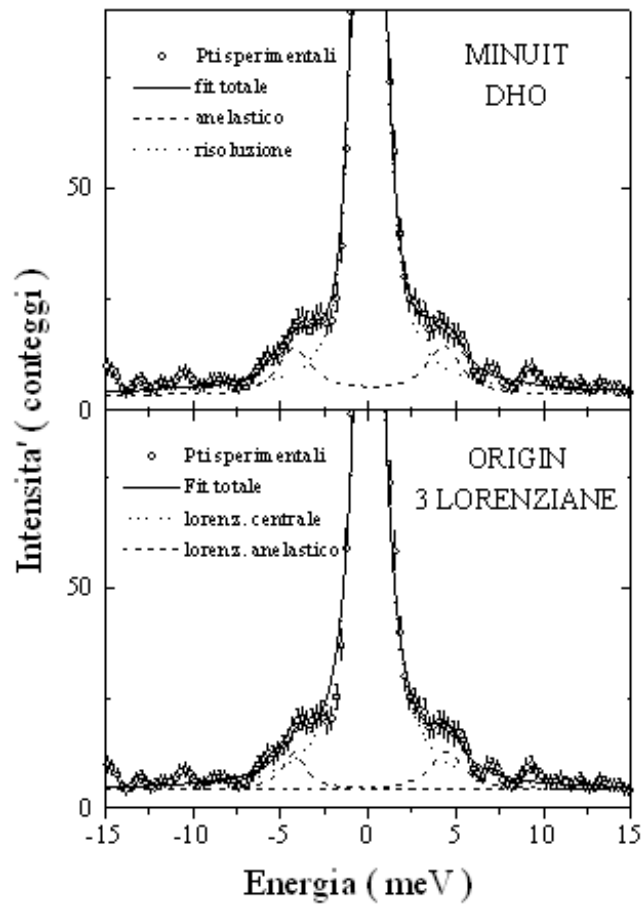


Figura 6.7: Esempio di fit dei dati IXS.

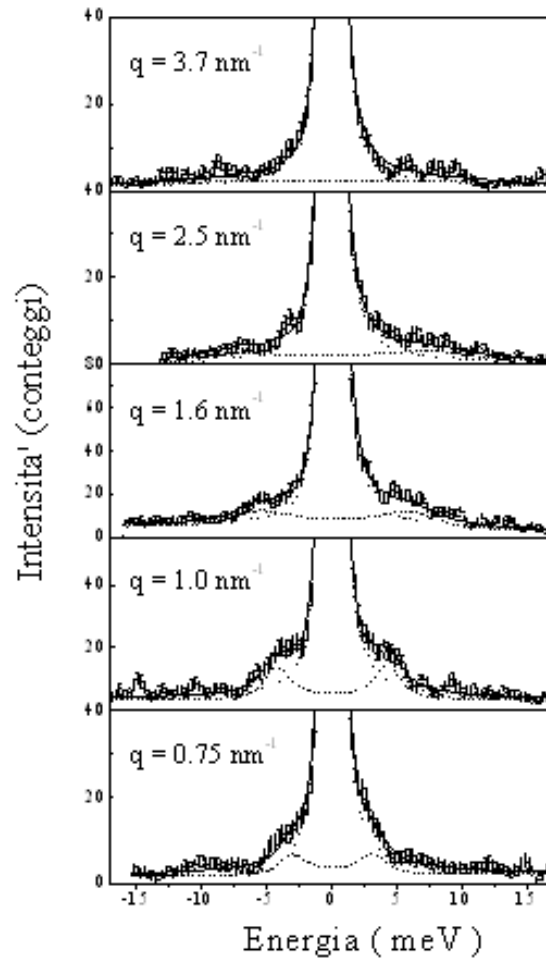


Figura 6.8: Evoluzione spettrale a $T = 1375 \text{ K}$ per diversi valori di momento scambiato.

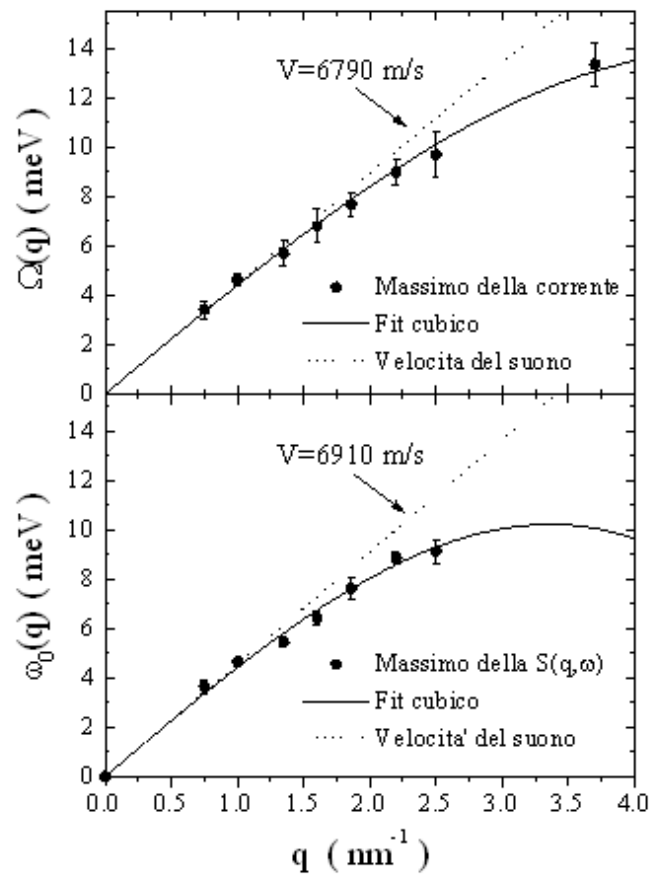


Figura 6.9: Curve di dispersione a $T = 1375 \text{ K}$. Sono riportati sia i massimi del fattore di struttura dinamico che della corrente.

ca, nel secondo caso il parametro, $\Omega(\bar{q})$, rappresenta il massimo dello spettro della funzione di correlazione della corrente longitudinale

$$J(\bar{q}, \omega) = \frac{\omega^2}{q^2} S(\bar{q}, \omega)$$

Nei cristalli armonici, essendo per definizione $\Gamma(\bar{q}) = 0$, $\omega(\bar{q})$ e $\Omega(\bar{q})$ coincidono. L'approccio idrodinamico (DHO) individua nel parametro $\Omega(\bar{q})$ la curva di dispersione.

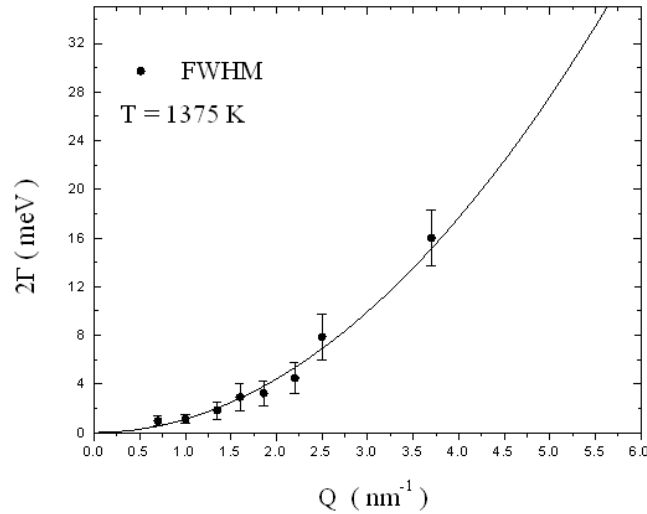


Figura 6.10: Larghezza di riga del segnale anelastico, deconvoluta dalla risoluzione.

Ai valori di vettore d'onda considerati, la curva di dispersione comincia a mostrare la caratteristica piegatura delle branche acustiche. La velocità del suono è allora definita come la derivata della curva nell'origine. Assieme ai dati sperimentali riportiamo perciò un fit cubico⁴ evidenziando la velocità ricavata.

⁴Si può dimostrare che nello sviluppo della $\Omega(q)$ non sono ammessi termini pari; per una catena lineare la forma della branca acustica è quella del seno (appendice C), in generale la funzione q^3 ben descrive l'andamento a q piccoli.

Le larghezze di riga $FWHM$ sono invece riportate in figura 6.10.

Oltre alla curva di dispersione è stata misurata anche l'evoluzione degli spettri al variare della temperatura per un fissato valore di momento scambiato. In particolare si è scelto $q = 1.6 \text{ nm}^{-1}$, e questo per due ragioni: l'energia della corrispondente eccitazione cade nella regione del *boson peak* ed inoltre questo particolare valore può essere selezionato simultaneamente su due dei cinque analizzatori, in modo che il tempo di integrazione viene di fatto "raddoppiato". In figura 6.11 è riportato proprio l'andamento in temperatura degli spettri IXS.

La curva $\Omega(T)$ è riportata, assieme alle larghezze $\Gamma(T)$, in figura 6.12. I *fit* sono stati fatti col modello DHO, in ogni caso, come si è visto, fino a $q \simeq 2 \text{ nm}^{-1}$ le due procedure danno risultati praticamente identici.

Al fine di controllare la bontà dei fit, ottenuti peraltro con dei valori del χ^2 accettabili (i valori sono riportati di seguito), ho verificato che il rapporto d'intensità tra il segnale elastico/anelastico, calcolato dal fit come rapporto delle aree dei picchi elastico/anelastici, seguisse l'andamento previsto. Il risultato è mostrato in figura 6.13.

Andamento del χ^2 per i fit agli spettri ottenuti nelle diverse configurazioni. I valori ottenuti indicano che i parametri estratti dai fit non possono essere rifiutati ad un livello di confidenza del 5%

$q(\text{nm}^{-1})$	$T(K)$	χ^2	N
0.7	1375	59	147
1.0	1375	131	191
1.3	1375	62	108
1.6	1375	80	135
1.8	1375	67	108
2.2	1375	111	191
2.5	1375	54	129
3.5	1375	88	135
1.6	300	116	135
1.6	825	56	129
1.6	1075	90	135
1.6	1775	60	129

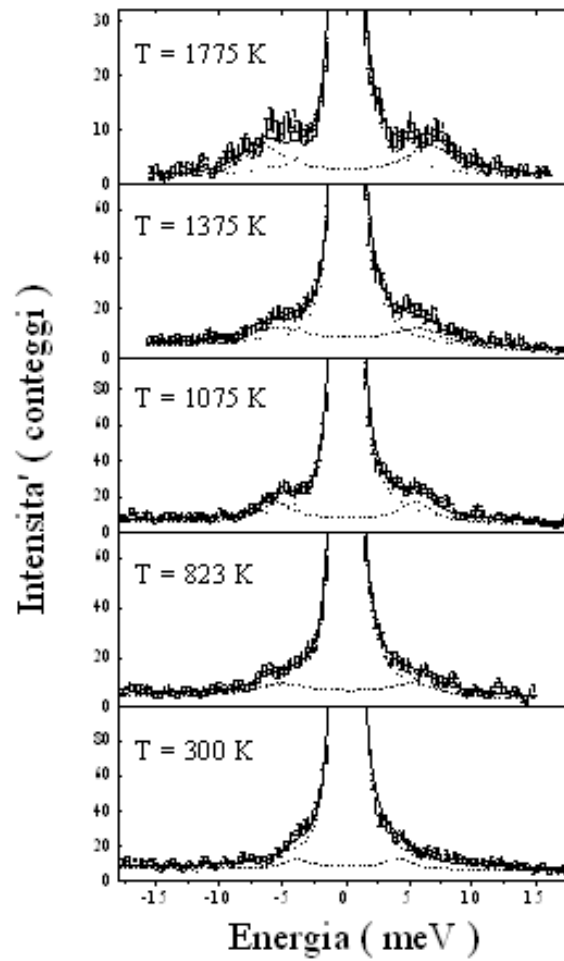
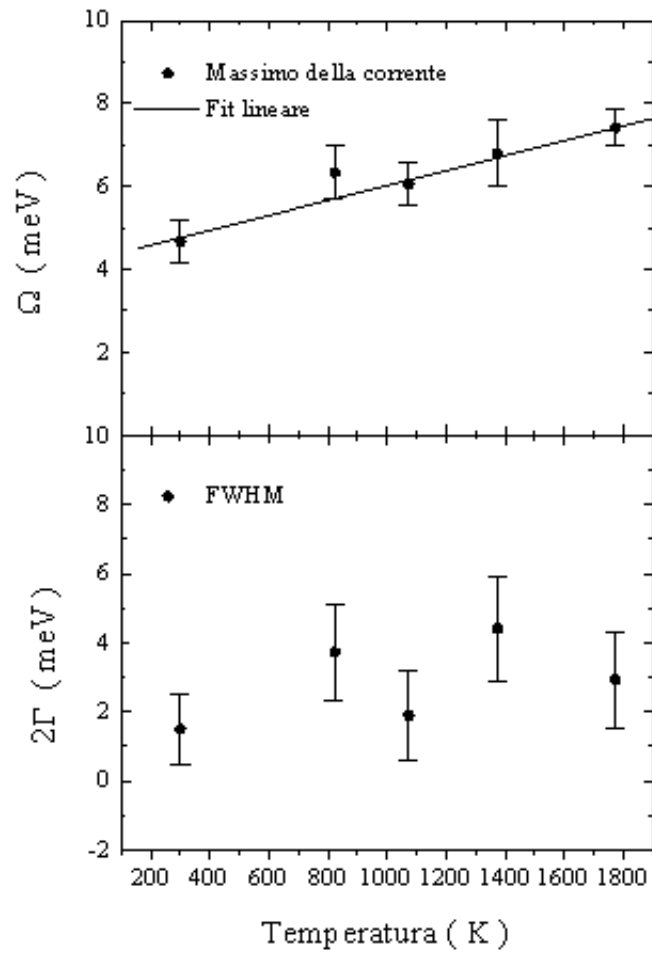


