



“Sapienza” Università di Roma  
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali  
Corso di Laurea in Fisica

**Dinamica di rilassamento in vetri calcogenuri  
studiata mediante spettroscopia di fotocorrelazione**

**Tesi di Laurea Triennale in Fisica**

**Relatore:**  
Dr. Tullio Scopigno

**Laureanda:**  
Eleonora Benhar Noccioli

Anno Accademico 2007-2008

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Il problema fisico</b>	<b>2</b>
1.1 La transizione vetrosa . . . . .	2
1.2 Viscosità e fragilità . . . . .	4
<b>2 La tecnica sperimentale</b>	<b>8</b>
2.1 Fluttuazioni e funzioni di correlazione temporali . . . . .	9
2.2 Teoria base della diffusione della luce . . . . .	11
2.2.1 Risultati dalla teoria dell'elettromagnetismo . . . . .	11
2.3 Esperimenti di diffusione della luce . . . . .	14
2.3.1 Metodo Omodino . . . . .	14
<b>3 I risultati sperimentali</b>	<b>17</b>
3.1 L'apparato sperimentale . . . . .	17
3.2 Il campione . . . . .	17
3.3 L'analisi dei dati . . . . .	18
<b>4 Conclusioni</b>	<b>24</b>

# Introduzione

Attraverso questo lavoro ci proponiamo di indagare la dinamica di rilassamento in un vetro calcogenuro, mediante una tecnica sperimentale di diffusione della luce detta fotocorrelazione.

I vetri calcogenuri (GhGs) sono materiali vetrosi inorganici composti da alcuni tra gli elementi Calcogeni (zolfo, selenio o tellurio), e da elementi maggiormente elettropositivi, quali l'arsenico o il germanio. Tali vetri sono stati recentemente oggetto di interesse, anche a causa del largo uso che ne viene fatto in molte applicazioni ottiche ed elettroniche. Si è visto in particolare, come questi materiali siano fotosensibili, cioè soggetti a modificazioni strutturali di varia natura se esposti alla luce visibile.

Il campione che abbiamo utilizzato,  $As_{10}S_{90}$ , è di grande interesse perchè presenta due tempi di rilassamento strutturale, e dunque due temperature di transizione vetrosa. L'obiettivo di questa tesi è quello di confermare, utilizzando una tecnica di spettroscopia ottica, ciò che è già stato osservato in esperimenti di calorimetria.

Il presente lavoro è suddiviso nel modo seguente. Nel Capitolo 1 si discute il fenomeno della transizione vetrosa, ed in particolare si vede come esso possa essere descritto in termini della viscosità e della fragilità. Nel Capitolo 2 viene trattata la teoria alla base della tecnica sperimentale utilizzata nel nostro esperimento. Nel Capitolo 3 vengono riportati i risultati sperimentali ottenuti, che vengono infine discussi nel Capitolo 4.

# Capitolo 1

## Il problema fisico

### 1.1 La transizione vetrosa

Allo stato solido i materiali possono presentarsi in forma cristallina o amorfa: nel primo caso gli atomi (o le molecole) che li compongono sono disposti in modo da formare un reticolo ordinato (cristallo), mentre nel secondo caso, proprio come accade in un liquido, vi è totale assenza di periodicità spaziale. Si parla in questo secondo caso di sostanze vetrose.

Dal punto di vista fisico, quindi, il termine vetro può essere inquadrato in un contesto generale, perchè rappresenta non uno specifico materiale, ma una forma di aggregazione della materia che può acquisire alcune caratteristiche del solido (come la rigidità meccanica) e altre del liquido (come la struttura microscopica).

Associati ai materiali vetrosi troviamo ancora degli aspetti non del tutto chiariti, ed in particolare il meccanismo di formazione del vetro a partire dal fuso, la “transizione vetrosa”, risulta essere “il problema più interessante e profondo non ancora risolto nella fisica della materia”, per citare le parole di P.W. Anderson, premio Nobel per la fisica nel 1977.

Inoltre la fenomenologia della transizione vetrosa è stata ed è ancora oggi oggetto di grande interesse non soltanto in fisica ed in ambito industriale, ma anche nel campo delle scienze naturali e della biologia, poichè essa è alla base del meccanismo grazie al quale molti animali sono in grado di sopravvivere durante l’inverno. [1]

La fenomenologia della transizione vetrosa può essere analizzata osservando il comportamento termodinamico di alcuni parametri macroscopici. Supponiamo, ad esempio, di ridurre la temperatura di un liquido sottraendogli calore. Se si misura il calore ceduto durante il raffreddamento al variare della temperatura (si veda la figura 1.1) si possono identificare diverse regioni termodinamiche. Al di sopra della temperatura di fusione,

$T_m$ , il liquido rilascia calore con continuità. Alla temperatura di fusione il sistema solitamente cristallizza, ma in particolari condizioni può seguire un diverso comportamento, mantenendosi in uno stato metastabile, detto di liquido sottoraffreddato. Nel primo caso il calore rilasciato subisce una brusca variazione (calore latente di fusione) per poi continuare a diminuire, ma con minore rapidità rispetto alla fase liquida. Usando il linguaggio della termodinamica si dice che, alla temperatura di fusione, il sistema compie una transizione di fase del primo ordine perché c'è una discontinuità nelle derivate prime, in questo caso nel calore specifico  $C_p = (\partial Q/\partial T)|_p$ . Nel secondo caso il rilascio di calore continua come in fase liquida (si parla pertanto di liquido sottoraffreddato) finché, alla temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , il calore continua ad essere rilasciato in modo continuo ma con rapidità minore, simile a quella del cristallo. Mentre la cristallizzazione è un processo ben definito, nel senso che la temperatura di fusione è un parametro che caratterizza univocamente ogni liquido, le modalità secondo le quali avviene la transizione vetrosa, ed in particolare la temperatura di transizione vetrosa, dipendono dalla storia termica del materiale (velocità di raffreddamento), dalla sua pressione e composizione, e dalle convenzioni sperimentali adottate.

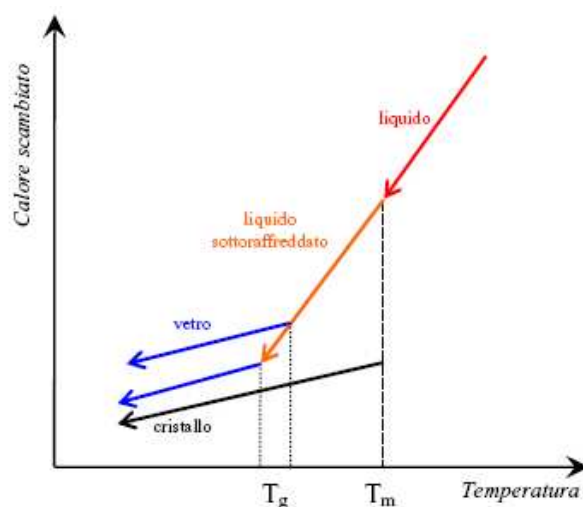


Figura 1.1: Calore scambiato da un fuso in fase di raffreddamento. Rosso: fase liquida. Nero: Fase cristallina, che si genera alla temperatura di fusione  $T_m$ . Arancio: Il fluido, in particolari condizioni (per es. raffreddamento veloce) può mantenersi in una fase liquida metastabile, detta di liquido sottoraffreddato. Blu: Diverse fasi vetrose, che si generano alle temperature di transizione vetrosa  $T_g$ , dipendenti dalla velocità di raffreddamento. Si osservi la diversa dipendenza del calore dalla temperatura (capacità termica) nella fase liquida e nelle fasi solide. [4]

In corrispondenza ai diversi stati termodinamici sopra menzionati anche le proprietà dinamiche degli atomi (e/o molecole) subiscono importanti variazioni. Allo stato liquido gli atomi si muovono in maniera disordinata e la loro posizione cambia continuamente. Quando un liquido viene raffreddato, la perdita di energia termica delle particelle induce normalmente un progressivo ordinamento spaziale. Se la sostanza cristallizza, gli atomi continuano a muoversi, ma in modo diverso da quanto accadeva nel liquido: il moto di diffusione si arresta e gli atomi vibrano intorno a delle posizioni di equilibrio che rispettano ben definite periodicità spaziali (strutture cristalline). Se la sostanza non cristallizza, superato il punto di fusione la dinamica rallenta ulteriormente finché, una volta raggiunta la temperatura di transizione vetrosa, il moto diffusivo è praticamente congelato e sopravvivono solo le vibrazioni, che avvengono ora intorno a posizioni di equilibrio prive di alcuna periodicità spaziale. In realtà, la transizione vetrosa marca un confine liquido-solido più labile di quanto non avvenga nella cristallizzazione. Come vedremo, infatti, la temperatura di transizione vetrosa identifica uno stato in cui la capacità di fluire del liquido scende al di sotto di un certo valore convenzionalmente scelto. Dunque, anche nel vetro, si ha un moto di tipo diffusivo, seppure estremamente lento ovvero su scale temporali molto più lunghe dei tipici tempi di osservazione.

