

# Aspetti strutturali dei vetri

## 1- metodi sperimentali per la determinazione della struttura

Giorgio F. Signorini

Università di Firenze (IT)

Corso “Materiali ceramici e vetro”

Anno Accademico 2019-20



## Introduzione

- ❖ cos'è un vetro? (1)
- ❖ cos'è un vetro? (2)
- ❖ vetro: proprietà strutturali e dinamiche
- ❖ collegamento tra proprietà strutturali e dinamiche

Descrizione della struttura dei vetri

---

Metodi sperimentali per la determinazione della struttura dei vetri

---

esempi

---

Altri metodi

---

Bibliografia

---

Quesiti

---

# Introduzione

## *cos'è un vetro? (1)*

properties makes glasses resemble liquids. It follows that the atomic arrangements in glass must display the long-range disorder typical of liquids. In order not to be overly restrictive, we are left to *define glass as a “solid with liquid like structure,” “a noncrystalline solid,” or simply as “an amorphous solid,”* with the understanding that the amorphous characteristic here is intended to describe atomic disorder as evidenced by an x-ray diffraction (XRD) analysis; it excludes substances such as “amorphous” powders that may simply be “micro-crystals” and that display more or less sharp peaks in XRD analysis. *Many physicists restrict the word “glass” to mean an amorphous solid that undergoes a “glass transition” when heated.* Glass

[Varshneya]

## cos'è un vetro? (2)

What, then, is required in the definition of a glass? All glasses found to date share two common characteristics. First, no glass has a long range, periodic atomic arrangement. And even more importantly, every glass exhibits time-dependent *glass transformation* behavior. This behavior occurs over a temperature range known as the glass transformation region. A glass can thus be defined as “an amorphous solid completely lacking in long range, periodic atomic structure, and exhibiting a region of glass transformation behavior.” Any material, inorganic, organic, or metallic, formed by any technique, which exhibits glass transformation behavior is a glass.

[Shelby]

## ***vetro: proprietà strutturali e dinamiche***

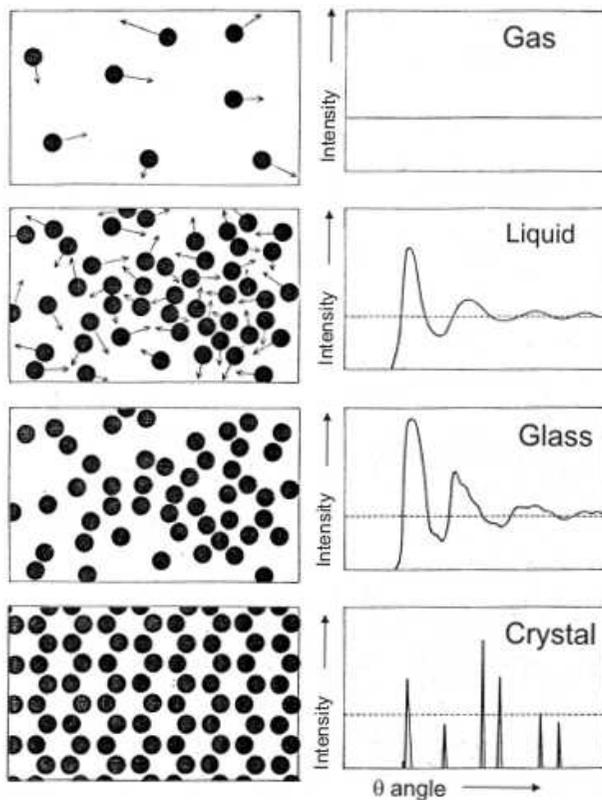
I vetri sono caratterizzati da due aspetti:

- **strutturale:** non hanno ordine a lungo raggio (*Long Range Order*, LRO)

# vetro: proprietà strutturali e dinamiche

I vetri sono caratterizzati da due aspetti:

- **strutturale:** non hanno ordine a lungo raggio (*Long Range Order, LRO*)



*diffrazione prodotta da una sostanza monoatomica in diversi stati*

## ***vetro: proprietà strutturali e dinamiche***

I vetri sono caratterizzati da due aspetti:

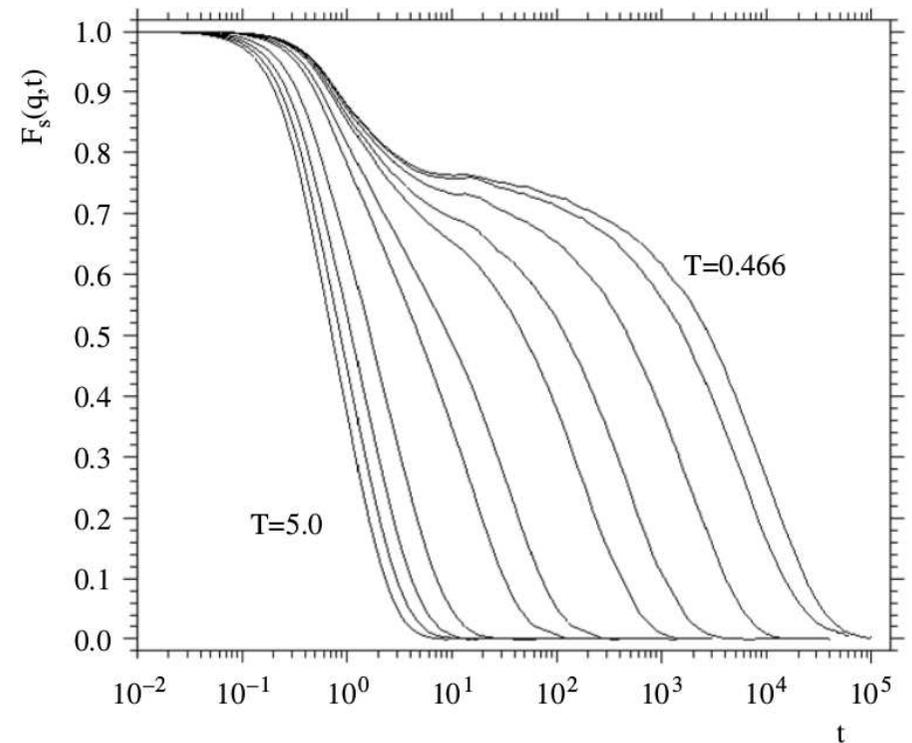
- **strutturale**: non hanno ordine a lungo raggio (*Long Range Order*, LRO)
- **dinamico**: nella trasformazione da liquido a vetro, cessa la capacità della struttura di rilassarsi (=scorrelarsi) completamente; la diffusione si arresta e la viscosità tende all'infinito

## ***vetro: proprietà strutturali e dinamiche***

I vetri sono caratterizzati da due aspetti:

- **strutturale:** non hanno ordine a lungo raggio (*Long Range Order*, LRO)
- **dinamico:** nella trasformazione da liquido a vetro, cessa la capacità della struttura di rilassarsi (=scorrelarsi) completamente; la diffusione si arresta e la viscosità tende all'infinito

*funzione di autocorrelazione temporale delle particelle in un sistema modello (il liquido di Lennard-Jones), vicino alla temperatura di transizione liquido-vetro; a bassa  $T$  i tempi di decorrelazione sono dell'ordine dei giorni*