Figura 6.11: Evoluzione in temperatura dell'eccitazione a $q = 1.6 \text{ nm}^{-1}$.

Figura 6.12: Evoluzione in T dei parametri DHO per $q = 1.6 \text{ nm}^{-1}$.

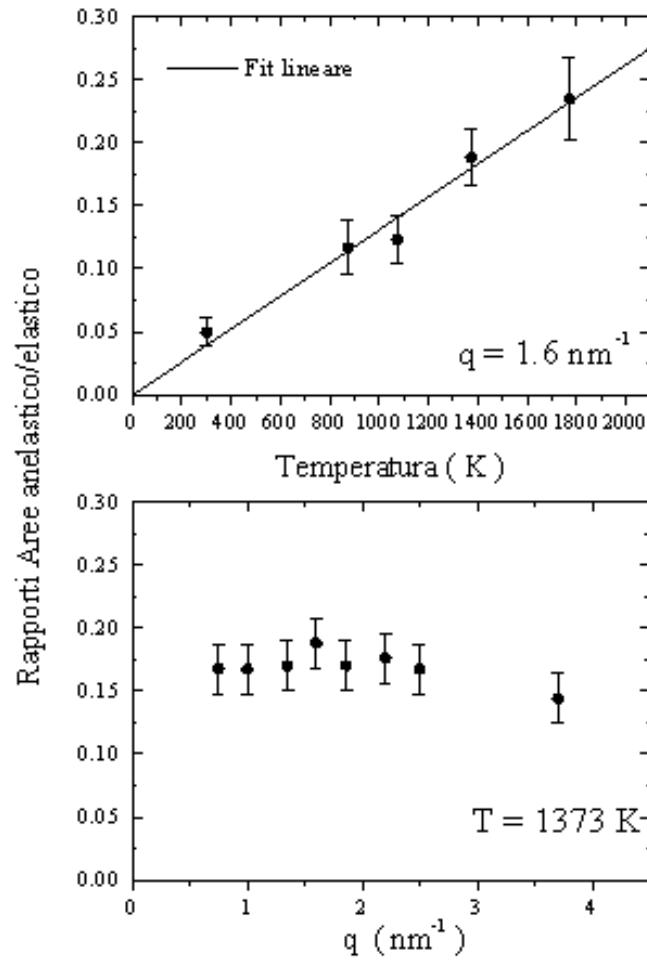


Figura 6.13: Rapporto d'intensità del segnale anelastico/elastico.

Capitolo 7

Conclusioni

Analizziamo in questo capitolo i risultati ottenuti nel corso del presente lavoro di tesi, mettendoli in relazione con le conoscenze e i dati sperimentali disponibili in letteratura.

È noto che i modi normali di un cristallo ordinato sono descritti da onde piane. Questo significa che in un cristallo, scegliendo opportunamente le condizioni iniziali, si può selezionare un singolo modo normale in modo che tutti gli atomi si muovano in una stessa direzione con ampiezze che, ad un istante di tempo fissato, differiscono solo per un fattore di fase. Si può inoltre sempre decomporre la più generale eccitazione nei suoi modi normali: questa si propagherà quindi come un pacchetto d'onde caratterizzato da una certa velocità di gruppo $v_g = d\omega/dk$.

Nel corso della tesi ho più volte fatto riferimento all'effetto del disordine sulla dinamica vibrazionale; è noto da tempo [23] che quando un vetro è sollecitato a frequenze ultrasoniche, cioè a lunghezze d'onda molto più grandi rispetto al passo della "granularità" della materia, la perturbazione prodotta si propaga con una data velocità. La propagazione di questo pacchetto è poi caratterizzata da un certo cammino libero medio a sua volta determinato da processi di assorbimento, che sono tutt'oggi non del tutto compresi. Nel caso di un cristallo, gli unici meccanismi che possono dare luogo ad un cammino libero medio finito delle eccitazioni, sono individuabili nella presenza di anarmonicità (interazione fonone-fonone) o di interazioni con le imperfezioni del cristallo (difetti, dislocazioni ecc.). Per un vetro esistono altre possibilità: ulteriori effetti anarmonici (i già citati *Two Level System*, attivi principalmente

a bassa temperatura), interazioni con altri¹ modi del sistema, tipicamente di origine rilassamentale, talvolta associati alla stessa natura metastabile del vetro. Comunque sia, l'esistenza di modi propaganti -nel linguaggio comune assimilabili ad autovettori tipo "onda piana"- è generalmente accettata per lunghezze d'onda "grandi". Molto più discussa è la caratteristica, propagante o meno, dei modi normali a brevi lunghezze d'onda. In particolare diversi modelli ipotizzano per alte frequenze modi di tipo "localizzato" o "non propagante"²: nel primo caso si suppone l'esistenza di autostati caratterizzati da spostamenti atomici per l'appunto localizzati su una certa scala spaziale, nel secondo agli autostati corrispondono spostamenti atomici delocalizzati su tutto il campione, ma non è presente alcuna dispersione, nel senso che non esiste una relazione funzionale tra la frequenza del modo e la sua (pseudo)periodicità spaziale, in altre parole l'eccitazione non si propaga.

Recenti studi di dinamica molecolare [24] mostrano che gli autovettori di alcuni modelli di vetro (vetri di Lennard-Jones), a frequenza sufficientemente bassa, presentano la sovrapposizione di una componente spazialmente periodica di tipo ondulatorio, a un "fondo" di tipo *random* esteso su tutto il sistema. Da questo punto di vista esistono però dei limiti computazionali caratterizzati dalle frequenze minime al di sotto delle quali le simulazioni non possono accedere. In particolare il limite è determinato dal numero finito di particelle trattabili numericamente, e dunque, fissata la tipica distanza interatomica, dalla grandezza del campione, che si ripercuote sulla massima lunghezza d'onda ammissibile.

Con le risorse di calcolo attuali, le minime frequenze accessibili (tipicamente 10^{10} *hz*) sono ben al di sopra di quelle ultrasonore ($\sim 10^8$ *hz*), e cioè della regione nella quale da anni si hanno evidenze sperimentali che suggeriscono l'esistenza di modi di tipo propagante. In questo regime infatti, le corrispondenti lunghezze d'onda sono talmente più grandi delle distanze interatomiche che le fluttuazioni di densità "vedono" il vetro come un continuo isotropo³.

¹È pratica comune, nell'approccio "solidistico" allo studio dei vetri, separare l'hamiltoniana del sistema trattando tutti i modi diversi da quelli vibrazionali attraverso le loro possibili interazioni con la dinamica vibrazionale.

²Per una più approfondita discussione sul significato dei termini "localizzato" e "propagante", vedere il par. 7.2.

³Contrariamente a quanto generalmente assunto, il "vedere" il vetro come continuo isotropo non implica che le eccitazioni (i modi normali) siano "onde piane" a livello atomico.

In questo senso l'utilizzo di tecniche sperimentali che permettano di sondare il sistema a frequenze via via più alte, costituisce una preziosa possibilità per comprendere i meccanismi di attenuazione e la natura dei modi caratteristici dei sistemi disordinati. In quest'ambito si colloca lo scopo delle misure Brillouin e di diffusione anelastica di raggi X svolte nell'ambito della mia tesi su campioni di $v\text{-SiO}_2$.

7.1 Le misure di diffusione della luce

Iniziamo con l'analisi del comportamento della velocità del suono nel *range* di vettori d'onda tipici della diffusione della luce.

Gli spettri di BLS presentano come caratteristica generale (fig 6.1) dei picchi molto ben localizzati in frequenza ($\Gamma \simeq 4 \times 10^{-4} \omega_0$). Questo fatto conferma la validità di tutte le ipotesi fatte nel capitolo 4: le polarizzabilità elettroniche degli atomi di silicio e di ossigeno sono ben localizzate⁴ attorno ai nuclei e dunque, la risposta del sistema fornisce di fatto la descrizione della dinamica reticolare. Un'ulteriore ed importante conclusione che si può trarre è che alle frequenze del Brillouin il vetro è effettivamente visto come un continuo isotropo in cui il disordine non "impedisce" la propagazione delle fluttuazioni di densità in forma di onde piane. In effetti dal confronto dei dati nelle diverse configurazioni 90° e 180° si osservano posizioni di picco associate ai modi longitudinali perfettamente consistenti con la relazione $\omega = vk$.

Le figure 6.3, 6.4, 6.5 mostrano poi, al variare della temperatura, uno *shift* di frequenza sia per i modi longitudinali che trasversali, più pronunciato per i primi. Le conseguenti velocità (6.6) mantengono ovviamente questa caratteristica, amplificata dalla dipendenza in temperatura dell'indice di rifrazione del quarzo.

L'osservazione precedente, a proposito della risposta isotropa dei vetri sondati a "grandi" lunghezze d'onda, mi ha portato a confrontare i risultati ottenuti con quanto previsto dalla teoria elastica dei mezzi continui [27], secondo quanto esposto in appendice D.

In fig. 7.1 sono riportati i valori ottenuti dalla ref. [28], che fornisce gli andamenti dei moduli di Young (E) e di shear (G). Questi sono legati alle quantità definite nell'equazione (D.3) attraverso le relazioni algebriche

⁴In realtà la localizzazione delle funzioni d'onda è una caratteristica dei soli elettroni di core, ma evidentemente le polarizzabilità associate agli elettroni che intervengono nei legami covalenti si muovono rigidamente con i nuclei.

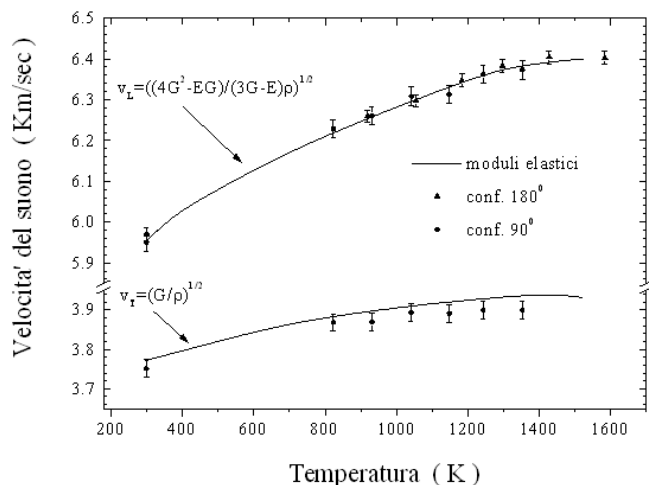


Figura 7.1: Andamento sperimentale della velocità del suono confrontato con quello previsto dalla teoria dell'elasticità: la linea continua è ottenuta a partire dai dati disponibili in letteratura per i moduli E e G .

riportate nella stessa figura. L'accordo è ottimo, e questo fornisce un'ulteriore indicazione che conferma il fatto che eccitazioni a lunghezza d'onda di $150\text{--}250\text{ nm}$ si propagano senza sentire l'effetto del disordine, proprio come se il vetro fosse un mezzo elastico.