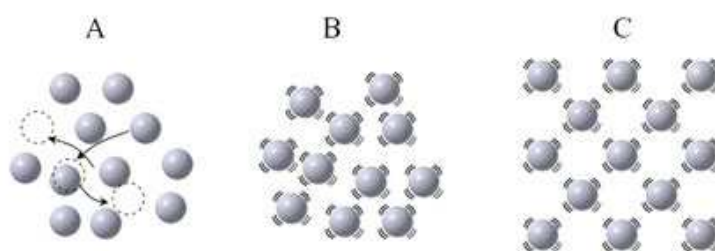


Figura 1.2: Struttura e dinamica nelle varie fasi termodinamiche. A) Liquido e liquido sottoraffreddato. Gli atomi compiono un moto di tipo diffusivo, la loro posizione media varia nel tempo. B) fase vetrosa: Gli atomi sono congelati in posizioni di equilibrio disordinate, attorno alle quali compiono un moto vibrazionale. C) Gli atomi sono congelati in posizioni di equilibrio disposte su un reticolo ordinato, attorno alle quali compiono un moto vibrazionale. [4]

## 1.2 Viscosità e fragilità

A livello macroscopico, il parametro fisico che controlla la vetrificazione, ovvero il rallentamento delle variabili dinamiche microscopiche, è la *viscosità*, cioè la capacità di

fluire di un materiale, che si misura usualmente in unità chiamate poise. In particolare, il comportamento della viscosità al diminuire della temperatura in prossimità della  $T_g$  permette di classificare i materiali vetrosi secondo uno schema universale, reso celebre dallo scienziato americano C.A. Angell [2]. Secondo questo schema, i vetri (o meglio i liquidi in grado di vetrificare) si dividono in duri e fragili (*strong* e *fragile*), a seconda della rapidità con la quale la viscosità cambia al variare della temperatura in prossimità di  $T_g$ . In generale, nel processo di vetrificazione, la viscosità aumenta di molti ordini di grandezza, passando da  $\sim 10^{-4}$  poise, valore caratteristico dello stato liquido alle alte temperature, a  $\sim 10^{13}$  poise, valore convenzionalmente scelto come caratteristico dello stato vetroso (un aumento di diciassette ordini di grandezza, dunque).

Per rappresentare graficamente questo enorme aumento si usa riportare il logaritmo della viscosità in funzione dell'inverso della temperatura, espressa in unità di  $T_g$ . In questo modo, seguendo il verso dei valori crescenti lungo l'asse delle ascisse si può quantificare l'aumento della viscosità al diminuire della temperatura, fino all'approssimarsi del valore  $10^{13}$  poise, corrispondente alla transizione vetrosa e a  $T_g/T = 1$  (si veda la figura 1.3).

La funzione più spesso usata per riprodurre le curve sperimentali mostrate in figura 1.3 è la funzione di Vogel-Fulcher-Tamman (VFT):

$$\log_{10} \frac{\eta}{\eta_{\infty}} = \frac{B}{T - T_0}, \quad (1.1)$$

dove  $T_0$  viene chiamata *temperatura di Vogel*. Il significato dei tre parametri è ancora oggi un mistero, ma si può vedere come due di essi siano asintotici: per  $T \rightarrow \infty$  si ha formalmente  $\eta \rightarrow \eta_{\infty}$ , mentre per  $\eta \rightarrow \infty$  si ha  $T \rightarrow T_0 > 0$ . In ogni caso, entrambi gli asintoti sono ben al di fuori del range di interesse, dal momento che  $\eta$  è sempre molti ordini di grandezza più piccolo di  $\eta_{\infty}$ , e  $T_g$  è diverse decine di gradi kelvin al di sotto di  $T_0$ . L'equazione (3.3) può essere considerata un'equazione empirica, sebbene alcuni risultati teorici predicano una relazione analoga. [3]

È importante notare che, in realtà, la transizione vetrosa si definisce convenzionalmente non a partire dalla viscosità, ma dal tempo di rilassamento strutturale  $\tau$ :

$$\tau(T_g) = 100s. \quad (1.2)$$

Tuttavia, dalla legge di Maxwell

$$\eta = G_{\infty} \tau, \quad (1.3)$$

si vede come il tempo di rilassamento strutturale  $\tau$  e la viscosità siano proporzionali. Sapendo che il valore tipico di  $G_{\infty}$  in molti vetri è  $\sim 10^{10}$  Pa, si può definire come valore della viscosità corrispondente allo stato vetroso proprio

$$\eta(T_g) = 10^{13} \text{poise}. \quad (1.4)$$

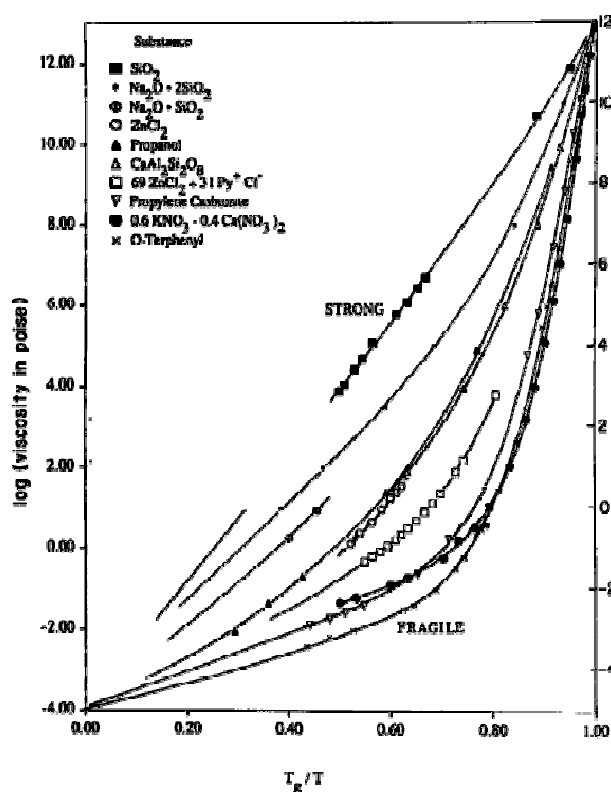


Figura 1.3: Andamento della viscosità al variare della temperatura. La fragilità di un liquido è data dalla pendenza in prossimità della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g/T=1$ ). [2]

Osservando gli andamenti rappresentati nell'Angell plot (figura 1.3) e' possibile, come già anticipato, classificare i liquidi sottoraffreddati:

- Alcuni liquidi, detti forti, mostrano in scala semilogaritmica un andamento lineare della viscosità; essi sono descritti dalla funzione Vogel-Fulcher-Tamman vale con  $T_0 = 0$  (funzione *Arrhenius*).
- Altri liquidi, detti fragili, mostrano invece un andamento concavo: la derivata del logaritmo della viscosità cresce al crescere del rapporto  $T_g/T$ . Le sostanze note più fragili sono polimeriche.

Dunque, intorno a  $T_g$ , nelle sostanze forti la viscosità cresce più lentamente, mentre in quelle fragili più rapidamente. Volendo andare oltre questa distinzione qualitativa, è possibile quantificare la fragilità,  $m$ , misurando la pendenza delle curve in prossimità della transizione vetrosa (valore unitario dell'ascissa):



$$m = \lim_{T \rightarrow T_g} \frac{d(\log_{10} \eta)}{d(T_g/T)} \quad (1.5)$$

In questo modo si va dal valore di  $m = 15$ , che caratterizza il prototipo di vetro duro, la silice pura, verso valori via via crescenti che, per le sostanze polimeriche, possono arrivare a  $m > 200$ .

È bene sottolineare che il concetto di fragilità come inteso da Angell, non ha nulla a che vedere con la fragilità intesa in senso comune, e cioè con la capacità di un vetro di rompersi più o meno facilmente. La fragilità è una caratteristica definita nello stato liquido (sottoraffreddato) e non vetroso, e sarebbe dunque più corretto parlare di fragilità dei liquidi piuttosto che dei vetri.