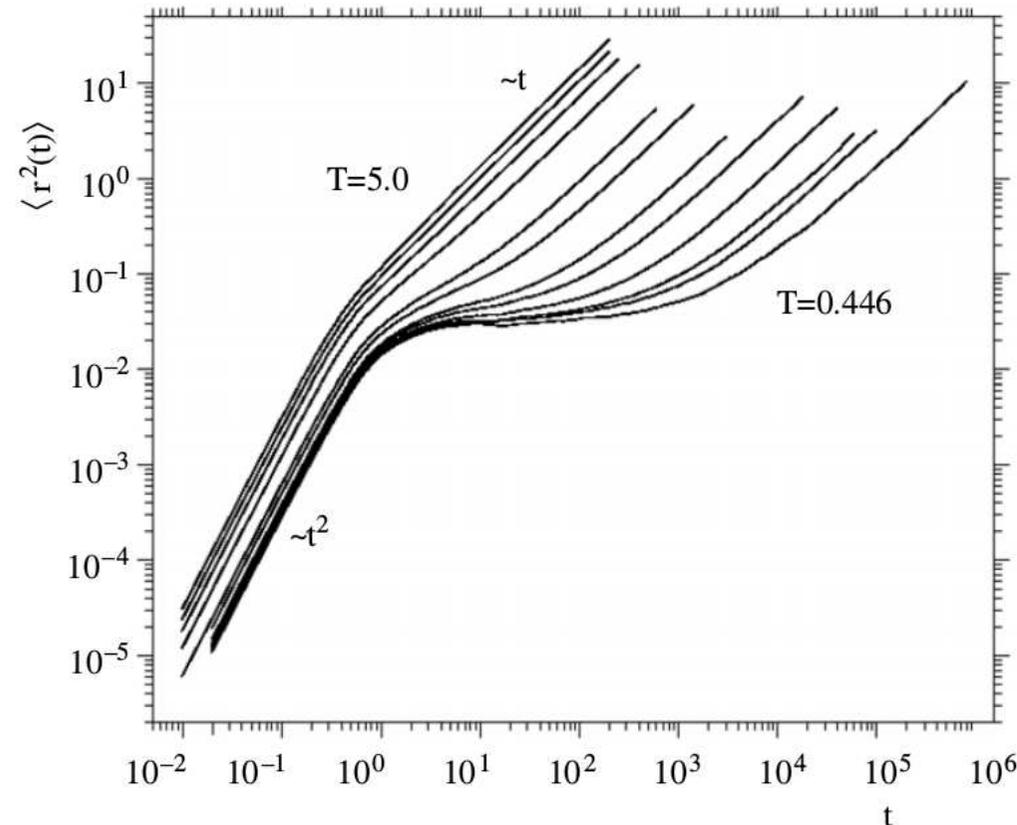


## vetro: proprietà strutturali e dinamiche

I vetri sono caratterizzati da due aspetti:

- **strutturale**: non hanno ordine a lungo raggio (*Long Range Order*, LRO)
- **dinamico**: nella trasformazione da liquido a vetro, cessa la capacità della struttura di rilassarsi (=scorrelarsi) completamente; la diffusione si arresta e la viscosità tende all'infinito

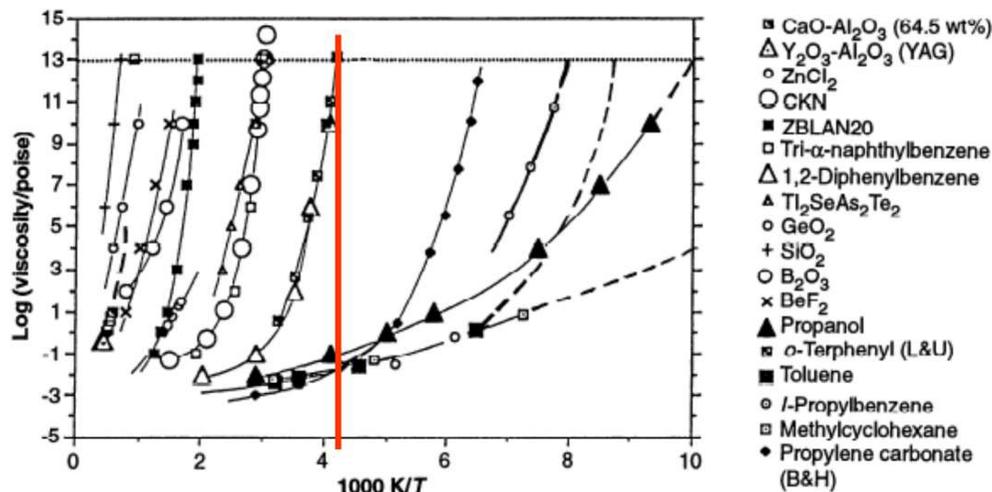
*spostamento quadratico medio delle particelle nel liquido di Lennard-Jones, vicino alla temperatura di transizione liquido-vetro*



# vetro: proprietà strutturali e dinamiche

I vetri sono caratterizzati da due aspetti:

- **strutturale**: non hanno ordine a lungo raggio (*Long Range Order*, LRO)
- **dinamico**: nella trasformazione da liquido a vetro, cessa la capacità della struttura di rilassarsi (=scorrelarsi) completamente; la diffusione si arresta e la viscosità tende all'infinito