Questo "indurimento" della dinamica all'aumentare della temperatura, caratteristico del $v\text{-SiO}_2$, costituisce un'anomalia rispetto agli altri *glass-former*, nei quali, nella fase vetrosa, la velocità decresce con l'aumento della temperatura. Alcuni lavori presenti in letteratura [25], forniscono spiegazioni di questo fenomeno basate sull'aumento del valore delle costanti elastiche, conseguente alla modificazione delle distanze interatomiche al variare della temperatura (e quindi delle distribuzioni di carica elettronica, che determinano proprio il valore delle costanti di accoppiamento interatomico). In particolare il modo vibrazionale trasversale, aumentando in ampiezza con la temperatura, causerebbe un indurimento della costante elastica relativa a questi ultimi.

L'interpretazione del comportamento "anomalo" $v(T)$ fornita in questa tesi, coerentemente alle ipotesi qualitative precedentemente citate, è basata

sulla presenza di un'anarmonicità del quarto ordine della dinamica reticolare, caratterizzata da un parametro di anarmonicità positivo. La derivazione analitica di questo risultato è riportata in appendice C.

Le larghezze di riga, che sono state misurate (fig. 6.4) per i soli modi longitudinali, a causa delle ragioni espresse nel precedente capitolo, sono legate all'attenuazione α (inverso del libero cammino medio l) dalla relazione

$$\alpha = l^{-1} = \frac{2\pi\Gamma}{v}$$

in cui Γ è la semilarghezza di riga e v la velocità del modo, e risultano praticamente **indipendenti** dalla temperatura. Il loro valore medio (fig. 6.5) è circa $2\Gamma = 8 \text{ mk}$ e corrisponde ad un'attenuazione a temperatura ambiente di 10 KdB/cm . Questo dato è superiore per circa un 30% rispetto a precedenti dati di letteratura [26]. I risultati ottenuti in merito al comportamento dell'attenuazione alla frequenza caratteristica del Brillouin, saranno discussi più avanti confrontandoli con i dati IXS e con quelli di alcune simulazioni numeriche.

7.2 Le misure di diffusione di raggi X

Alle frequenze caratteristiche delle eccitazioni prodotte dall'interazione anelastica tra raggi X e $v\text{-SiO}_2$, è molto più difficile stabilire la natura dei modi del sistema. Proprio lo sviluppo della tecnica IXS ha creato negli ultimi mesi diverse correnti di pensiero amplificando le divergenze di opinione su questo delicato e dibattutissimo argomento.

Una precedente misura di IXS effettuata presso la BL21, sul $v\text{-SiO}_2$ a 1050 K [31] ha infatti fornito dati che, analizzati secondo il modello DHO introdotto nel capitolo precedente, presentano un'andamento chiaramente dispersivo della curva $\Omega(q)$. Questa evidenza, assieme ai recenti risultati di dinamica molecolare [34, 35], sembra indicare modi di tipo delocalizzato e di natura chiaramente propagante. È opportuno a questo punto chiarire il significato degli attributi introdotti per la caratterizzazione dei modi di un solido, con riferimento ad una "convenzione" in atto tra gran parte degli autori del settore. Con il termine **propagante** si indica, come anticipato all'inizio del capitolo, la presenza di una curva di dispersione caratterizzata da una velocità di gruppo non nulla. Gli aggettivi **esteso/non esteso** stanno ad indicare se il moto atomico coinvolge tutto il campione o solo una certa

regione. Più precisamente si definisce non esteso un modo tale che permetta di individuare una superficie chiusa, contenente un gruppo di atomi che esibiscono spostamenti finiti per effetto del modo, che non "taglia" alcuno *strain* (con una visione pittorica, nessuna "molla") attivo per quel modo. Il carattere **localizzato/delocalizzato** del modo è stabilito invece dal comportamento della funzione di correlazione $f(R) = \langle \sum_i E_\lambda(\bar{x}_i) E_\lambda(\bar{x}_i + \bar{R}) \rangle$, in cui $E_\lambda(\bar{x}_i)$ rappresenta l'energia totale che compete all'atomo *i-esimo* quando questo si muove nella maniera prescritta dal modo normale λ . Tanto più velocemente $f(R)$ decade, quanto più il modo è localizzato.

In generale, la natura propagante o meno di un modo, non ha alcun legame né con il concetto di localizzazione né con quello di estensione. Non si può dire lo stesso per il rapporto tra gli attributi esteso/delocalizzato: si può dimostrare, senza entrare troppo in dettagli estranei agli scopi presenti, che per una dinamica anarmonica i due concetti si identificano, mentre solo nel caso di dinamica armonica è possibile trovare esempi di modi estesi e localizzati allo stesso tempo (e viceversa, non estesi e delocalizzati). Poiché in generale l'armonicità è solo una prima rozza approssimazione della reale dinamica dei solidi, utilizzerò i termini esteso e delocalizzato come sinonimi.

Tornando alle divergenze di opinione in merito al carattere dei modi , è opportuno sottolineare che gli stessi dati della ref. [31] sono stati analizzati da altri autori (E. Courtens e R. Vacher), mediante una funzione di prova ricavata a partire da un modello di $S(\bar{q}, \omega)$ che prevede modi di tipo localizzato⁵ [36], e che secondo gli autori ben descrive le eccitazioni in quel *range* di frequenza.

Le misure qui riportate costituiscono un ulteriore passo avanti nella comprensione del problema, vista l'aumentata risoluzione e la presentazione di dati sull'evoluzione in temperatura delle eccitazioni.

Alcuni punti fondamentali, evidenziati in precedenti lavori [31, 32], hanno trovato ulteriore conferma: eccitazioni longitudinali, di vettore d'onda fino a $q \sim 3 \text{ nm}^{-1}$, si propagano nel $v\text{-SiO}_2$ con una chiara legge di dispersione la cui forma è del tutto simile a quella caratteristica delle branche acustiche dei cristalli. La lunghezza d'onda "limite", corrispondente ai modi di vettore d'onda più grande osservato, è di circa 15 \AA , valore comparabile con il passo

⁵Mentre la caratteristica propagante o meno di un modo può essere dedotta osservando direttamente lo spostamento del picco al variare del vettore d'onda, la natura estesa/delocalizzata deve necessariamente essere indagata per via indiretta attraverso l'elaborazione di un modello derivato da precise ipotesi di localizzazione.

caratteristico del disordine strutturale associato alla disposizione casuale dei tetraedi SiO_4 .

L'attenuazione inoltre non presenta, nel *range* $300 \div 1800 K$, sensibile dipendenza dalla temperatura, analogamente a quanto visto alle lunghezze d'onda caratteristiche degli esperimenti di diffusione della luce.

L'andamento $\Gamma(q)$ è invece ben descritto da una legge di tipo q^2 , almeno su sei decadi di frequenza, come mostra la fig. 7.2 in cui sono riportati anche dati di letteratura [33] a frequenza intermedia (ottenuti con tecniche POT - *Picosecond optical technique*), nonché la misura Brillouin a 180° ; nella stessa figura è anche presentato il comportamento in T della grandezza $\Gamma(q)/q^2$ che dimostra l'indipendenza della legge quadratica dalla temperatura. L'andamento q^2 , limitatamente alla regione IXS, sembra confermato anche da recenti simulazioni numeriche [34, 35], come si può osservare dalla fig. 7.3.

In conclusione le misure riportate, assieme ai precedenti risultati [31, 32], **indicano un carattere propagante dei modi vibrazionali fino a vettori d'onda dell'ordine dei $3 - 4 nm^{-1}$** . Per la caratterizzazione dei modi riguardo agli attributi di localizzazione/delocalizzazione è necessaria una conoscenza più approfondita della forma degli autovettori, la sola analisi del fattore di struttura dinamico non permette di fare alcuna distinzione in proposito.

7.3 La natura dell'attenuazione del suono nel $v-SiO_2$

L'indipendenza del parametro Γ dalla temperatura, nell'intervallo esplorato dalle misure riportate in questa tesi, sembra indicare nel *disordine strutturale* la causa dell'attenuazione delle fluttuazioni di densità nei vetri. Per chiarire questa affermazione è necessario evidenziare il legame esistente in generale tra la forma dei modi normali del solido e il fattore di struttura dinamico. A tal proposito richiamiamo alcune espressioni introdotte nel capitolo 2: in base alla (2.16) scriviamo dunque, in approssimazione "ad una eccitazione" (sviluppando cioè l'esponenziale al primo ordine nel suo argomento), e trascurando il fattore di *Debye-Waller*

$$S(\bar{q}, \omega) = \int dt e^{i\omega t} \sum_{l,l'} e^{-i[\bar{q} \cdot (\bar{x}_l - \bar{x}_{l'})]} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} q^{\alpha} q^{\beta} \langle \hat{u}_l^{\alpha}(t) \hat{u}_{l'}^{\beta}(0) \rangle$$

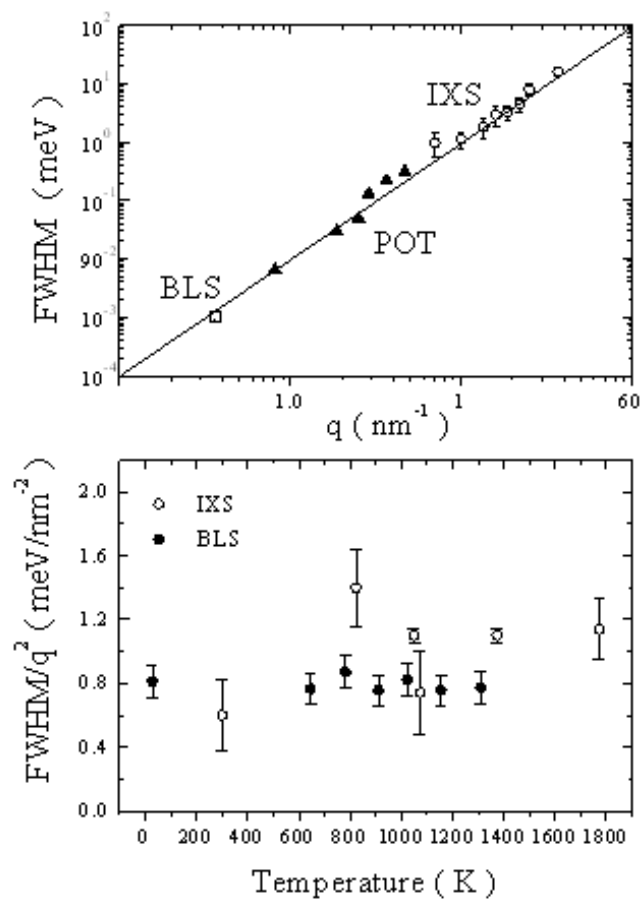


Figura 7.2: Verifica della legge $\Gamma \propto q^2$ dal confronto di diverse tecniche sperimentali.