Il concetto di fragilità e la sua quantificazione sono particolarmente significativi, poichè permettono di descrivere alcuni aspetti essenziali della transizione vetrosa, primo fra tutti quello dell'universalità: sistemi diversi si comportano in maniera qualitativamente simile, differendo solo nell'aspetto quantitativo. Il concetto di fragilità, inoltre, ha implicazioni fondamentali anche negli aspetti pratici legati alla lavorazione del vetro. [4]

## Capitolo 2

# La tecnica sperimentale

In un esperimento di light-scattering, un fascio laser monocromatico incide sul campione in esame e viene diffuso su un rivelatore posto ad un angolo  $\theta$  rispetto alla direzione del fascio incidente. L'intersezione tra il fascio incidente ed il fascio diffuso definisce un volume  $V$ , chiamato volume di scattering.

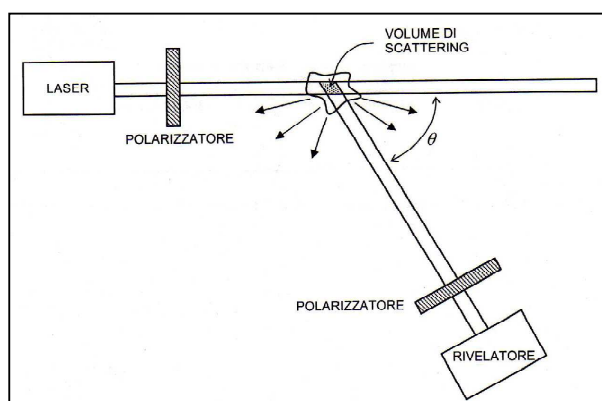


Figura 2.1: Schema di un esperimento di diffusione di luce. [5]

Quando le molecole del volume di scattering vengono investite da questo campo elettrico incidente, le loro cariche costituenti sono sottoposte ad una forza, e vengono dunque accelerate. In accordo con la teoria classica dell'elettromagnetismo, una carica accelerata irradia. Il campo elettrico diffuso che giunge al rivelatore ad un dato tempo sarà dunque dato dalla sovrapposizione dei campi elettrici radiati da tutte le cariche presenti nel volume di scattering, e dipenderà dalla esatta posizione delle cariche stesse. Le molecole nel volume di scattering ruotano, traslano e vibrano continuamente, in virtù dell'energia termica. A causa di questo moto, la posizione delle cariche cambia costantemente, e di

conseguenza il campo diffuso fluttua nel tempo. È proprio grazie a queste fluttuazioni che è possibile ricavare importanti informazioni sulla struttura e sulla dinamica del campione in esame. Il moto delle molecole è stocastico, ed il campo diffuso sul rivelatore varia quindi in modo casuale; il suo andamento ha caratteristiche simili a quello del rumore. La teoria del rumore e delle fluttuazioni è molto importante nello studio della spettroscopia del light-scattering; nella sezione che segue presentiamo quindi alcuni elementi alla base di tale teoria.

## 2.1 Fluttuazioni e funzioni di correlazione temporali

Negli esperimenti di scattering, il campo incidente è sufficientemente debole da poter assumere che il sistema risponda ad esso linearmente. Il problema teorico principale è la descrizione della risposta a questo campo, o, più precisamente, delle variazioni del campo (shift in frequenza, cambiamenti di polarizzazione, ...) dovute all'interazione col sistema.

La teoria della risposta lineare rende possibile descrivere come un sistema risponde ad un altro conoscendo come si comportano i singoli sistemi in assenza dell'interazione fra i due. Questo risulta possibile nell'ipotesi che le perturbazioni indotte dal campo esterno siano piccole, cioè nell'ipotesi di campo debole.

Consideriamo un'osservabile  $A$  dipendente da posizione e impulso di tutte le particelle del sistema. Muovendosi costantemente a causa dell'agitazione termica, le particelle cambiano posizione e impulso e fanno variare nel tempo il valore di  $A$ . Il moto è descritto dalle leggi di Newton (o dall'equazione di Schrödinger), ma a causa del numero elevatissimo di particelle la dipendenza dal tempo dell'osservabile  $A$  ha un andamento fluttuante. Il valore di una grandezza macroscopica di un sistema all'equilibrio è dato allora dalla sua media temporale:

$$\bar{A}(t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t) , \quad (2.1)$$

dove  $t_0$  è il tempo di inizio della misura e  $T$  la sua durata. Ovviamente, l'operazione di media ha senso solo se il periodo  $T$  è grande rispetto al periodo delle fluttuazioni. In un esperimento ideale il valor medio di una grandezza dovrebbe essere stimato su un periodo infinito

$$\bar{A}(t_0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t) . \quad (2.2)$$

Assumendo che  $A$  sia una grandezza stazionaria del sistema, si elimina la dipendenza da  $t_0$ , e possiamo scrivere:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t) . \quad (2.3)$$

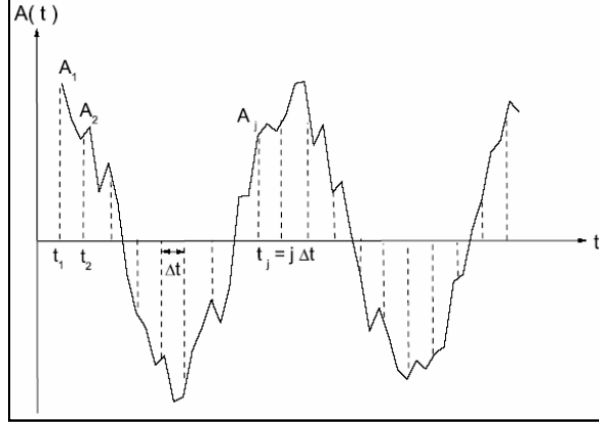


Figura 2.2: Andamento della variabile  $A$  che fluttua nel tempo, campionata su intervalli temporali discreti. [5]

In generale, i valori di  $A$  ai tempi  $t$  e  $t + \tau$  possono essere diversi, e tuttavia se  $\tau$  è molto piccolo rispetto ai tempi caratteristici della fluttuazione, essi saranno molto vicini. All'aumentare di  $\tau$  lo scarto tra  $A(t)$  ed  $A(t + \tau)$  aumenterà sempre più. Possiamo allora dire che il valore  $A(t + \tau)$  è correlato al valore  $A(t)$  per  $\tau$  piccoli, ma che questa correlazione si perde appena  $\tau$  diventa confrontabile con il periodo delle fluttuazioni. Una misura di questa correlazione è data dalla funzione di autocorrelazione, definita nel modo seguente:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t)A(t + \tau) . \quad (2.4)$$

Si trova in particolare che:

$$\langle A(0)^2 \rangle \geq \langle A(0)A(\tau) \rangle . \quad (2.5)$$

Il valore della funzione di correlazione assume il suo massimo a  $t = 0$ , e poi si mantiene costante o decade dal suo valore iniziale; d'ora in poi assumeremo di avere a che fare con il secondo caso. Per grandi valori di  $\tau$  ci aspettiamo che  $A(t)$  e  $A(t + \tau)$  divengano completamente decorrelate:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 . \quad (2.6)$$

La funzione di autocorrelazione decade allora dal valore iniziale  $\langle A^2 \rangle$  al valore  $\langle A \rangle^2$  tanto più velocemente quanto più rapide sono le fluttuazioni della variabile  $A$ . In molti casi di interesse pratico l'andamento è quello di un decadimento esponenziale del tipo:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 + [\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2] e^{-\tau/\tau_r} , \quad (2.7)$$

dove  $\tau_r$  è il tempo di rilassamento, o tempo di correlazione della variabile  $A$ .