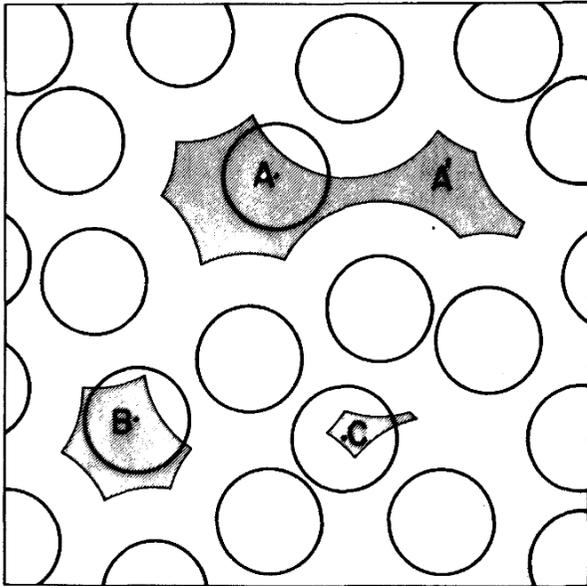
*viscosità di varie sostanze in vicinanza della transizione liquido-vetro. Per convenzione, la T di transizione è quella a cui  $\eta = 10^{13}$  Poise*

## *collegamento tra proprietà strutturali e dinamiche*

- Proprietà strutturali e dinamiche sono collegate

## collegamento tra proprietà strutturali e dinamiche

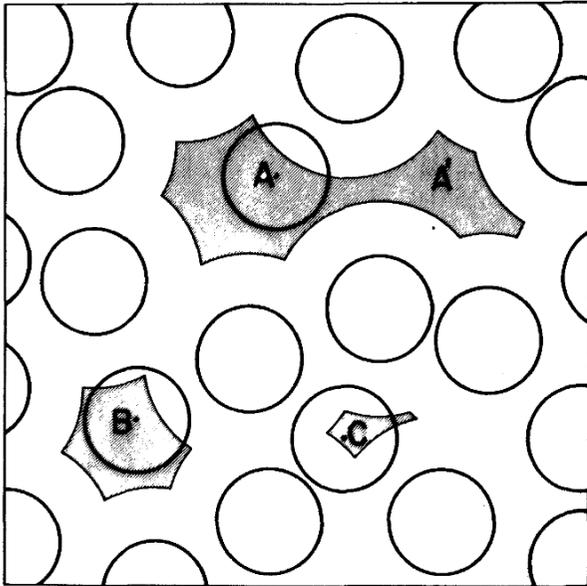
- Proprietà strutturali e dinamiche sono collegate
- Ad esempio, il rilassamento dipende dalle possibilità di fuga che l'intorno offre ad una particella in determinate condizioni termiche:



lo spazio disponibile (*free volume, area ombreggiata*) permette ad A, ma non a B o C, di diffondere

## collegamento tra proprietà strutturali e dinamiche

- Proprietà strutturali e dinamiche sono collegate
- Ad esempio, il rilassamento dipende dalle possibilità di fuga che l'intorno offre ad una particella in determinate condizioni termiche:

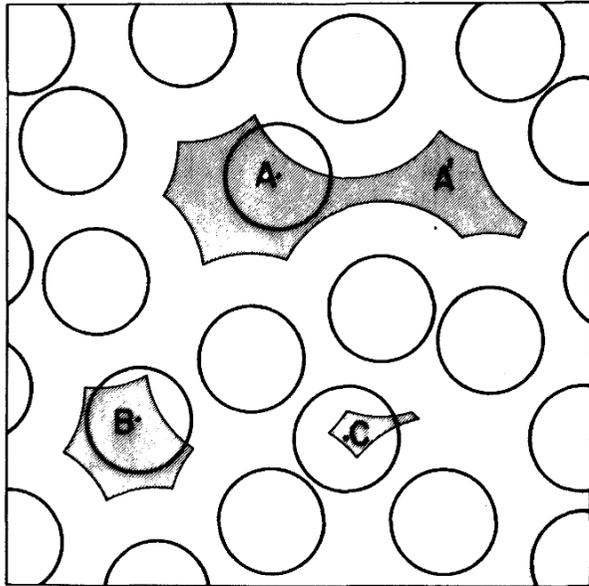


lo spazio disponibile (*free volume, area ombreggiata*) permette ad A, ma non a B o C, di diffondere