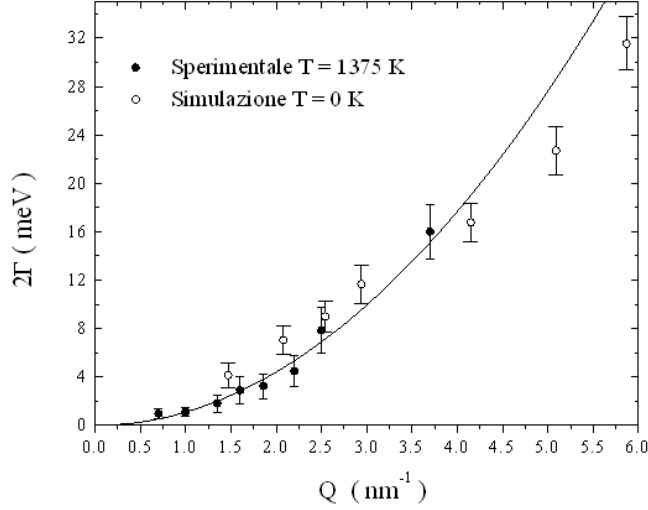


Figura 7.3: Confronto delle *FWHM* sperimentali con i valori ottenuti da recenti tentativi di simulazione.

la funzione di correlazione coinvolta si può scrivere, per un solido armonico, generalizzando la (2.17) nella forma

$$\langle \hat{u}_l^\alpha(t) \hat{u}_{l'}^\beta(0) \rangle = \frac{\hbar}{2\sqrt{m_l m_{l'}}} \sum_\lambda \frac{1}{\omega_\lambda} \varepsilon_l^\alpha(\lambda) \varepsilon_{l'}^{*\beta}(\lambda) \times [n(\omega_\lambda) \exp(i\omega_\lambda t) + (n(\omega_\lambda) + 1) \exp(-i\omega_\lambda t)]$$

in cui l'indice λ identifica un generico modo normale. Il fattore di struttura dinamico è allora (*antiStokes side*)

$$S(\bar{q}, \omega) = \sum_\lambda \frac{n(\omega_\lambda) + 1}{\omega_\lambda} \delta(\omega - \omega_\lambda) \left| \bar{q} \cdot \sum_l e^{-i\bar{q} \cdot \bar{x}_l} \bar{\varepsilon}_l(\lambda) \right|^2$$

Come ho avuto modo di evidenziare in precedenza, per un cristallo (armonico) questa espressione si riduce, a un valore di \bar{q} fissato, ad una distribuzione delta posizionata in $\omega_0 = vq$. In questo caso dunque, dal punto di vista della misura sperimentale del fattore di struttura dinamico, l'unica fonte di allargamento è individuabile nella risoluzione strumentale finita in energia ($\Delta\omega$) e impulso ($\Delta\bar{q}$) scambiati.

Decisamente diversa è la situazione per un solido topologicamente disordinato: oltre agli inevitabili allargamenti strumentali, è in questo caso la natura stessa dei modi a generare un contributo finito alla larghezza spettrale. Per chiarire quanto sto affermando consideriamo un modello semplificato per un modo di un solido disordinato, suggerito dai risultati dell'*analisi in modi normali* di un modello di vetro [24]: ipotizziamo dunque la forma spaziale degli autovettori relativi ad un certo modo, come un'onda piana alla quale è sovrapposto un contributo di tipo *random* descritto dalla variabile casuale $\varepsilon_l^R(\lambda)$, estratta da una distribuzione a media nulla e varianza $\sigma^2 = \langle (\varepsilon_l^R(\lambda))^2 \rangle$.

$$\bar{\varepsilon}_l(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{N}} \hat{\varepsilon}(\lambda) \left[\sqrt{2(1-\sigma^2)} \sin(\bar{k}_\lambda \cdot \bar{x}_l) + \varepsilon_l^R(\lambda) \right]$$

Il vettore d'onda della parte oscillante è legato alla frequenza ω_λ dalla relazione $k_\lambda = (\omega_\lambda/v) + \Delta k_\lambda$. Il termine Δk_λ tiene conto del fatto che nello spazio (ω, k) il punto $(\omega_\lambda, k_\lambda)$, corrispondente al modo normale λ -esimo, tende a distribuirsi nel piano entro una certa regione piuttosto che su una linea (come nel caso del cristallo). Questa regione diventa sempre più ampia in ω man mano che aumenta k_λ .

Il fattore di struttura dinamico che deriva da questa scelta per gli autovettori, essendo la trasformata di Fourier di due funzioni la cui scala di variazione spaziale è molto diversa, è dato dalla sovrapposizione di un picco molto definito e di un fondo "piatto" legato al contributo della densità di stati $\rho(\omega)$:

$$S(q, \omega) = (n(\omega) + 1) q^2 \left[\frac{(1-\sigma^2)}{\omega^2} \langle \delta(\omega - v(q - \Delta k_\lambda)) \rangle + \frac{\sigma^2}{N} \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} \right]$$

In questo caso il simbolo $\langle \rangle$ sta ad indicare una media su tutti i modi λ con frequenza ω_λ "vicina"⁶ a ω .

Nel caso in cui la densità di stati segua l'andamento alla Debye, il contributo proveniente dalla parte *random* è rigorosamente costante. Possiamo dunque affermare che **il picco del fattore di struttura dinamico è sensibile solo alla parte a bassa frequenza, e dunque di tipo "ondoso", degli autovettori relativi alla frequenza ω .**

⁶Al solito in una misura del fattore di struttura dinamico bisogna tenere conto della risoluzione strumentale $\Delta\omega$: selezionando una frequenza ω , vengono infatti sommati i contributi di tutti i modi che appartengono all'intervallo $\omega \pm \Delta\omega/2$.

Siamo ora in grado di chiarire le affermazioni fatte in merito all'origine strutturale della larghezza finita dei picchi della $S(\bar{q}, \omega)$. **In base ai dati di attenuazione riportati in questa tesi, ed ai risultati delle già citate simulazioni numeriche, riteniamo di poter affermare che il contributo al fattore di struttura dinamico, proveniente dalla parte "ondosa" degli autovettori, si allarga con una legge di tipo $\sim q^2$.**

In altre parole la larghezza finita delle eccitazioni è da attribuirsi alla "mal definizione" del numero quantico $k = \omega/v$, che, col crescere della frequenza, caratterizza in modo via via peggiore i modi normali del sistema. Per questa ragione, la condizione cinematica $\bar{q} = \bar{q}_f - \bar{q}_i$, in cui gli indici i ed f indicano la radiazione incidente/diffusa, attiva più di un automodo del sistema, col risultato di una larghezza spettrale finita.

Ci si aspetta infatti che effetti di tipo anarmonico, chiamati in causa in alcuni modelli presenti in letteratura, che causano la riduzione del libero cammino medio introducendo interazioni fonone-fonone, dipendano dalla temperatura (al crescere della temperatura aumenta l'ampiezza delle oscillazioni, il sistema tende così a esplorare zone via via più distanti dalla posizione d'equilibrio). Poichè nell'intervallo di temperature da me investigato non si osservano sensibili variazioni dell'attenuazione, ne ad "alte" (IXS) ne a "basse" (BLS) frequenze, sono portato ad escludere che effetti di questo tipo possano avere un ruolo determinante.

L'origine strutturale degli allargamenti dei modi caratteristici dei sistemi vetrosi, sembra invece, come già osservato, trovare conferma nelle recenti simulazioni numeriche sul $v\text{-SiO}_2$. In questo tipo di analisi infatti, sono stati "preparati" vetri con potenziali rigorosamente armonici e i risultati, come mostrato in fig. 7.3, indicano l'esistenza nella $S(\bar{q}, \omega)$ di righe con larghezza compatibile con quella misurata sperimentalmente. Si può osservare inoltre un buon accordo con la legge $\sim q^2$ ipotizzata.

La mia visione sembra in verità non trovare riscontro con alcune interpretazioni di precedenti dati di letteratura, ottenuti da misure di attenuazione a bassa frequenza (ultrasuoni-Brillouin), in un intervallo di temperatura $0 \leq T \leq 300 \text{ K}$. I dati in questione mostrano un'attenuazione associata a processi di natura tipicamente rilassamentale con una larghezza

$$\Gamma \approx \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

(τ è il tempo di rilassamento caratteristico del processo) piccata ad una

temperatura crescente con la frequenza (da 40 a 120 K passando da 50 Khz a 30 Ghz).

L'origine fisica del rilassamento è stata, ed è tutt'ora, largamente dibattuta. Secondo alcuni autori [40] si dovrebbe trattare di un rilassamento strutturale associato al riarrangiamento degli angoli $Si-O-Si$.

Il punto chiave, che sembra mettere in crisi l'ipotesi del disordine strutturale, è dato proprio dal confronto di alcuni dati [26, 41, 42], di BLS a bassa temperatura con quelli da me riportati a temperature maggiori di 300 K . In questo caso ci si aspetterebbe che, a temperature tali che il tempo di rilassamento è fuori dalla condizione di risonanza con la frequenza dell'eccitazione ($\tau(T) \neq 1/\omega_0$), le larghezze di riga si riportino al valore che compete loro (indipendente dalla temperatura), in base all'ipotesi del disordine strutturale. Questo certamente accade nella zona di "alta temperatura" (rispetto al rilassamento), come testimonia il raccordo tra le misure di attenuazione da me riportate e i dati di letteratura. A "bassa temperatura" (al di sotto dei 30 – 40 K , sembra invece che ciò non si verifichi: i valori di attenuazione riportati nelle referenze citate, sono più bassi (per un fattore 10) rispetto a quelli da me misurati ad alta temperatura.

Un'interpretazione che inquadri in maniera coerente tutti risultati sperimentali e le indicazioni della dinamica molecolare sulla larghezza dei picchi della $S(\bar{q}, \omega)$ non è ancora stata data. Dal punto di vista dei risultati di questa tesi, una possibile spiegazione dei dati alle basse temperature potrebbe certamente essere quella di un rilassamento associato ad una vera e propria transizione strutturale a bassa temperatura, che tende ad ordinare il sistema (transizione ordine-disordine) spiegando così la diminuzione dell'attenuazione sonora per $T \rightarrow 0$.

Un passo avanti, nella comprensione dei complessi fenomeni che governano le proprietà dinamiche del $v\text{-SiO}_2$, potrebbe certamente essere compiuto con un esperimento di IXS alle basse temperature. Le maggiori difficoltà vengono, in questo senso, dal numero dei conteggi che, come visto, raggiungono un valore statisticamente significativo solo al di sopra della temperatura ambiente. Sono in corso di valutazione tentativi sperimentali in questa direzione.

7.4 L'andamento in temperatura della dinamica vibrazionale

Avendo individuato l'esistenza di una branca di tipo acustico, con caratteristiche quindi dispersive, ben definita sino a $q \sim 3.5 \text{ nm}^{-1}$, abbiamo studiato la sua dipendenza dalla temperatura. A tal scopo è stato analizzato in funzione della temperatura l'andamento della $S(\bar{q}, \omega)$ in due diverse posizioni della branca acustica: a $q = 0.036 \text{ nm}^{-1}$ (BLS) e a $q = 1.6 \text{ nm}^{-1}$ (IXS).

È stato evidenziato come la frequenza di un'eccitazione acustica $\Omega = \Omega(q, T)$ risulta essere funzione oltre che del vettore d'onda scambiato (dispersione), anche della temperatura (effetti anarmonici, modificazioni strutturali).

Si può anche osservare che la dipendenza da T sembra essere diversa per le misure BLS e IXS. Quindi, apparentemente si osserva una **deformazione** della curva di dispersione: questa impressione è del resto confermata dal fatto che il fit alla curva per $T = 1375 \text{ K}$ fornisce un valore della velocità del modo longitudinale (data dalla derivata nell'origine, dunque dal contributo lineare) $v = 6790 \pm 100 \text{ m/s}$ superiore a quello misurato col Brillouin ($v = 6390 \pm 20 \text{ m/s}$) a pari temperatura ma a un q più piccolo di due ordini di grandezza. Questo significa proprio che l'andamento funzionale di $\omega(q)$ nell'intervallo $0.5 \div 5 \text{ nm}^{-1}$ viene modificato per $q \rightarrow 0$.

Per rendere quantitativa l'entità della deformazione della branca, abbiamo introdotto la quantità $a(T)$ definita dalla seguente relazione:

$$\Omega = \Omega(q, T) = a(T)\Omega(q, T_0)$$

La temperatura di riferimento è stata scelta⁷ come $T_0 = 0$. I valori $a(T_i)$ ottenuti per IXS e BLS alle varie temperature sono riportati in figura 7.5 e questi dati sembrano indicare una forte deformazione della branca acustica, confermando l'impressione avuta inizialmente. Un possibile meccanismo che può rendere conto di questo effetto, è individuabile nell'accoppiamento interatomico a secondi vicini: un calcolo semi-quantitativo è presentato in appendice C.