## 2.2 Teoria base della diffusione della luce

La teoria della diffusione della luce può essere sviluppata sulla base del formalismo della teoria quantistica dei campi, ma i risultati che si ottengono differiscono poco da quelli della meccanica classica. Nella teoria classica del light-scattering un campo elettromagnetico incidente esercita una forza sulle cariche che investe, le quali, accelerate, cominciano ad irradiare. Si dice che il campo polarizza il mezzo. Gli atomi di una sottoregione del volume di scattering, piccola rispetto al cubo della lunghezza d'onda del fascio incidente, vedono essenzialmente lo stesso campo elettrico incidente. Se si considerano più sottoregioni di eguali dimensioni, il campo diffuso potrà essere scritto come la sovrapposizione dei campi diffusi da ognuna di esse. Se le sottoregioni sono otticamente identiche, e cioè hanno la stessa costante dielettrica, la luce verrà diffusa solo in avanti perché il contributo di ogni sottoregione si andrà ad elidere con il contributo uguale e opposto di un'altra sottoregione, eliminando così il campo diffuso in tutte le altre direzioni. Viceversa, se le sottoregioni sono otticamente differenti, la luce verrà diffusa anche in altre direzioni. In questa visione semimacrosopica, introdotta per la prima volta da Einstein, la diffusione della luce è il risultato delle fluttuazioni locali della costante dielettrica del mezzo. Tali fluttuazioni sono a loro volta dovute al moto traslazionale e rotazionale delle molecole costituenti il mezzo.

### 2.2.1 Risultati dalla teoria dell'elettromagnetismo

Supponiamo che il campo elettrico incidente sul mezzo abbia la forma di un'onda piana:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_i E_0 e^{i[\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t]} , \quad (2.8)$$

con lunghezza d'onda  $\lambda_i$ , frequenza  $\omega_i$ , polarizzazione  $\mathbf{n}_i$ , ampiezza  $E_0$ , e vettore d'onda  $\mathbf{k}_i$ . Il mezzo sul quale l'onda incide ha una costante dielettrica locale:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{I} + \delta \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, t) \quad (2.9)$$

dove  $\delta\boldsymbol{\varepsilon}$  è il tensore che descrive la fluttuazione della costante dielettrica nella posizione  $\mathbf{r}$  ed al tempo  $t$ . È possibile mostrare che la componente del campo elettrico diffuso a grande distanza  $R$  dal volume di scattering con polarizzazione  $\mathbf{n}_f$ , vettore d'onda  $\mathbf{k}_f$  e pulsazione  $\omega_f$ , è:

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi R \varepsilon_0} e^{ik_f R} \int_V d^3r e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_i t)} [\mathbf{n}_f \cdot [\mathbf{k}_f \times (\mathbf{k}_f \times (\delta\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, t) \mathbf{n}_i))]] , \quad (2.10)$$

dove  $V$  indica che l'integrale è esteso a tutto il volume di scattering.

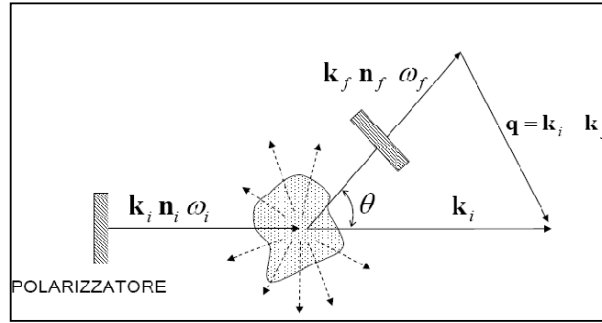


Figura 2.3: Vettori d'onda della luce polarizzata iniziale e finale. [5]

Il vettore  $\mathbf{q}$  è definito nel modo seguente:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f , \quad (2.11)$$

dove  $\mathbf{k}_i$  e  $\mathbf{k}_f$  sono i vettori d'onda della luce incidente e di quella che raggiunge il rivelatore, rispettivamente; l'angolo tra di essi è detto angolo di scattering. Solitamente la lunghezza d'onda della luce incidente cambia molto poco nel processo di diffusione, quindi avremo:

$$|\mathbf{k}_i| \cong |\mathbf{k}_f| \quad (2.12)$$

In questo caso il triangolo in figura diviene un triangolo isoscele e l'intensità di  $\mathbf{q}$  può essere stimata a partire dal teorema dei coseni; si ricava in questo modo la condizione di Bragg:

$$q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.13)$$

Introducendo la trasformata di Fourier spaziale della fluttuazione dielettrica

$$\delta\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, t) = \int_V d^3r \delta\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} \quad (2.14)$$

possiamo esprimere il campo elettrico diffuso nel modo seguente:

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi R \varepsilon_0} e^{i(k_f R - \omega_i t)} \{ \mathbf{n}_f \cdot [\mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times (\delta \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_i)] \} . \quad (2.15)$$

Manipolando i prodotti vettoriali, tale espressione può essere infine ridotta alla forma

$$E_s(R, t) = \frac{-k_f^2 E_0}{4\pi R \varepsilon_0} e^{i(k_f R - \omega_i t)} \delta \varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) , \quad (2.16)$$

dove

$$\delta \varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \equiv \mathbf{n}_f \cdot \delta \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_i \quad (2.17)$$

è la componente del tensore di fluttuazione della costante dielettrica tra le direzioni di polarizzazione iniziale e finale. Si ottiene allora che la funzione di correlazione del campo elettrico diffuso dipende dalla funzione di correlazione delle fluttuazioni della costante dielettrica:

$$\langle E_s^*(R, 0) E_s(R, t) \rangle = \frac{k_f^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2 \varepsilon_0^2} \langle \delta \varepsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \delta \varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega_i t} . \quad (2.18)$$

È utile ora introdurre la densità spettrale o spettro di potenza del campo elettrico  $E$ , definita come la trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione:

$$I_E(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle E^*(0) E(t) \rangle . \quad (2.19)$$

Usando il risultato ottenuto per il campo diffuso, eq.(2.18) , otteniamo infine:

$$I_{if}(\mathbf{q}, \omega_f, R) = \frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \delta \varepsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \delta \varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{i(\omega_f - \omega_i)t} . \quad (2.20)$$

Si nota che:

- $I \propto \lambda^{-4}$  che spiega, ad esempio, perché la luce blu sia più diffusa di quella rossa, e anche perché gli esperimenti di diffusione effettuati con la luce visibile siano più efficaci di quelli effettuati con luce infrarossa
- $I \propto R^2$  che è l'attenuazione tipica di un'onda sferica
- $I_{if}$  dipende dalla frequenza  $\omega = \omega_i - \omega_f$  che è non nulla solo se  $\delta \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, t)$  varia nel tempo, se infatti le fluttuazioni sono indipendenti dal tempo l'integrale della densità spettrale darà una  $\delta(\omega_i - \omega_f)$ ; in tal caso la frequenza dell'onda diffusa coincide con quella dell'onda incidente

La densità spettrale della luce diffusa è quindi proporzionale alla densità spettrale delle fluttuazioni della costante dielettrica:

$$I_{if}^s(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{+\infty}^{-\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \delta\varepsilon_{if}^*(\mathbf{q}, \mathbf{0}) \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, \mathbf{t}) \rangle \quad (2.21)$$

con costante di proporzionalità  $A = k_f^4 I_0 / (16\pi^2 R^2 \varepsilon_0^2)$ .

È chiaro quindi che sono proprio le fluttuazioni della costante dielettrica di vettore d'onda  $\mathbf{q}$  e frequenza  $\omega$  a provocare l'evento di diffusione che produce un cambiamento di vettore d'onda  $\mathbf{q}$  e di frequenza  $\omega$  della luce incidente.

## 2.3 Esperimenti di diffusione della luce

In un esperimento di fotocorrelazione, un fascio di luce incide sul campione e la luce diffusa in una data direzione viene analizzata da un fotomoltiplicatore che restituisce in uscita un segnale che passa a un correlatore; quest'ultimo calcola la funzione di correlazione del campo o dell'intensità diffusa. Il metodo di rilevazione del fototubo segue una legge quadratica perchè il segnale da esso uscente è proporzionale al quadrato del campo. Il correlatore che analizza tale segnale restituirà quindi informazioni relative alla funzione di correlazione dell'intensità del campo incidente sulla superficie del rivelatore:

$$\langle i(t)i(0) \rangle \propto \langle |E(t)|^2 |E(0)|^2 \rangle \quad (2.22)$$

I processi indagati con la tecnica sopra descritta sono quelli caratterizzati da una dinamica molecolare lenta, che avviene su scale di tempo maggiori a  $10^{-6} \text{sec}$ ; dinamiche più veloci, per cui risulta insufficiente la velocità del rivelatore, vengono indagate tramite la tecnica del filtraggio ottico, che si basa sulla misura della densità spettrale. In generale, in un esperimento di fotocorrelazione, si utilizzano due diversi schemi di rivelazione: il *metodo omodino*, in cui il fascio diffuso dal campione colpisce direttamente il fototubo, e quello *eterodino*, in cui una parte del fascio incidente è aggiunta a quello diffuso. In questa tesi, ci limiteremo alla discussione del metodo omodino, utilizzato nel nostro esperimento.