- La conoscenza della struttura è base fondamentale per comprendere anche le proprietà dinamiche

## collegamento tra proprietà strutturali e dinamiche

- Proprietà strutturali e dinamiche sono collegate
- Ad esempio, il rilassamento dipende dalle possibilità di fuga che l'intorno offre ad una particella in determinate condizioni termiche:



lo spazio disponibile (*free volume, area ombreggiata*) permette ad A, ma non a B o C, di diffondere

- La conoscenza della struttura è base fondamentale per comprendere anche le proprietà dinamiche
- Sia struttura che dinamica sono determinate dal potenziale di interazione tra le particelle

## Introduzione

---

### Descrizione della struttura dei vetri

- ❖ “struttura” in un sistema “disordinato”?
- ❖ distribuzione delle distanze atomiche:  $g(r)$
- ❖  $g(r)$ : note
- ❖  $g(r)$  in un sistema omogeneo e isotropo
- ❖ proprietà di  $g(r)$
- ❖ proprietà di  $g(r)$
- ❖ funzione di distribuzione radiale RDF
- ❖  $g(r)$  in sistemi misti
- ❖ Numeri di coordinazione in sistemi misti
- ❖ altri parametri strutturali
- ❖ Riassunto: parametri strutturali

Metodi sperimentali per la determinazione della struttura dei vetri

---

esempi

---

Altri metodi

---

Bibliografia

---

Quesiti

---

# Descrizione della struttura dei vetri

## ***“struttura” in un sistema “disordinato”?***

La struttura di **sistemi ordinati** si descrive facilmente. Ad esempio, quella di un cristallo è determinata da **pochi numeri**: i tre vettori della cella elementare e le posizioni atomiche all'interno della cella.

Come descrivere una **struttura disordinata**? Solo in modo statistico: non con numeri, ma con **distribuzioni**.

Queste distribuzioni non sono totalmente casuali, perché, in realtà, la struttura di una sostanza amorfa **non è completamente disordinata**. In che senso?

## **“struttura” in un sistema “disordinato”?**

La struttura di **sistemi ordinati** si descrive facilmente. Ad esempio, quella di un cristallo è determinata da **pochi numeri**: i tre vettori della cella elementare e le posizioni atomiche all'interno della cella.

Come descrivere una **struttura disordinata**? Solo in modo statistico: non con numeri, ma con **distribuzioni**.

Queste distribuzioni non sono totalmente casuali, perché, in realtà, la struttura di una sostanza amorfa **non è completamente disordinata**. In che senso?

- una struttura completamente disordinata è quella di un gas monoatomico rarefatto: gli atomi possono assumere qualunque posizione

## **“struttura” in un sistema “disordinato”?**

La struttura di **sistemi ordinati** si descrive facilmente. Ad esempio, quella di un cristallo è determinata da **pochi numeri**: i tre vettori della cella elementare e le posizioni atomiche all'interno della cella.

Come descrivere una **struttura disordinata**? Solo in modo statistico: non con numeri, ma con **distribuzioni**.

Queste distribuzioni non sono totalmente casuali, perché, in realtà, la struttura di una sostanza amorfa **non è completamente disordinata**. In che senso?

- una struttura completamente disordinata è quella di un gas monoatomico rarefatto: gli atomi possono assumere qualunque posizione
- in un vetro, le distanze tra gli atomi non sono arbitrarie: gli atomi più vicini tendono a mettersi a distanze di **contatto** o addirittura di **legame**

## “struttura” in un sistema “disordinato”?

La struttura di **sistemi ordinati** si descrive facilmente. Ad esempio, quella di un cristallo è determinata da **pochi numeri**: i tre vettori della cella elementare e le posizioni atomiche all'interno della cella.

Come descrivere una **struttura disordinata**? Solo in modo statistico: non con numeri, ma con **distribuzioni**.

Queste distribuzioni non sono totalmente casuali, perché, in realtà, la struttura di una sostanza amorfa **non è completamente disordinata**. In che senso?