È opportuno ora fare un'importante considerazione: la deformazione della curva sta ad indicare che, al crescere della temperatura, non c'è un semplice

⁷Sebbene non siano state effettuate misure a $T = 0$, è possibile estrapolare i dati misurati alle varie T_i in modo da ottenere le quantità $\Omega(\bar{q}, 0)$ da utilizzare come coefficienti di normalizzazione.

scalaggio di tutte le grandezze dinamiche, nel senso che **il tasso di variazione delle eccitazioni è una caratteristica peculiare della loro frequenza**. Questa osservazione ci ha suggerito di mettere in relazione i modi acustici con un'altra quantità di fondamentale interesse nel campo dei sistemi disordinati: il *boson peak*. Questa banda spettrale, alla quale abbiamo più volte fatto riferimento nel primo capitolo di questa tesi (par. 1.2), deriva dal contributo incoerente della sezione d'urto di diffusione anelastica di luce (Raman) e di neutroni (INS) ed è legata alla densità di stati del sistema attraverso la relazione (cap. 4, 5)

$$I(\omega) = C(\omega) \frac{\rho(\omega)}{\omega^2}$$

in cui il coefficiente di accoppiamento $C(\omega)$ è rigorosamente costante nel caso della diffusione di neutroni, mentre dipende debolmente dalla frequenza per il Raman. Ai fini del confronto seguente è poi stata trascurata un'eventuale dipendenza di $C(\omega)$ dalla temperatura.

L'idea di base è stata quella di mettere in relazione il comportamento in funzione della temperatura del modo a $q = 1.6 \text{ nm}^{-1}$, misurato con l'IXS, con quello della densità di stati nell'intorno di $\omega = \omega(q \simeq 1.6 \text{ nm}^{-1})$. Per fare ciò occorre tenere conto che la quantità sperimentalmente misurata, la $I(\omega)$, non è direttamente la densità di stati ma è a questa legata a meno del fattore ω^{-2} . Ho quindi cercato per via empirica una trasformazione di *shrinking* $\omega \rightarrow \omega/a(T_i)$ che portasse i dati relativi alle varie curve $a^2(T_i)I(\omega, T_i)$ su un'unica $I(\omega, T_0)$ in modo da farle coincidere nella zona $\omega \approx \omega(q = 1.6 \text{ nm}^{-1})$. I parametri $a(T)$ così ricavati, normalizzati a $T_0 = 0$, sono direttamente confrontabili con quelli ottenuti dalle mie misure. L'operazione di *shrinking* effettuata è riportata come esempio in figura 7.4 (caso dei neutroni).

Gli andamenti ottenuti per $a(T)$, sia per il Raman che per i neutroni, sono riportati in figura 7.5.

Come si può osservare vi è una coincidenza numerica tra l'andamento in temperatura dei dati IXS e quello del *boson peak* misurato con due diverse tecniche (diffusione incoerente di neutroni, diffusione Raman). La conclusione che si può dunque trarre, con la quale concludiamo questo lavoro di tesi, è molto importante: le eccitazioni per $q \sim 1.5 \text{ nm}^{-1}$, che abbiamo visto essere propaganti, hanno, oltre che energie coincidenti con quelle che originano il *boson peak*, anche lo stesso andamento con la temperatura. Questa coincidenza degli andamenti in temperatura è non banale, vista la **peculiarità** della deformazione della branca acustica (posizioni diverse della branca

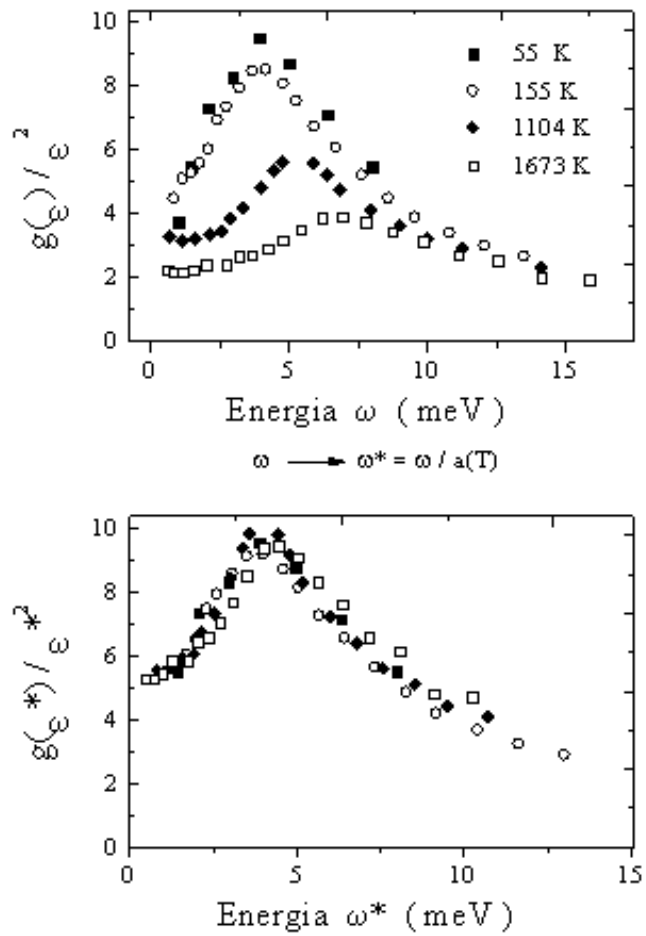


Figura 7.4: Procedura di *shrinking* dei dati neutronici.

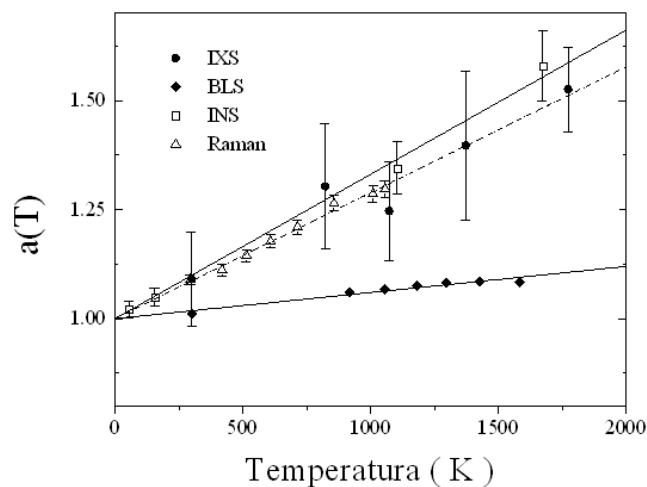


Figura 7.5: Spostamento in temperatura dei modi alle frequenze corrispondenti a $q = 1.6 \text{ nm}^{-1}$ e $q = 0.036 \text{ nm}^{-1}$ (Diffusione anelastica di raggi X, Diffusione anelastica Brillouin), riportato assieme all'andamento del massimo del *boson peak* (Diffusione anelastica di neutroni, Diffusione Raman).

esibiscono comportamenti diversi). **Dalle precedenti considerazioni possiamo dunque vedere rafforzata l'ipotesi, già avanzata sulla base dell'esistenza di una dispersione lineare fino a $\sim 3.5 \text{ nm}^{-1}$, che le eccitazioni propaganti della branca acustica sono quelle che originano il *boson peak*.**

Appendice A

Il calcolo della funzione di correlazione degli spostamenti per un cristallo armonico

Richiamiamo l' espressione degli scostamenti atomici in termini dei modi normali del sistema

$$\hat{u}_l(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m}} \sum_{\bar{k},j} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\bar{k},j}}} \exp(i\bar{k} \cdot \bar{x}_l) \hat{A}_{\bar{k},j}(t) \vec{\varepsilon}(\bar{k}, j)$$

poichè come già sottolineato si tratta di quantità reali sarà

$$\langle \hat{u}_l^\alpha(t) \hat{u}_{l'}^\beta(0) \rangle = \langle \hat{u}_l^\alpha(t) \hat{u}_{l'}^{*\beta}(0) \rangle$$

di conseguenza scriviamo la funzione di correlazione in questione

$$\begin{aligned} \langle \hat{u}_l^\alpha(t) \hat{u}_{l'}^\beta(0) \rangle &= \frac{\hbar}{2m} \sum_{\bar{k},j} \sum_{\bar{k}',j'} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\bar{k},j} \omega_{\bar{k}',j'}}} \exp \left[i \left(\bar{k} \cdot \bar{x}_l - \bar{k}' \cdot \bar{x}_{l'} \right) \right] \varepsilon^\alpha(\bar{k}, j) \varepsilon^{*\beta}(\bar{k}', j') \times \\ &\quad \langle \hat{A}_{\bar{k},j}(t) \hat{A}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \rangle \end{aligned}$$

le funzioni di correlazione coinvolte sono allora, in base alla definizione di $\hat{A}_{\bar{k},j}(t)$ e alla proprietà 2.9

$$\langle \hat{a}_{\bar{k},j}(t) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \rangle$$

$$\begin{aligned} & \langle \hat{a}_{-\bar{k},j}^\dagger(t) \hat{a}_{-\bar{k}',j'}(0) \rangle \\ & \langle \hat{a}_{\bar{k},j}(t) \hat{a}_{-\bar{k}',j'}(0) \rangle \\ & \langle \hat{a}_{-\bar{k},j}^\dagger(t) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \rangle \end{aligned}$$

Calcoliamo la prima di queste estraendo innanzitutto la dipendenza temporale

$$\langle \hat{a}_{\bar{k},j}(t) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \rangle = \exp(-i\omega_{\bar{k},j}t) \langle \hat{a}_{\bar{k},j}(0) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \rangle$$

ricordiamo ora che la funzione di correlazione di un operatore è la sua media d'ensamble quantistico-statistica. Poichè ci interessiamo a sistemi in equilibrio termodinamico a temperatura T utilizziamo la *funzione di partizione quantistica canonica* Z e la *matrice densità canonica* $\rho = e^{-\beta\hat{H}}$ in cui β è l'inverso del prodotto della temperatura per il fattore di Boltzman

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_{\bar{k},j}(0) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \rangle &= \frac{1}{Z} Tr \left\{ e^{-\beta\hat{H}} \hat{a}_{\bar{k},j}(0) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \right\} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | \hat{a}_{\bar{k},j}(0) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) | n \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \sum_{n'} \langle n | \hat{a}_{\bar{k},j}(0) | n' \rangle \langle n' | \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) | n \rangle \end{aligned}$$

avendo sfruttato la completezza degli stati $|n'\rangle$ nell'ultimo passaggio.

Osserviamo ora che affinché i termini

$$\begin{aligned} & \langle n | \hat{a}_{\bar{k},j}(0) | n' \rangle \\ & \langle n' | \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) | n \rangle \end{aligned}$$

siano diversi da zero devono essere soddisfatte rispettivamente le due condizioni

$$\begin{aligned} |n'\rangle &= |n + 1 \text{ fonone } \bar{k}, j\rangle \\ |n'\rangle &= |n + 1 \text{ fonone } \bar{k}', j'\rangle \end{aligned}$$

il che può accadere solo quando

$$\bar{k} = \bar{k}' \text{ e } j = j'$$

In altri termini

$$\langle \hat{a}_{\bar{k},j}(0) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \rangle = \langle \hat{a}_{\bar{k},j}(0) \hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger(0) \rangle \delta_{jj'} \Delta(\bar{k} - \bar{k}')$$

La funzione di correlazione in esame può essere espressa in termini dell'operatore numero $\hat{n}_{\bar{k},j} = \hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger \hat{a}_{\bar{k},j}$ attraverso la relazione $\hat{a}_{\bar{k},j} \hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger = \hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger \hat{a}_{\bar{k},j} + 1$ conseguenza della

$$\left[\hat{a}_{\bar{k},j}(0), \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \right] = \delta_{jj'} \Delta(\bar{k} - \bar{k}')$$

ottenibile a partire dall'equazione (2.10), dalle definizioni (2.12) e dal commutatore posizione impulso (2.11). In definitiva quindi

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_{\bar{k},j}(t) \hat{a}_{\bar{k}',j'}^\dagger(0) \rangle &= \exp(-i\omega_{\bar{k},j}t) \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} (\hat{n}_{\bar{k},j} + 1) | n \rangle = \\ &= \exp(-i\omega_{\bar{k},j}t) \left[\langle \hat{n}_{\bar{k},j} \rangle + 1 \right] \end{aligned}$$

essendo

$$\langle \hat{n}_{\bar{k},j} \rangle = \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega_{\bar{k},j}) + 1}$$

In quanto i fononi sono dei bosoni non interagenti a massa nulla.