### 2.3.1 Metodo Omodino

Si definisce funzione di correlazione eterodina quella del campo diffuso:

$$I_1(t) \equiv \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle \quad (2.23)$$

mentre la funzione di correlazione dell'intensità diffusa, ovvero la quantità direttamente misurabile con il metodo omodino, è detta funzione di correlazione omodina:

$$I_2(t) \equiv \langle |E_s^*(0)|^2 |E_s(t)|^2 \rangle \quad (2.24)$$



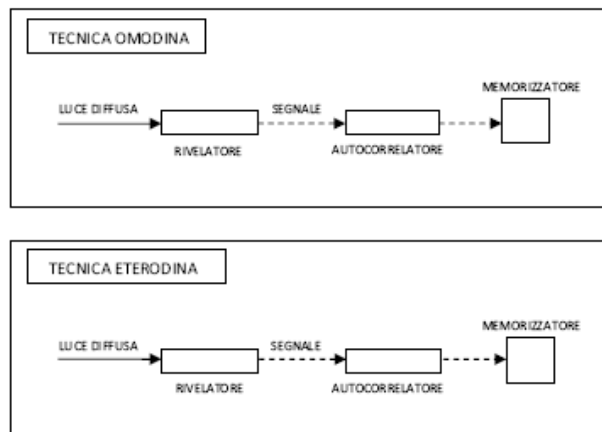


Figura 2.4: In configurazione omodina la sola luce diffusa incide sul rivelatore e viene analizzata da un correlatore. In configurazione eterodina parte della luce proveniente dal laser viene aggiunta al fascio di luce diffusa, i due fasci colpiscono il rivelatore e vengono analizzati da un correlatore

È utile introdurre anche le corrispondenti funzioni di correlazione normalizzate

$$g^{(1)} = \frac{I_1(t)}{I_1(0)} \quad , \quad g^{(2)} = \frac{I_2(t)}{I_2(0)} . \quad (2.25)$$

Dal momento che nella tecnica omodina solo il campo diffuso incide sul fotocatodo, il campo  $E(t)$  dell' eq.(2.22) coincide proprio con  $E_s(t)$ , e  $\langle i(0)i(t) \rangle$  è proporzionale ad  $I_2(t)$ ; poichè inoltre il campo diffuso è proporzionale alle fluttuazioni della costante dielettrica,  $I_2(t)$  dipenderà dalla funzione di correlazione delle fluttuazioni della costante dielettrica. Nel caso di approssimazione gaussiana, ovvero quando è possibile dividere il volume illuminato in sottoregioni statisticamente indipendenti, in modo che il campo diffuso totale divenga la somma dei campi diffusi singolarmente da ogni sottoregione, si può esprimere la funzione di correlazione omodina in funzione di quella eterodina:

$$I_2(t) \equiv |I_1(0)|^2 + |I_1(t)|^2 , \quad (2.26)$$

ovvero

$$g^{(2)}(t) = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 . \quad (2.27)$$

L'equazione (2.27), detta relazione di Siegert, è applicabile a fluidi nei quali il range delle correlazioni spaziali è molto minore delle dimensioni del volume di scattering. [5]

Una semplice parametrizzazione che descrive l'andamento della funzione  $g^{(2)}(t)$  in ampio intervallo temporale è la *stretched exponential*, chiamata anche Kolraush-Williams-Watts (KWW)

$$g^{(2)}(t) = e^{-(\frac{t}{\tau})^\beta} , \quad (2.28)$$

dove  $\tau$  è un tempo di rilassamento caratteristico e  $\beta \leq 1$  può dipendere dalla temperatura.

La funzione *stretched exponential* fu introdotta per la prima volta nella moderna letteratura sulla dinamica dei sistemi vetrosi come una formula empirica di fit. Tuttavia, si è talvolta tentato di ricondurre il comportamento *stretchato* della  $g^{(2)}(t)$  alla distribuzione dei tempi di rilassamento associati a diverse regioni di rilassamento esponenziali o a domini di diversa forma e dimensione (cooperative rearranging regions). [3]

Esistono ovviamente altre espressioni in grado di descrivere l'andamento della  $g^{(2)}(t)$ , ma la funzione *KWW* riproduce bene molti risultati sperimentali e verrà usata come funzione di fit anche nel nostro esperimento.

# Capitolo 3

## I risultati sperimentali

### 3.1 L'apparato sperimentale

Per realizzare le misure di fotocorrelazione ci siamo serviti di un laser a infrarosso ( $\lambda = 1064nm$ ), dalla potenza nominale di  $500mW$ . Il fascio di luce emesso, polarizzato in direzione perpendicolare al piano del foglio, è stato fatto incidere sul campione di  $As_{10}S_{90}$ , posto all'interno di una cella connessa ad un termoregolatore. L'intensità del campo diffuso è stata poi raccolta a due diversi valori di  $\theta$ , e quindi del momento scambiato  $\mathbf{q}$ , e collimato su una fibra ottica collegata al fotomoltiplicatore. Il segnale in uscita è stato infine elaborato da un correlatore digitale interfacciato ad un PC che, tramite il programma PhotonLab, permette di acquisire la funzione di correlazione del numero di fotoni incidenti sulla superficie dal rivelatore.

Nel nostro esperimento si è scelto di utilizzare un campione di  $As_{10}S_{90}$ , materiale che appartiene alla categoria dei vetri calcogenuri.

### 3.2 Il campione

I vetri calcogenuri (GhGs) sono materiali vetrosi inorganici composti da elementi Calcogeni, elementi appartenenti al sottogruppo della tavola periodica VI-A (zolfo, selenio e tellurio), e da elementi maggiormente elettropositivi, più comunemente l'arsenico o il germanio. Il largo uso che ne viene fatto in molte applicazioni ottiche ed elettroniche, ha stimolato un grande interesse verso una comprensione più profonda delle proprietà di questi materiali e della variazione di tali proprietà con la composizione. In particolare, si è visto come questi materiali siano fotosensibili, siano cioè soggetti a modificazioni strutturali di varia natura se esposti alla luce visibile. Nel nostro ambito, gli elementi Calcogeni costituiscono sistemi interessanti perchè si possono facilmente ottenere allo stato vetroso,

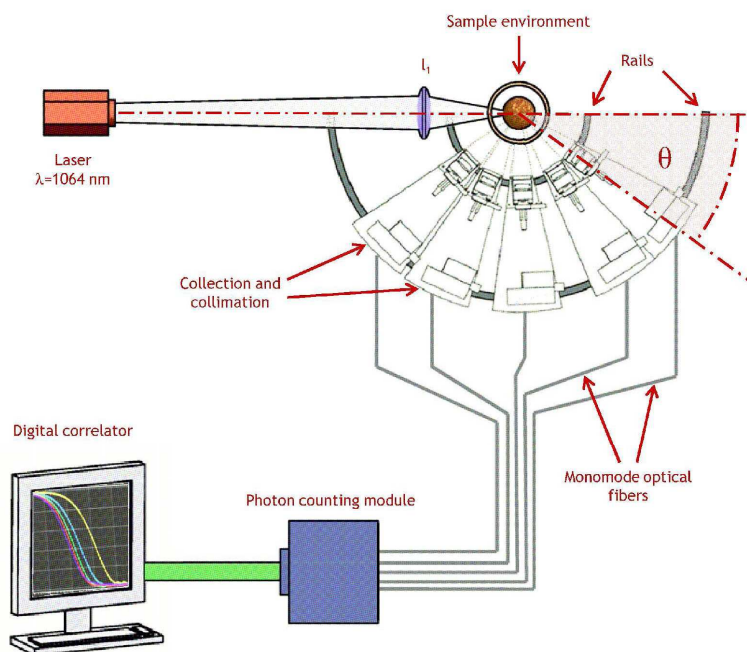


Figura 3.1: Apparato sperimentale. [3]

e perchè essi si raggruppano in polimeri la cui lunghezza varia con la temperatura, detti *living polymers* (polimeri viventi). In particolare, è stata osservata una struttura polimerica nello zolfo liquido anche con piccole quantità di Arsenico (concentrazioni atomiche fino al 10%, non sono disponibili dati per concentrazioni maggiori), e questo è proprio il caso in esame. [3]

### 3.3 L'analisi dei dati

In laboratorio abbiamo effettuato misure a 12 diversi valori di temperatura ( $160C < T < 270C$ ), seguendo per ognuna la procedura descritta nella sezione (3.1).