- una struttura completamente disordinata è quella di un gas monoatomico rarefatto: gli atomi possono assumere qualunque posizione
- in un vetro, le distanze tra gli atomi non sono arbitrarie: gli atomi più vicini tendono a mettersi a distanze di **contatto** o addirittura di **legame**; lunghezze e angoli di legame relativamente rigidi (vetri covalenti) fanno sì che anche i secondi vicini abbiano posizioni preferenziali

## **“struttura” in un sistema “disordinato”?**

La struttura di **sistemi ordinati** si descrive facilmente. Ad esempio, quella di un cristallo è determinata da **pochi numeri**: i tre vettori della cella elementare e le posizioni atomiche all'interno della cella.

Come descrivere una **struttura disordinata**? Solo in modo statistico: non con numeri, ma con **distribuzioni**.

Queste distribuzioni non sono totalmente casuali, perché, in realtà, la struttura di una sostanza amorfa **non è completamente disordinata**. In che senso?

- una struttura completamente disordinata è quella di un gas monoatomico rarefatto: gli atomi possono assumere qualunque posizione
- in un vetro, le distanze tra gli atomi non sono arbitrarie: gli atomi più vicini tendono a mettersi a distanze di **contatto** o addirittura di **legame**; lunghezze e angoli di legame relativamente rigidi (vetri covalenti) fanno sì che anche i secondi vicini abbiano posizioni preferenziali

C'è un **parziale ordine a breve raggio**.

## distribuzione delle distanze atomiche: $g(r)$

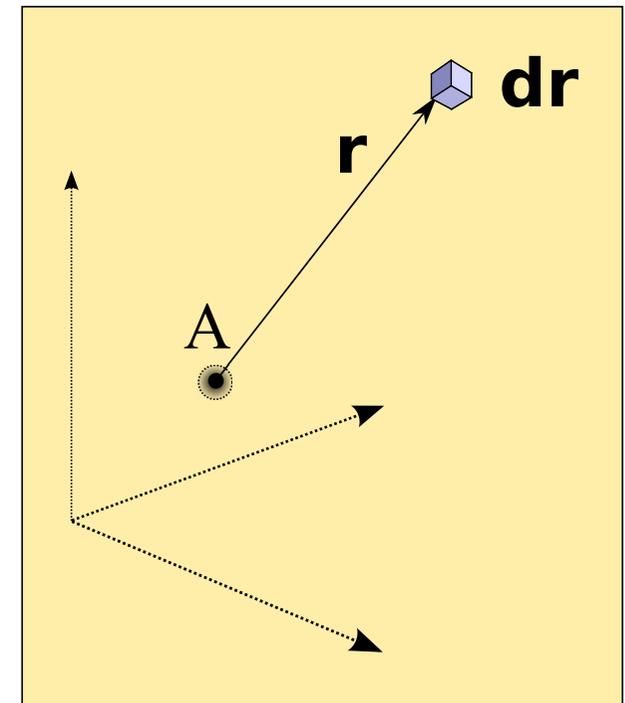
Una funzione molto importante per descrivere la struttura dei vetri è la **funzione di distribuzione a coppie** (*pair distribution function, PDF*)<sup>1</sup>,  $g(r)$ :

$$g(r) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc}}$$

con<sup>2</sup>

$\langle n(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r} =$  probabilità (condizionata) di trovare un atomo nel volume  $d\mathbf{r}$  in posizione  $\mathbf{r}$  rispetto ad un atomo dato (A)

$\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc} d\mathbf{r} =$  la stessa in un sistema non correlato, come un gas ideale



<sup>1</sup> molti danno a questa funzione il nome “funzione di distribuzione *radiale*” che è usato più propriamente per un’altra funzione -vedi avanti

<sup>2</sup> il simbolo  $\langle \rangle$  rappresenta la media termodinamica

## $g(r)$ : note

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc}}$$

- $g(\mathbf{r})$  è un rapporto che misura quanto la presenza di un atomo influenza quella di un altro atomo ad una certa distanza;

## $g(r)$ : note

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc}}$$

- $g(\mathbf{r})$  è un rapporto che misura quanto la presenza di un atomo influenza quella di un altro atomo ad una certa distanza;
  - è = 1 per nessuna influenza