In modo del tutto analogo si ottengono i risultati

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_{-\bar{k},j}^\dagger(t) \hat{a}_{-\bar{k}',j'}(0) \rangle &= \exp(i\omega_{\bar{k},j}t) \langle \hat{n}_{\bar{k},j} \rangle \\ \langle \hat{a}_{\bar{k},j}(t) \hat{a}_{-\bar{k}',j'}(0) \rangle &= 0 \\ \langle \hat{a}_{-\bar{k},j}^\dagger(t) \hat{a}_{\bar{k},j}^\dagger(0) \rangle &= 0 \end{aligned}$$

che permettono di scrivere la funzione di correlazione cercata

$$\begin{aligned} \langle \hat{u}_l^\alpha(t) \hat{u}_{l'}^\beta(0) \rangle &= \frac{\hbar}{2m} \sum_{\bar{k},j} \frac{1}{\omega_{\bar{k},j}} \exp i \left[\bar{k} \cdot (\bar{x}_l - \bar{x}_{l'}) \right] \varepsilon^\alpha(\bar{k}, j) \varepsilon^{*\beta}(\bar{k}, j) \times \\ &\quad \left[\exp(i\omega_{\bar{k},j}t) \langle \hat{n}_{\bar{k},j} \rangle + \exp(-i\omega_{\bar{k},j}t) \left[\langle \hat{n}_{\bar{k},j} \rangle + 1 \right] \right] \end{aligned}$$

Appendice B

L'uso dell'interferometro nella determinazione delle frequenze per le misure di BLS

L'impostazione della frequenza da selezionare dalla riflessione dei reticoli avviene attraverso i seguenti passi: un motore a step trasmette una rotazione fissa ad una barra filettata che fa muovere il carrello sul quale sono fissati gli estremi liberi delle barre di invar. Lo spostamento lineare del carrello imprime una rotazione ai reticoli che così selezionano la frequenza.

La relazione tra step del motore S e spostamento del carrello x dovrebbe essere in linea di principio lineare; in realtà così non è a causa di una leggera ellitticità nella sezione della barra. Di conseguenza la linearità viene modificata da un termine sinusoidale aggiuntivo la cui ampiezza è data dalla differenza degli assi dell'ellisse.

La relazione tra posizione x e l'angolo α del reticolo (e dunque tra x e θ_λ) è dettata dalla geometria del monocromatore: $\alpha = \arctg(x/L)$ dove L è la distanza tra il reticolo e l'asse di spostamento del carrello.

L'angolo del reticolo θ_λ (proporzionale ad α) e la lunghezza d'onda selezionata λ (quindi $\tilde{\nu}$) sono poi legati dall'equazione (5.1).

È evidente che, pur conoscendo in via teorica le relazioni che portano dallo step alla lunghezza d'onda, è praticamente impossibile misurare tutti i parametri necessari con la sufficiente precisione.

Per questo motivo, quando lo spettrometro è stato costruito, si è preferito ricorrere ad una taratura utilizzando le righe Raman del CCL_4 , le cui frequenze sono ben note in letteratura.

La composizione delle relazioni introdotte porta ad un andamento $\tilde{\nu}_R(S)$ molto ben approssimato, nel range di frequenze significative ($-500 \text{ cm}^{-1} < \tilde{\nu} < 500 \text{ cm}^{-1}$) da un polinomio di secondo grado con sovrapposta un'oscillazione sinusoidale.

$$\tilde{\nu}_R(S) = aS + bS^2 + c \sin\left(\frac{S}{S_0} + \phi\right) + d \left[\sin\left(\frac{S}{S_0} + \phi\right) \right]^2$$

in cui vale la condizione $c, d \ll b \ll a$.

La taratura consiste nel fare lo spettro del CCL_4 mettendo in corrispondenza alcune coppie $(\tilde{\nu}_i, S_i)$.

I punti ottenuti *dovrebbero* adesso essere fittati con la reale funzione teorica che ci si aspetta $\tilde{\nu}_R(S)$.

In realtà, le ampiezze delle sinusoidi sono molto piccole rispetto al resto della funzione e inoltre non si dispone di un numero di punti sufficientemente elevato, per questo *il fit viene fatto solo col polinomio di secondo grado*. In questo modo si trascura l'effetto dell'ellitticità della barra stabilendo di fatto una relazione $\tilde{\nu}_A(S) = f(S)$ *approssimata* in cui f , un polinomio di secondo grado, è in realtà la funzione che descrive *correttamente* l'andamento $\tilde{\nu}(x)$.

A questo punto possono essere acquisiti spettri incogniti, ma nel fare questo si è costretti ad una approssimazione cruciale: la selezione del passo del monocromatore viene infatti usualmente definita in frequenza; il software che controlla lo spettrometro a questo punto converte le frequenze scelte in step di motore S attraverso la relazione *approssimata* $S = f^{-1}(\tilde{\nu})$, portando così il reticolo ad una frequenza *prossima* ma non esattamente uguale a quella selezionata.

L'entità dell'effetto di ellitticità è quantificabile in frequenza, come si evince dalla figura B.2, in un'oscillazione di passo $\approx 4.7 \text{ cm}^{-1}$ e ampiezza $\approx 15 \text{ mk}$.

È chiaro che se si è interessati a conoscere la frequenza con una precisione inferiore a $\sim \pm 20 \text{ mk}$, l'approssimazione fatta è più che ragionevole; nel mio caso, avendo acquisito spettri in un range non superiore ai 3 cm^{-1} ed essendo interessato alle posizioni e larghezze di picchi con una FWHM di qualche mk , mi sono inevitabilmente imbattuto nel limite di tale approssimazione.

Per esempio in configurazione 180° gli spettri acquisiti presentavano sistematicamente le righe dei LA asimmetriche rispetto al segnale elastico per circa $20 - 22 \text{ mk}$. È chiaro che l'errore massimo si ha quando i picchi si trovano ad una distanza uguale o multipla di mezzo periodo e in posizione coincidente con un massimo ed un minimo della sinusoide.

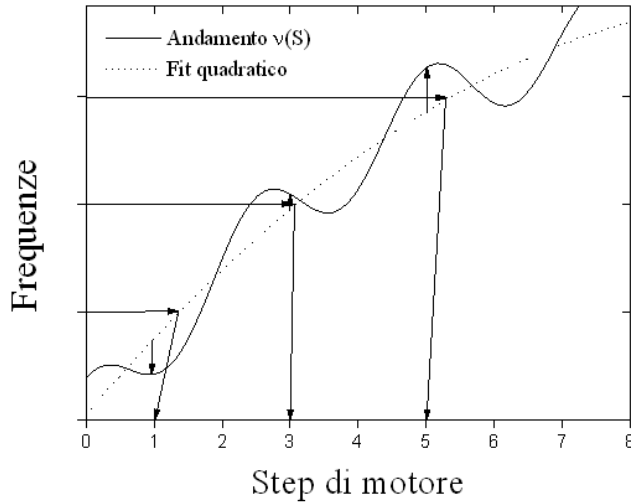


Figura B.1: Errore commesso nell'indirizzare il reticolo in base alla taratura frequenza/step: lo step impostato corrisponde in realtà ad una frequenza diversa. Le frequenze sono inoltre corrette dalla discretizzazione dello step di motore, ma in questo caso la modifica viene registrata nei dati di uscita. Il periodo di oscillazione è di circa 2000 step, qui è stato diminuito a scopo di presentazione.

Fortunatamente situazioni di questo tipo sono state previste nella progettazione del SOPRA e si può porre rimedio riducendo drasticamente l'errore sulle frequenze attraverso l'uso di un interferometro.

Non entrerà nei dettagli del suo funzionamento, per lo scopo di questa appendice è sufficiente considerarlo un misuratore di posizione a legge lineare $i(x)$ con un errore $\Delta i = 1$. Alla fine di ogni spettro si dispone così di un set di valori per $S, i, \tilde{\nu}_A(S)$ oltre, ovviamente, ai fotoconteggi.

In linea di principio sarebbe sufficiente ritarare lo spettrometro su righe note ripetendo il procedimento applicato per gli step alle frange dell'interferometro; a questo punto una funzione quadratica descrive correttamente l'andamento $\tilde{\nu}(i)$ e può successivamente essere utilizzata per conoscere le frequenze esatte a partire dall'output dell'interferometro.

Per evitare una nuova taratura, si può, in modo equivalente, far camminare il reticolo su un range molto maggiore del passo della sinusoidale (tipi-

camente $40 - 50 \text{ cm}^{-1}$), a step di motore di circa un millesimo del range totale, registrando i dati di uscita e graficando poi le coppie $(\tilde{\nu}_{Ai}, i_i)$ ad S fissato. In questo modo, essendo

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_A(S) &= aS + bS^2 \\ S(i) &= h^{-1}(i) \\ x &= h(S) = mS + n \sin\left(\frac{S}{S_0} + \phi\right)\end{aligned}$$

la funzione $\tilde{\nu}_A(i) = \tilde{\nu}_A(S(i)) = \tilde{\nu}_A(h^{-1}(i))$ sarà del tipo

$$\tilde{\nu}_A(i) = f(i) + R(i)$$

in cui f è un polinomio di secondo grado e R è una funzione oscillante. Fittando la $\tilde{\nu}_A(i)$ con un polinomio si estrae così proprio la $f(i) = \tilde{\nu}_R(i)$, che permette di assegnare le frequenze alle frange su spettri di qualunque lunghezza. In questo modo, *soltanto* l'indirizzamento viene fatto in maniera approssimata attraverso la $\tilde{\nu}_A(S)$, mentre le reali posizioni in frequenza reali sono misurate dall'uscita dell'interferometro mediante la $f(i)$.

In tutta la derivazione ho trascurato eventuali termini costanti che provocano eventualmente solo traslazioni rigide dello spettro, che è possibile eliminare a posteriori semplicemente centrando quest'ultimo rispetto alla riga elastica.

La qualità dell'interferometro utilizzato permette di raggiungere la precisione di $\pm 3 \text{ mk}$ circa sulla determinazione delle frequenze (corrispondente all'indeterminazione $\pm 1 \text{ frangia}$) ma soprattutto ne linearizza la scala.

Riportiamo come esempio uno degli spettri acquisiti a 180° con la correzione dell'interferometro, la leggera asimmetria residua ($\sim 6 \text{ mk}$) è dovuta, oltre che all'errore sulla frangia, ad effetti spuri e all'approssimazione quadratica di $\tilde{\nu}_A(i)$. La frequenza di un'eccitazione è perciò stabilita dal valor medio e dalla semidistanza dei picchi SS/AS fittati con una funzione gaussiana.

Maggiori dettagli sull'uso dell'interferometro sono riportati nella ref. [43].

Un ulteriore effetto dovuto a piccole imperfezioni del monocromatore, è quello che causa l'asimmetria nella forma di riga degli spettri in configurazione 90° .