Abbiamo successivamente importato i dati ottenuti in Origin, ed abbiamo graficato in funzione del tempo le funzioni di correlazione delle intensità normalizzate  $g^{(2)}(t)$ , ottenute ad ogni temperatura per  $\theta \sim 65^\circ$  e  $\theta \sim 90^\circ$ .

Abbiamo visto che, nel nostro caso, la funzione di correlazione è indipendente dal momento trasferito (si veda la figura 3.2), come atteso in un rilassamento strutturale, ed abbiamo dunque selezionato per ogni temperatura un solo set di misure, relativo a  $\theta \sim 90^\circ$ .

Abbiamo inoltre immediatamente riscontrato come il nostro campione presenti sempre due processi di rilassamento, e dunque nell'eseguire i fit abbiamo generalizzato la funzione  $KWW$ , presentata nella sezione (2.3.1), al caso di due decadimenti :

$$f(t) = A_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\beta_1}} + A_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{\beta_2}} + B \quad (3.1)$$

dove  $\tau_1$  e  $\tau_2$  sono i tempi di rilassamento strutturale, ed  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $B$  vanno intesi come parametri.

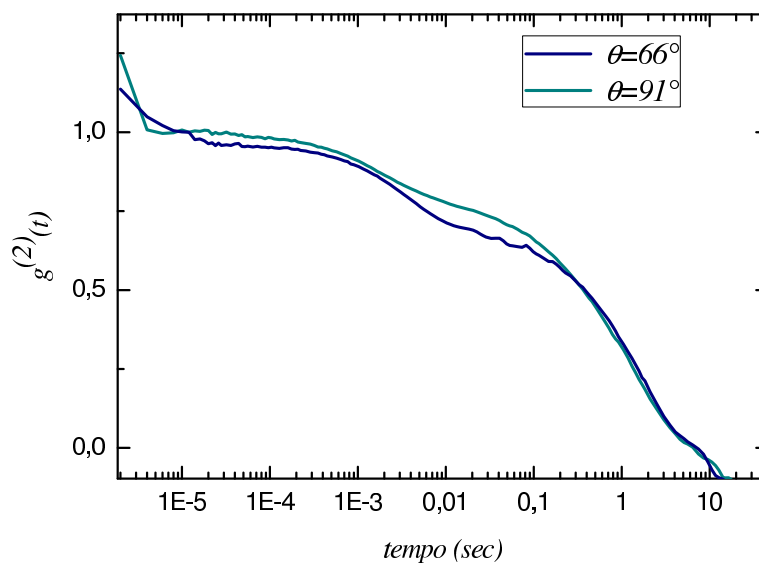


Figura 3.2: Funzioni di correlazione per  $T=170C$  relative a due diversi valori di  $\theta$

Ci siamo serviti poi dei valori dei  $\tau_i$  e dei  $\beta_i$  per stimare i tempi di rilassamento medi nel modo seguente:

$$\langle \tau_i \rangle = \frac{\tau_i}{\beta_i} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_i}\right) \quad (3.2)$$

dove  $\Gamma$  è la nota funzione di Eulero.

Abbiamo quindi graficato il  $\log_{10}$  dei due set di  $\langle \tau \rangle$  in funzione di  $1000/T$ , al fine di estrapolare da un fit i valori di  $T_g$  e fragilità. Nella sezione 1.2 abbiamo visto come la funzione più spesso usata per riprodurre l'andamento del tempo di rilassamento strutturale (o della fragilità) al variare della temperatura sia la funzione di Vogel-Fulcher-Tamman (VFT):

$$\log_{10} \frac{\eta}{\eta_\infty} = \frac{B}{T - T_0} \quad (3.3)$$

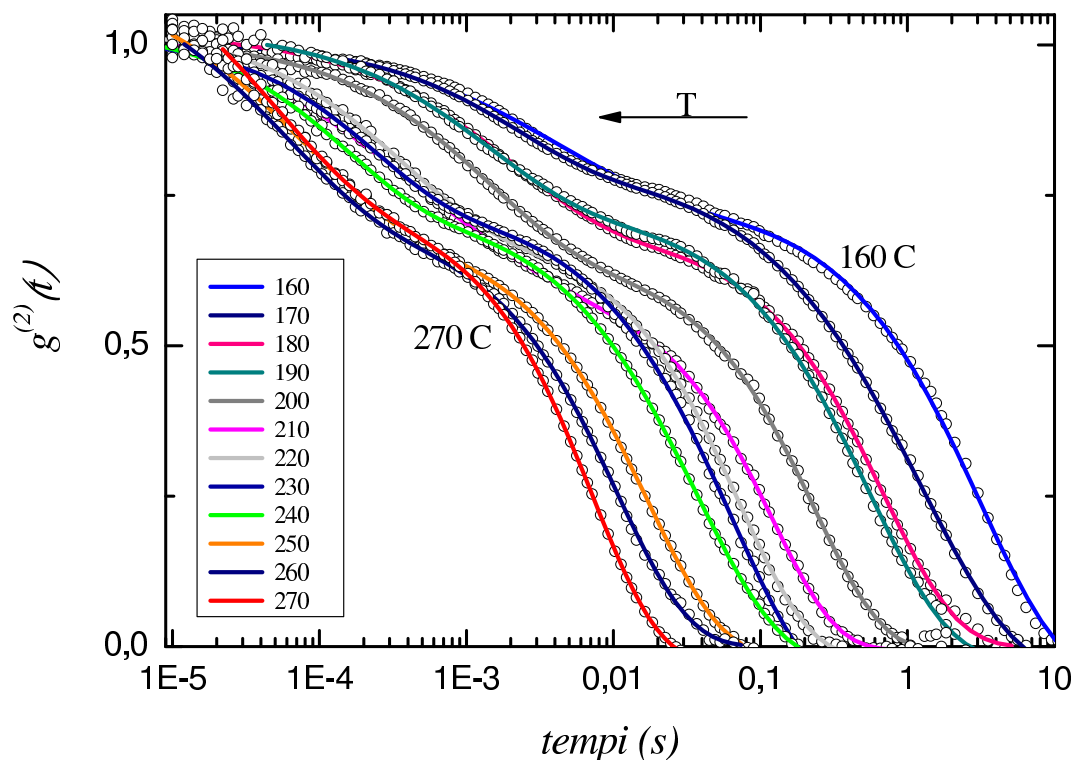


Figura 3.3: Funzioni di correlazione per  $160^{\circ}C < T < 270^{\circ}C$ : i puntini rappresentano le nostre misure, mentre le linee continue rappresentano i relativi fit

Tuttavia, invece di effettuare un fit VFT direttamente sui nostri valori di  $\tau$ , disponibili in un intervallo di temperature piuttosto limitato ( $160^{\circ}C < T < 270^{\circ}C$ ), abbiamo preferito servirci anche dei valori di viscosità ricavati in un esperimento di viscosimetria del 1964 da un campione  $As_{12,5}S_{87,5}$  [7]. Il procedimento osservato è stato il seguente.

Innanzitutto abbiamo graficato in funzione di  $1000/T$ , insieme al  $\log_{10} < \tau >$ , il  $\log_{10}$  dei valori di viscosità, disponibili in un ampio range di temperature. Sfruttando la relazione di Maxwell introdotta nella sezione 1.2, abbiamo riscaldato questi ultimi in modo da farli sovrapporre una volta ad i nostri valori di  $\tau_1$ , ed una volta a quelli di  $\tau_2$ , ricavando così i valori delle costanti di proporzionalità:

$$G_{\infty}^{(1)} \sim 10^7 Pa \quad G_{\infty}^{(2)} \sim 10^4 Pa . \quad (3.4)$$

Abbiamo quindi effettuato un fit VFT sui due set di valori di viscosità riscaldati, dal quale abbiamo ricavato i valori dei parametri, ed in particolare di  $T_0$ . Nell'effettuare poi il fit VFT sui nostri dati abbiamo fissato il valore del parametro  $T_0$  a quello ottenuto dai dati di viscosità. Abbiamo in questo modo ricavato i valori delle temperature di transizione