Le larghezze SS/AS sono effettivamente diverse per un difetto del singolo monocromatore dovuto ad una leggera imperfezione nella curvatura dello

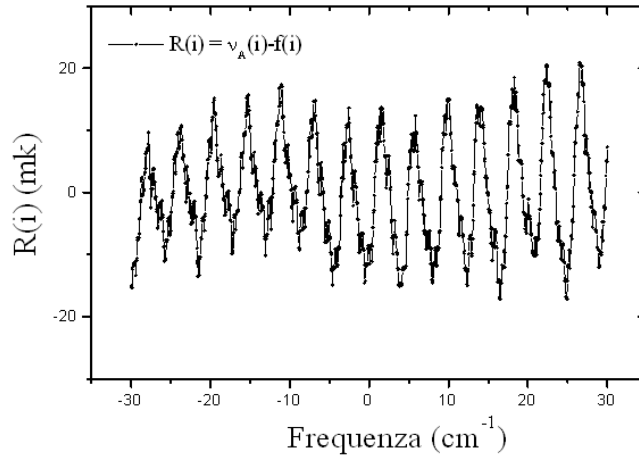


Figura B.2: Effetto dell'ellitticità della barra, si può osservare il periodo e l'ampiezza dell'effetto

specchio sferico, che causa diverse direzioni dei fasci riflessi dalle due metà sinistra/destra di quest'ultimo. Le varie direzioni corrispondono a differenti angoli di incidenza sul reticolo e dunque a spettri traslati di una quantità proporzionale a questa differenza angolare. Poichè a diverse direzioni di provenienza corrispondono diversi momenti scambiati, e dunque diverse energie in base alla relazione lineare $\omega = v_s q$, si ha una sovrapposizione di spettri con picchi a distanze diverse dal centro, ognuno traslato di una certa quantità, condizione che porta proprio a differenti forme spettrali nelle diverse zone dello spettro.

In configurazione di backscattering però, i diversi momenti hanno lo stesso modulo e dunque la somma degli spettri porta solo un allargamento senza deformazione.

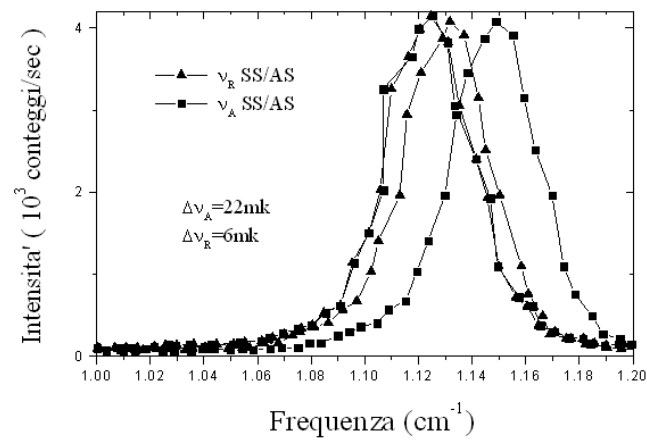


Figura B.3: Esempio di utilizzo dell'interferometro. È riportata la SS e l'AS cambiata di segno per i due spettri corretto e non, entrambi centrati rispetto alla linea elastica. Si può osservare l'entità della correzione: si passa da 22 mk a 6 mk di asimmetria.

Appendice C

Un modello anarmonico per l'andamento della velocità del suono

C.1 La catena lineare anarmonica con accoppiamento a primi vicini

In questa sezione è presentato il calcolo della dipendenza dalla temperatura delle autofrequenze di una catena lineare con un potenziale di interazione armonico a primi vicini, perturbato da una anarmonicità del quarto ordine.

In queste ipotesi il potenziale di interazione è:

$$V = \frac{1}{4} \sum_{i,j} k_{i,j} (u_i - u_j)^2 + \frac{1}{8} \sum_{i,j} h_{i,j} (u_i - u_j)^4 \quad (\text{C.1})$$

in cui u_i sono gli spostamenti dalle posizioni di equilibrio e le "costanti di forza" k, h sono simmetriche per lo scambio degli indici. Definendo per comodità

$$\begin{aligned} k_{i,j} &= k_2 B_{i,j} \\ h_{i,j} &= k_4 B_{i,j} \end{aligned}$$

e considerando solo interazioni a primi vicini per cui $B_{i,j} = (\delta_{j,i-1} + \delta_{j,i+1})$, si può scrivere l'equazione del moto per la variabile u_j

$$m \ddot{u}_j = k_2 \sum_i B_{i,j} (u_i - u_j) + k_4 \sum_i B_{i,j} (u_i - u_j)^3$$

che può essere risolta per sostituzione introducendo la dipendenza temporale $u_i(t) = u_i e^{i\omega t} + c.c.$

Si ottiene così il set di equazioni agli autovalori non lineari accoppiate

$$m\omega^2 u_j = -k_2 \sum_i B_{i,j} \left[1 + \alpha (u_i - u_j)^2 \right] (u_i - u_j) \quad (\text{C.2})$$

(abbiamo definito $\alpha = k_4/k_2$).

Facciamo ora una cruciale approssimazione linearizzando il sistema: sostituiamo alla quantità $(u_i - u_j)^2 = (u_i - u_{i+1})^2$ la sua media temporale $\overline{(u_i - u_{i+1})^2}$. Gli autovalori soluzione del sistema linearizzato saranno allora

$$\omega_\lambda = \omega_\lambda^0 \sqrt{1 + \alpha \overline{(u_i - u_{i+1})^2}} \cong \omega_\lambda^0 \left(1 + \frac{1}{2} \alpha \overline{(u_i - u_{i+1})^2} \right) = \omega_\lambda^0 + \Delta\omega_\lambda$$

in cui le quantità ω_λ^0 sono le autofrequenze per $T = 0$ (o equivalentemente $k_4 = 0$) e $\Delta\omega_\lambda$ le loro correzioni dipendenti dalla temperatura

$$\Delta\omega_\lambda = \frac{\alpha \overline{(u_i - u_{i+1})^2}}{2} \omega_\lambda^0$$

Questa quantità può essere valutata, assumendo l'ergodicità¹ del sistema, utilizzando i risultati riportati nell'appendice A.

In un sistema di riferimento in cui l'asse x coincide con quello della catena, la funzione cercata è dunque

$$\begin{aligned} \overline{|u_i - u_{i+1}|^2} &= \frac{\hbar}{2mN} \sum_k \sum_{k'} \frac{1}{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} \left(e^{ikx_i} - e^{-ikx_{i+1}} \right) \left(e^{ik'x_i} - e^{-ik'x_{i+1}} \right) \\ &\quad \times \langle \hat{A}_k \hat{A}_{k'} \rangle \end{aligned}$$

La funzione di correlazione in questione vale

$$\langle \hat{A}_k \hat{A}_{k'} \rangle = (2n_k + 1) \Delta(k - k')$$

¹L'ergodicità è necessaria affinché la media temporale possa essere valutata attraverso risultati ottenuti mediando sull'ensamble canonico.

mentre il suo analogo classico è

$$\langle A_k A_{k'} \rangle = \frac{2K_B T}{\hbar \omega_k} \Delta(k - k')$$

avendo sostituito il fattore di Bose con quello di Boltzman e trascurato quindi il bilancio dettagliato. Segue immediatamente

$$\overline{|u_i - u_{i+1}|^2} = \frac{4KT}{mN} \sum_k \frac{\sin^2(ka/2)}{\omega_k^2} = a^2 \frac{K_B T}{mv^2}$$

in cui a è la distanza dei primi vicini e $v = (d\omega/dk)_{k=0}$ è la velocità del suono longitudinale a $T = 0$. Lo spostamento di frequenza del modo k è allora

$$\Delta\omega_k = \alpha \frac{K_B \omega_k^0 a^2}{2mv^2} T$$

Il termine α ha il segno del coefficiente di anarmonicità k_4 (k_2 è ovviamente maggiore di zero). Se questo è positivo allora il risultato ottenuto spiega un **aumento lineare della frequenza** (e quindi anche della velocità) **con la temperatura**. I potenziali interatomici utilizzati in recenti simulazioni del $v-SiO_2$ [34, 35], con lo scopo di descrivere il più correttamente possibile le proprietà di questo vetro, verificano effettivamente la condizione $k_4 > 0$.

È opportuno notare come il modello sin qui introdotto non riesce a spiegare la **distorsione** della branca acustica: il coefficiente $a(T)$ introdotto nel capitolo 7 vale in questo caso

$$a(T) = \frac{\omega_k(T)}{\omega_k(0)} = \frac{\omega_k(0) + \frac{\alpha K a^2}{2mv^2} T \omega_k(0)}{\omega_k(0)} = 1 + \frac{\alpha K a^2}{2mv^2} T$$

e dunque è lo stesso per *tutti* i modi della branca, in contrasto con quanto rilevato sperimentalmente (vedi cap. 7).

C.2 L'estensione ai secondi vicini

In questo paragrafo introduciamo, nel calcolo della variazione delle autofrequenze con la temperatura, l'accoppiamento con i secondi vicini. Viene quindi presentata una stima dell'andamento in temperatura delle frequenze

corrispondenti a diversi k , con lo scopo di offrire una valutazione quantitativa della deformazione della branca acustica, osservata sperimentalmente. L'espressione (C.1) resta valida a patto di ridefinire le costanti

$$\begin{aligned} k_{i,j} &= k_2^{(1)} B_{i,j} + k_2^{(2)} C_{i,j} \\ \varepsilon_{i,j} &= k_4^{(1)} B_{i,j} + k_4^{(2)} C_{i,j} \end{aligned}$$

dove il pedice indica l'ordine della costante di forza (k_2 è la costante di forza armonica, k_4 quella della anarmonicità al quarto ordine) mentre l'indice identifica il tipo di accoppiamento che questa rappresenta ($k^{(1)}$ è la costante di accoppiamento a primi vicini, $k^{(2)}$ quella a secondi). Si ha poi $B_{i,j} = \delta_{j,i\pm 1}$ e $C_{i,j} = \delta_{j,i\pm 2}$. L'analogo dell'equazione agli autovalori (C.2) è allora, con la solita approssimazione

$(u_i - u_j)^2 \rightarrow \overline{|u_i - u_j|^2}$, data da

$$m\omega^2 u_i = \sum_i \left[k_2^{(1)} B_{i,j} \left(1 + \alpha^{(1)} \overline{|u_i - u_j|^2} \right) + k_2^{(2)} C_{i,j} \left(1 + \alpha^{(2)} \overline{|u_i - u_j|^2} \right) \right] (u_i - u_j)$$

in cui si definiscono $\alpha^{(i)} = k_4^{(i)}/k_2^{(i)}$ per $i = 1, 2$ (ordine di accoppiamento). Le medie temporali sono calcolabili con le stesse ipotesi del paragrafo precedente. Si ottiene

$$\begin{aligned} \overline{|u_i - u_{i+1}|^2} &= \frac{4KT}{mN} \sum_k \frac{\sin^2(ka/2)}{\omega_k^2} = \frac{4KT}{m} g^{(1)} \\ \overline{|u_i - u_{i+2}|^2} &= \frac{4KT}{mN} \sum_k \frac{\sin^2(ka)}{\omega_k^2} = \frac{4KT}{m} g^{(2)} \end{aligned}$$

con definizione implicita delle somme $g^{(1)}$ e $g^{(2)}$.

L'equazione agli autovalori si riscrive allora nella forma

$$m\omega^2 u_i = \sum_i \left[k_2^{(1)} \left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(1)} \alpha^{(1)} \right) + k_2^{(2)} \left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(2)} \alpha^{(2)} \right) \right] (u_i - u_j) \quad (\text{C.3})$$

Introducendo soluzioni in forma di onda piana, sostituendo cioè $u_l = u_0(k)e^{ika}$ nell'equazione agli autovalori, otteniamo attraverso semplici manipolazioni algebriche

$$\begin{aligned}\omega_k^2 &= \frac{4k_2^{(1)} \left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(1)} \alpha^{(1)}\right)}{m} \sin^2(ka/2) + \frac{4k_2^{(2)} \left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(2)} \alpha^{(2)}\right)}{m} \sin^2(ka) \\ &= \tilde{\omega}^2(T) \left[4 \sin^2(ka/2) + \rho^{-1}(T) \sin^2(ka)\right]\end{aligned}$$

che è proprio la funzione che descrive l'andamento delle autofrequenze in funzione del vettore d'onda k e della temperatura T . La seconda uguaglianza definisce inoltre implicitamente i parametri $\tilde{\omega}$ e ρ

$$\begin{aligned}\tilde{\omega}^2(T) &= \frac{k_2^{(1)} \left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(1)} \alpha^{(1)}\right)}{m} = \left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(1)} \alpha^{(1)}\right) \tilde{\omega}_0^2 \\ \rho(T) &= \frac{k_2^{(1)} \left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(1)} \alpha^{(1)}\right)}{4k_2^{(2)} \left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(2)} \alpha^{(2)}\right)} = \frac{\left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(1)} \alpha^{(1)}\right)}{\left(1 + \frac{4KT}{m} g^{(2)} \alpha^{(2)}\right)} \rho_0\end{aligned}$$

Analizziamo ora la forma funzionale della curva di dispersione a $T = 0$ (interazioni armoniche). Questa ha una forma qualitativamente diversa a seconda del valore del parametro ρ_0 . La condizione $\rho_0 = \rho(0) = 1$ identifica il passaggio da un andamento monotono crescente fino al bordo zona ($\rho_0 > 1$), ad uno in cui si ha un massimo a $k^M = \cos^{-1}(-\rho_0)/a$ ($\rho_0 < 1$). Il tutto è schematizzato nella figura C.1.