T (deg)	$\tau_1 \pm \sigma_{\tau_1}$ (s)	$\beta_1 \pm \sigma_{\beta_1}$	$\tau_2 \pm \sigma_{\tau_2}$ (s)	$\beta_2 \pm \sigma_{\beta_2}$
160	(4,4 ± 0,2) E-3	(5,9 ± 0,2) E-1	(7,6 ± 0,3)	(7,9 ± 0,2) E-1
170	(2,14 ± 0,04) E-3	(7,7 ± 0,1) E-1	(3,53 ± 0,06)	(6,71 ± 0,05) E-1
180	(2,19 ± 0,05) E-3	(6,7 ± 0,1) E-1	(1,54 ± 0,02)	(8,64 ± 0,09) E-1
190	(1,50 ± 0,05) E-3	(7,0 ± 0,2) E-1	(1,32 ± 0,01)	(8,01 ± 0,08) E-1
200	(1,55 ± 0,03) E-3	(6,9 ± 0,1) E-1	(4,87 ± 0,08) E-1	(9,3 ± 0,1) E-1
210	(5,5 ± 0,3) E-4	(4,5 ± 0,2) E-1	(2,42 ± 0,03) E-1	(9,9 ± 0,2) E-1
220	(3,9 ± 0,2) E-4	(7,1 ± 0,3) E-1	(1,54 ± 0,04) E-1	(8,9 ± 0,2) E-1
230	(2,40 ± 0,09) E-4	(8,2 ± 0,3) E-1	(1,60 ± 0,08) E-1	(7,7 ± 0,2) E-1
240	(1,60 ± 0,07) E-4	(7,9 ± 0,4) E-1	(9,2 ± 0,4) E-2	(7,7 ± 0,2) E-1
250	(9,00 ± 0,04) E-5	(6,4 ± 0,3) E-1	(3,9 ± 0,1) E-2	(8,5 ± 0,2) E-1
260	(6,00 ± 0,05) E-5	(6,6 ± 0,5) E-1	(2,32 ± 0,05) E-2	(8,8 ± 0,2) E-1
270	(5,00 ± 0,06) E-5	(6,3 ± 0,5) E-1	(1,49 ± 0,02) E-2	(9,5 ± 0,2) E-1

Figura 3.4: Valori di  $\tau_i$  e  $\beta_i$  ricavati dai fit effettuati per ogni temperatura

T(deg)	$\langle \tau_1 \rangle \pm \sigma_{\langle \tau_1 \rangle}$ (s)	$\langle \tau_2 \rangle \pm \sigma_{\langle \tau_2 \rangle}$ (s)
160	(6,8 ± 0,5) E-3	(8,7 ± 0,4)
170	(2,50 ± 0,06) E-3	(4,66 ± 0,09)
180	(2,89 ± 0,09) E-3	(1,66 ± 0,03)
190	(1,89 ± 0,09) E-3	(1,49 ± 0,02)
200	(1,96 ± 0,05) E-3	(5,04 ± 0,09) E-1
210	(1,3 ± 0,1) E-3	(2,42 ± 0,04) E-1
220	(4,9 ± 0,3) E-4	(1,62 ± 0,05) E-1
230	(2,68 ± 0,12) E-4	(1,85 ± 0,09) E-1
240	(1,8 ± 0,1) E-4	(1,08 ± 0,05) E-1
250	(1,24 ± 0,09) E-4	(4,2 ± 0,1) E-2
260	(8,0 ± 0,9) E-5	(2,47 ± 0,06) E-2
270	(7 ± 1) E-5	(1,52 ± 0,02) E-2

Figura 3.5: Tempi medi di rilassamento strutturale

vetrosa e delle fragilità:

$$T_g^{(1)} = 77 \pm 4C \quad T_g^{(2)} = 140 \pm 5C \quad (3.5)$$

$$m^{(1)} = 27 \pm 5 \quad m^{(2)} = 20 \pm 6 . \quad (3.6)$$

Il fit sui valori di  $\log_{10}\tau_1$  è stato effettuato solo sugli ultimi punti che sono meno scatterati, probabilmente perchè, a parità di tempo di acquisizione, ad alte temperature (e dunque tempi piccoli) la statistica sulle funzioni di correlazione è migliore.

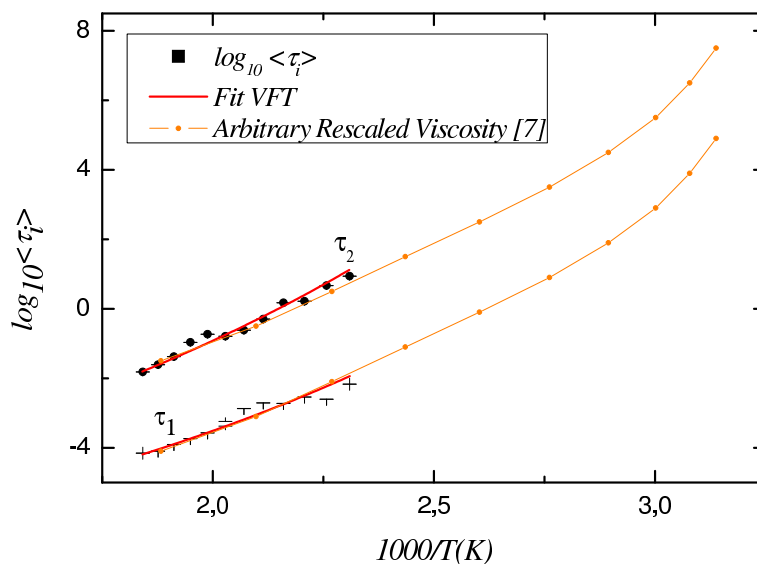
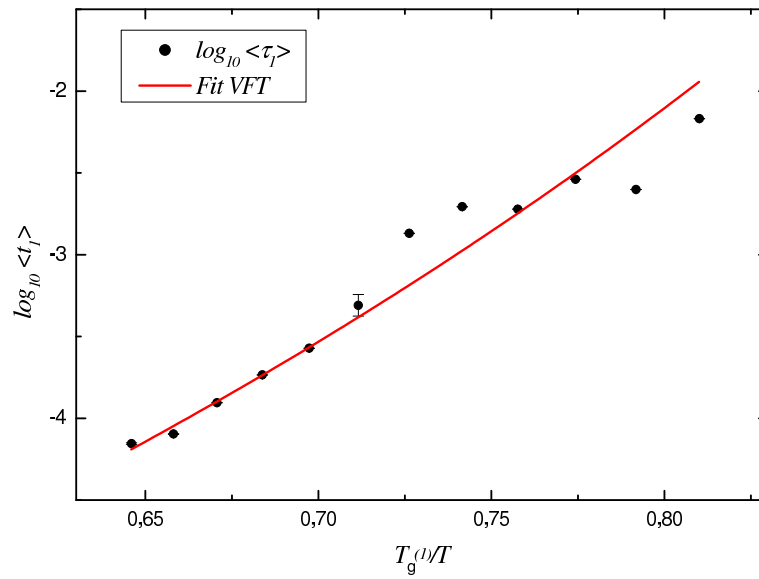
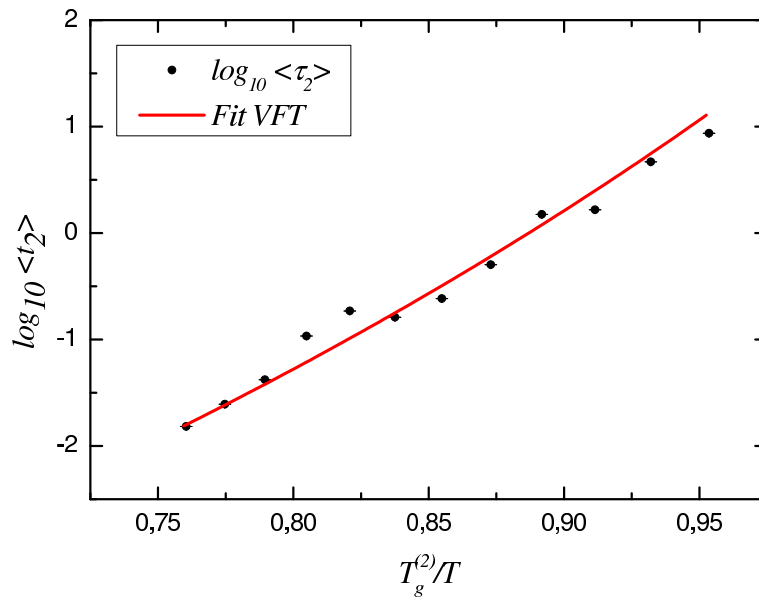


Figura 3.6: Le curve rosse sono i fit VFT effettuati sui nostri dati, rappresentati da pallini neri; le curve arancioni rappresentano invece i valori di viscosità riscalati rispettivamente su  $\tau_1$  e su  $\tau_2$  [7].