È conveniente allora studiare l'andamento in temperatura delle autofrequenze in tre (se $\rho_0 < 1$) o due (se $\rho_0 > 1$) punti caratteristici, cioè $k = 0$, $k = k^M$ e $k = \pi/a$.

Si ottiene facilmente

$$\begin{aligned}\left[\frac{\Delta\omega(T)}{\omega}\right]_{k \rightarrow 0} &\simeq \frac{2KT}{m} \left[\left(\frac{\rho_0}{1 + \rho_0}\right) g^{(1)} \alpha^{(1)} + \left(\frac{1}{1 + \rho_0}\right) g^{(2)} \alpha^{(2)}\right] \\ \left[\frac{\Delta\omega(T)}{\omega}\right]_{k^M} &\simeq \frac{2KT}{m} \left[\left(\frac{2\rho_0}{1 + \rho_0}\right) g^{(1)} \alpha^{(1)} + \left(\frac{1 - \rho_0}{1 + \rho_0}\right) g^{(2)} \alpha^{(2)}\right] \\ \left[\frac{\Delta\omega(T)}{\omega}\right]_{k=\pi/a} &\simeq \frac{2KT}{m} g^{(1)} \alpha^{(1)}\end{aligned}$$

la seconda espressione fornisce l'andamento dell'autofrequenza corrispondente al massimo della curva di dispersione solo se $\rho_0 < 1$, altrimenti questo si identifica col valore a bordo zona ($k = \pi/a$).

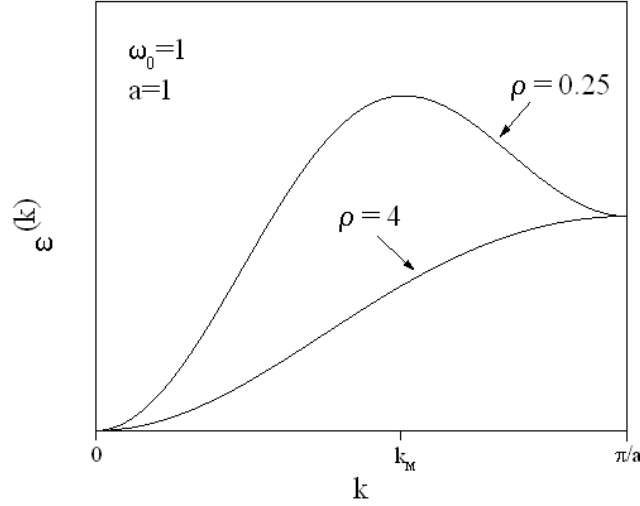


Figura C.1: Andamento qualitativo della curva di dispersione per diversi valori del parametro ρ_0 .

Trascurando per semplicità l'anarmonicità delle interazioni a secondi vicini, si ottiene un rapporto tra le variazioni dell'autofrequenza corrispondente al massimo della curva e quella limite per $k \rightarrow 0$, a parità di temperatura, dato da

$$\frac{\left[\frac{\Delta\omega}{\omega}(T)\right]_{k_M}}{\left[\frac{\Delta\omega}{\omega}(T)\right]_{k \rightarrow 0}} = 2 \quad \text{per } \rho_0 < 1$$

$$\frac{\left[\frac{\Delta\omega}{\omega}(T)\right]_{k=\pi/a}}{\left[\frac{\Delta\omega}{\omega}(T)\right]_{k \rightarrow 0}} = \frac{1 + \rho_0}{\rho_0} \quad \text{per } \rho_0 > 1$$

In conclusione, per una catena lineare, un'anarmonicità del quarto ordine con interazione a secondi vicini riesce a spiegare qualitativamente la deformazione osservata nella curva di dispersione: la deformazione è nel giusto verso, cioè le alte frequenze cambiano di più con T (se $k_4^{(1)} > 0$). Quantitativamente però il semplice modello qui descritto rende conto di una variazione massima di un fattore due (caso $\rho_0 < 1$) nella pendenza della quantità $a(T)$ a

"basso" ed "alto" vettore d'onda. I dati sperimentali mostrano viceversa una variazione di un fattore ~ 5 . Il modello introdotto sottostima dunque l'effetto. È da tenere presente comunque che questo modello non tiene conto della struttura tridimensionale del solido, ed è stato portato avanti "troncando" alcuni sviluppi in serie al primo ordine, non validi quando $a(T) - 1$ non è molto piccolo rispetto a uno. Ritengo dunque che questo modello possa fornire utili indicazioni sui possibili meccanismi che portano alla deformazione della branca, senza comunque pretendere di essere troppo quantitativo.

Appendice D

La velocità del suono dalla teoria dell'elasticità

La forza applicata ad un corpo elastico è per definizione legata al tensore degli sforzi dalla $F_i = \partial\sigma_{ik}/\partial x_k$. Per un corpo isotropo questo può essere valutato in approssimazione adiabatica, supponendo cioè che il trasferimento di calore prodotto dal moto avvenga su tempi molto minori del periodo di una singola oscillazione elastica. In questa ipotesi l'equazione di Newton applicata alla deformazione \mathbf{u} porge

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = \frac{E}{1+2\sigma} \Delta \mathbf{u} + \frac{E}{2(1+\sigma)(1-2\sigma)} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{D.1})$$

ρ è la densità del sistema, E e σ sono il modulo di *Young* e il *rapporto di Poisson*.

Queste quantità sono legate al tensore di deformazione u_{ij} che esprime appunto la variazione di un elemento di lunghezza dl quando i suoi estremi si spostano di una quantità piccola $dx_i dx_j$ rispettivamente. In particolare per deformazioni omogenee, E rappresenta il coefficiente lineare che lega la pressione alla deformazione longitudinale u_{zz} , mentre σ è il rapporto tra la deformazione trasversale e longitudinale $u_{xx} = -\sigma u_{zz}$.

L'equazione (D.1), considerando soluzioni in forma di onda piana propagante in direzione x , si riduce alle tre equazioni

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - \frac{1}{c_l^2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 u_{y,z}}{\partial x^2} - \frac{1}{c_t^2} \frac{\partial^2 u_{y,z}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{D.2})$$

con

$$c_l = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}}; c_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}} \quad (\text{D.3})$$

I parametri c_l e c_t sono le velocità adiabatiche delle onde longitudinali e trasversali, soluzione della prima e della seconda e terza equazione (D.2) rispettivamente.

Quello che ho fatto è stato cercare i valori dei moduli in letteratura [28, 29, 30], in funzione della temperatura, riportando i valori di velocità ottenuti (correggendo per la dipendenza della densità dalla temperatura).

Bibliografia

- [1] S. R. Elliot, *"Physics of Amorphous Materials"*, Longman, London and New York, 1983.
- [2] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
- [3] W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- [4] *"Amorphous Solids. Low temperature properties"* edito da W. A. Phillips, *Topics in Current Physics*, Vol. 24 (Springer Verlag, Berlin 1981).
- [5] C. Kittel, *"Introduction to Solid State Physics"*, Wiley, New York 1968.
- [6] A. Baracca, *"Manuale critico di meccanica statistica"*, Culc, 1980.
- [7] *"Dispense del corso di spettroscopia"*, V. Mazzacurati, Dip. di Fisica, Università "La Sapienza", Roma.
- [8] J. Berne, R. Pecora, *"Dynamic Light scattering"*, Wiley, New York 1976.
- [9] P. Benassi, V. Mazzacurati, G. Ruocco, G. Signorelli, O. Pilla, M. Montagna, *Phys. Rev. B* **44**, 11734 (1991).
- [10] R. Shuker, R. W. Gammon, *Phys. Rev. Letters* **25**, 222 (1970).
- [11] P. Benassi, V. Mazzacurati, G. Ruocco, G. Signorelli, *Phys. Rev. B* **48**, 5987 (1993).
- [12] L. Landau e E. M. Lifshitz, *"Electrodynamics of Continuous Media"* (Pergamon, New York 1968).
- [13] G. B. Benedek, K. Fritsch, *Phys. Rev.* **149**, 2 (1966).

- [14] S. W. Lovesey, *"Theory of Neutron Scattering From Condensated Matter"*, Clarendon, Oxford, England, 1984.
- [15] V. Mazzacurati, G. Ruocco, P. Benassi, J. Phys. Instrum. **21**, 798 (1988).
- [16] Born, Wolf, *"Principles of Optics"*, Oxford Pergamon 1964.
- [17] V. Mazzacurati, G. Ruocco, G. Signorelli, Opt. Comm. **67**, 399 (1988).
- [18] G. Ruocco, F. Sette, Notiziario Neutroni e Luce di Sincrotrone, in corso di pubblicazione.
- [19] H. Zachariasen, *"Theory of X-ray Diffraction in Crystals"*, Dover, New York, 1944.
- [20] C. Masciovecchio, U. Bergmann, M. Krish, G. Ruocco, F. Sette, R. Verbeni, Nucl. Inst. and Meth. **B-117**, 339 (1996).
- [21] R. Verbeni, C. Masciovecchio, U. Bergmann, M. Krish, G. Ruocco, F. Sette, B. Georges, C. Halcouissis, K. Martel, J. F. Ribois, H. Sinn, J. of Synchrotron Radiation **3**, 62 (1996).
- [22] Minuit Package per VMS, CERN, Svizzera.
- [23] C. K. Jones, P. G. Klemens, J. A. Rayne, Phys. Lett. **8**, 31 (1964).
- [24] V. Mazzacurati, G. Ruocco, M. Sampoli, Europhys. Lett. **34**, 681 (1996).
- [25] K. Hirao, K. Tanaka, S. Furukawa, N. Soga, J. Mat. Sci. Lett. **14**, 697 (1995).
- [26] R. Vacher, J. Pelous, J. Non-Crystalline Solids **45**, 397 (1981).
- [27] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *"Theory of elasticity"*, Pergamon press, London, New York, Paris, Los Angeles, 1959.
- [28] S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc. **45**, 394 (1962).
- [29] M. Fukuhara A. Sanpei, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2890 (1994).
- [30] E. H. Carnevale, L. H. Lynworth, G. S. Larson, J. Acoust. Soc. Am. **36**, 1678 (1964).

-
- [31] P. Benassi, M. Krish, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, R. Verbeni, Phys. Rev. Letters **77**, 18 (1996).
- [32] C. Masciovecchio, P. Benassi, M. Krish, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, R. Verbeni, A. Cunsolo, A. Mermet, Phys. Rev. B **55**, 13 (1997).
- [33] T. C. Zhu, H. J. Maris, J. Tauc, Phys. Rev. B **44**, 9 (1991).
- [34] R. Dell'Anna et al, Phys. Rev. Letters, sottomesso alla rivista.
- [35] R. Dell'Anna et al, Philos. Mag., in corso di pubblicazione.
- [36] E. Courtens, R. Vacher, M. Foret, J. P. Suck, Phys. Rev. Letters **77**, 14 (1996).
- [37] A. Fontana et al, in corso di pubblicazione.
- [38] U. Buchenau et al, Phys. Rev. Letters, preprint.
- [39] J. P. Hansen, I. R. McDonald, "*Theory of Simple Liquids*", Academic Press 1976.
- [40] O. L. Anderson, H. E. Bommel, J. Am. Ceram. Soc. **38**, 125 (1955).
- [41] R. Vacher, J. Pelous, Phys. Rev. B **14**, 823 (1976).
- [42] A. S. Pine, Phys. Rev. **185**, 1187 (1969).
- [43] L. Crescentini, A. Amoroso, Rev. Sci. Instrum. **67**, 3044 (1996).