Sfruttando i risultati ottenuti, abbiamo infine graficato il  $\log_{10} \langle \tau \rangle$  in funzione di  $T_g/T$ , riproducendo per ogni tempo di rilassamento l'Angell plot introdotto nella sezione 1.2.



Figura 3.7: Angell plot.  $\log_{10}\tau_1$  in funzione di  $T_g^{(1)}/T$ Figura 3.8: Angell plot.  $\log_{10}\tau_2$  in funzione di  $T_g^{(2)}/T$

# Capitolo 4

## Conclusioni

Abbiamo condotto uno studio della dinamica di rilassamento in un vetro calcogenuro, l' $As_{10}S_{90}$ , utilizzando la tecnica sperimentale di diffusione della luce detta fotocorrelazione. I risultati ottenuti mostrano la presenza di due distinte temperature di transizione vetrosa, e dunque di due distinti valori della fragilità.

Come anticipato nell'introduzione, uno studio sui vetri calcogenuri, ed in particolare su campioni del tipo  $As_xS_{100-x}$ , è stato condotto in calorimetria da Wagner et al. nel 1998 [8].

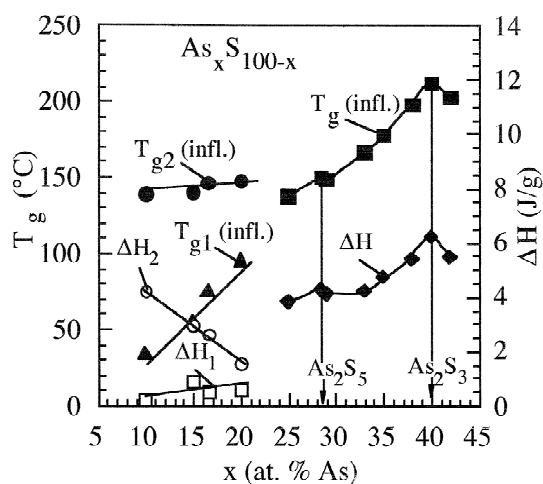


Figura 4.1: Temperature di transizione vetrosa vs. composizione dei sistemi  $AsS$ . [8]

I risultati di Wagner et al. mostrarono per la prima volta l'esistenza, in campioni di  $As_xS_{100-x}$  con  $x < 25\%$ , di due salti del calore specifico  $\Delta C_p$ , e dunque, in accordo con il nostro risultato, di due distinte temperature di transizione vetrosa  $T_g^{(1)}$  e  $T_g^{(2)}$ .

Questi risultati sono schematizzati in figura (4.1), dalla quale si può vedere come, anche numericamente, i valori delle  $T_g$  da noi ricavati,

$$T_g^{(1)} = 77 \pm 4C \quad T_g^{(2)} = 140 \pm 5C \quad (4.1)$$

siano piuttosto vicini a quelli calorimetrici.

A conferma della validità dei nostri risultati sperimentali, si può inoltre vedere come il valore della temperatura  $T_g^{(1)}$  e della fragilità  $m^{(1)}$  siano vicini alle stime della temperatura di transizione vetrosa e della fragilità ottenute da Namilov nei suoi esperimenti di viscosimetria [7]:

$$m_{exp}^{(1)} = 27 \pm 5 \quad m = 26 \pm 1 \quad (4.2)$$

$$T_{g\ exp}^{(1)} = 77 \pm 4C \quad T_g = 74 \pm 1C . \quad (4.3)$$

Non è ovviamente possibile confrontare con i risultati di Nemilov quanto abbiamo ottenuto per  $T_g^{(2)}$  ed  $m^{(2)}$ , poiché gli esperimenti di viscosimetria, per come sono condotti, non sono in grado di evidenziare il duplice processo di rilassamento strutturale, mostrato invece sia dal nostro esperimento, sia dall'esperimento di calorimetria di cui si è fatta menzione.

Questo duplice processo di rilassamento può essere ricondotto alla particolare struttura molecolare dei sistemi binari  $AsS$  ad alta concentrazione di zolfo. Nel sistema stechiometrico  $As_{40}S_{60}$  ogni atomo di  $As$  è legato a tre atomi di  $S$  a formare una piramide, ed ogni atomo di  $S$  è condiviso con una piramide vicina (figura 4.2, A). In questo caso si ha un vetro costituito da una miscela binaria di elementi omogeneamente distribuiti, e la dinamica è descritta da un esponenziale semplice.

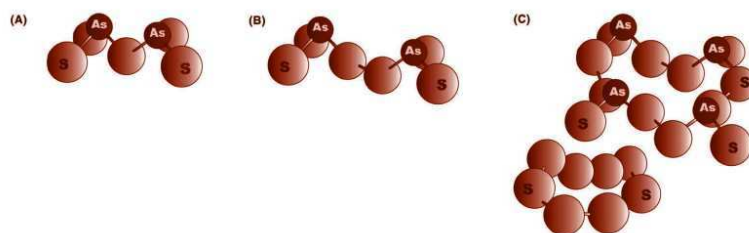


Figura 4.2: Rappresentazione schematica del modello strutturale più semplice per sistemi binari  $AsS$ . [11]

---

All'aumentare della percentuale di zolfo, la struttura si complica: gli atomi di  $S$  agli angoli della piramide non sono più condivisi, ma si legano ad altri  $S$  formando dei dimeri (figura 4.2, B). Nel modello più semplice proposto per spiegare i risultati sperimentali, si suppone che esista una concentrazione di saturazione oltre la quale le piramidi si uniscono a formare gruppi isolati tra loro. Tale concentrazione sarà, in questa ipotesi, proprio il 25% di  $As$ , al di sotto della quale è stata osservata anche la formazione di anelli  $S_8$  [9, 10] (figura 4.2, C). Per concentrazioni ancora più basse, ci si aspetta che questi anelli si rompano e si leghino tra loro formando delle catene, creando strutture sempre più simili a quelle di un polimero. I valori delle costanti di proporzionalità riportati nella sezione (3.3) mostrano proprio come il sistema tenda ad acquisire proprietà fisiche tipiche dei materiali polimerici, per i quali il valore di  $G_\infty$  è più basso di molti ordini di grandezza rispetto al valore tipico visto nella sezione (1.2).

La complessa struttura descritta da questo modello potrebbe essere alla base delle dinamiche osservate sperimentalmente nei sistemi binari  $AsS$  ad alta concentrazione di zolfo, ma l'interpretazione delle due fasi vetrose rimane controversa, e sistemi quali il nostro sono ancora oggi oggetto di intenso studio. Diverse ipotesi, oltre quella accennata, sono state avanzate sulla questione negli ultimi decenni, ma una discussione più approfondita sull'argomento esula dagli scopi di questa tesi.

# Bibliografia

- [1] D. L. Sidebottom, *Ultraslow relaxation of hydrogen-bonded dynamic clusters in glass-forming aqueous glucose solutions: A light scattering study*, Phys. Rev. E **76** (2007) 011505.
- [2] C. A. Angell, *Perspective on the glass transition*, J. Phys. Chem. Solids **49** (1988) 863.
- [3] S. Cazzato, *Ph.D. Thesis*, “Sapienza” Università di Roma, 2008.
- [4] T. Scopigno, *La transizione vetrosa*, Scienza on Line **20** 2005; <http://www.scienzaonline.com/fisica/transizione-vetrosa.html>.
- [5] B.J. Berne e R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Dover Publications, New York, 1976).
- [6] W. Gotze e L. Sjogren, Rep. Prog. Phys. **55** (1992) 241.
- [7] Namilov, Soviet Phys. Sol. State **6** (1964) 1075.
- [8] T. Wagner, S. O. Kasap, M. Vlcek, A. Sklenar, A. Stronski, *The structure of  $A_sxS_{100-x}$  glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids **227 - 230** (1998) 752.
- [9] Y. Kawamoto e S. Tsuchihashi, J. Am. Ceram. Soc. **54** (1971) 131.
- [10] G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Geils, e H. A. Six, Phys. Rev. B **10** (1974) 5134.
- [11] E. Bychkov, M. Molishova, D. L. Price, C. J. Benmore, and A. Lorriaux, J. Non-Cryst. Solids **352** (2006) 63.