## $g(r)$ : note

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc}}$$

- $g(\mathbf{r})$  è un rapporto che misura quanto la presenza di un atomo influenza quella di un altro atomo ad una certa distanza;
  - è = 1 per nessuna influenza
- Notare che  $\langle n(\mathbf{r}) \rangle$  è una *densità* di probabilità:
  - ha le dimensioni  $\frac{\text{numero di particelle}}{\text{volume}}$
  - integrata su tutto il volume  $V$  dà il numero totale<sup>3</sup> di atomi,  $N$ :

$$\int_V \langle n(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r} = N$$

---

<sup>3</sup>più precisamente,  $N - 1$ , perché un atomo è nell'origine

## $g(r)$ in un sistema omogeneo e isotropo

- se il sistema è *omogeneo*

- $g(r)$  non dipende dalla posizione dell'atomo origine

- $g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{\rho_0}$   
con

$$\rho_0 = \frac{N}{V}$$

$$N = \text{numero totale di atomi}$$

$$V = \text{volume totale}$$

## $g(\mathbf{r})$ in un sistema omogeneo e isotropo

- se il sistema è *omogeneo*

- $g(\mathbf{r})$  non dipende dalla posizione dell'atomo origine

- $g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\rho_0}$   
con

$$\rho_0 = \frac{N}{V}$$

$$N = \text{numero totale di atomi}$$

$$V = \text{volume totale}$$

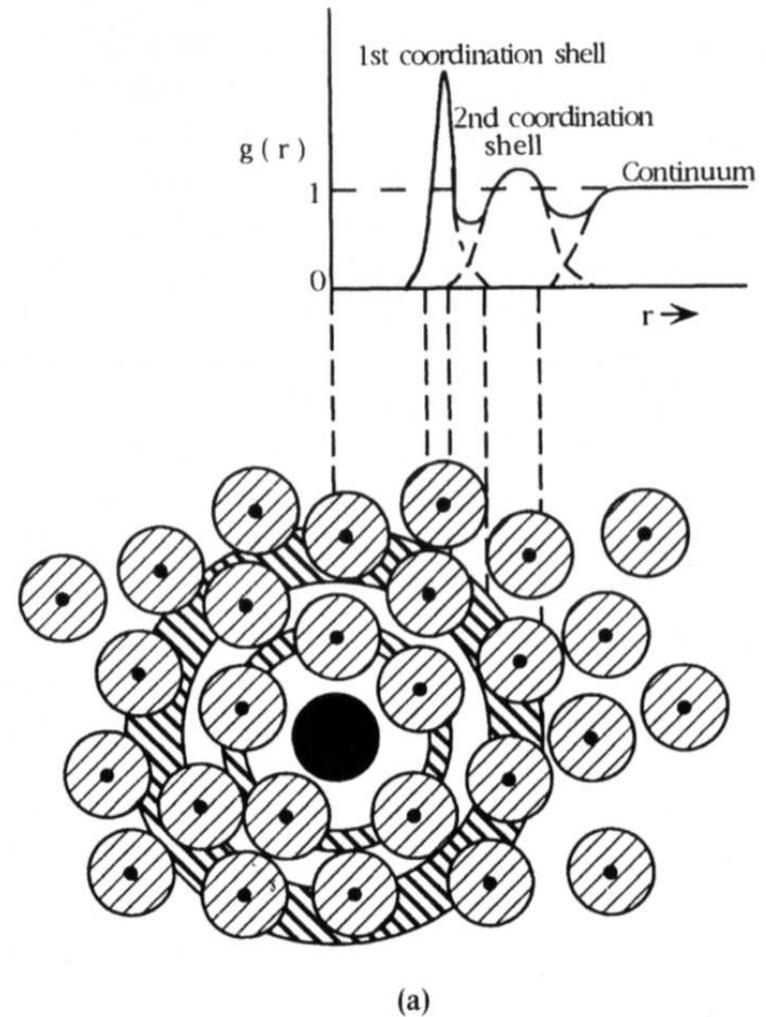
- se il sistema è *isotropo*,  $g(\mathbf{r})$  non dipende dalla *direzione* di  $\mathbf{r}$  ma solo dal suo modulo:

$$g(\mathbf{r}) \rightarrow g(r)$$

**I vetri sono sistemi omogenei e isotropi.**

## proprietà di $g(r)$

- Notare che  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$

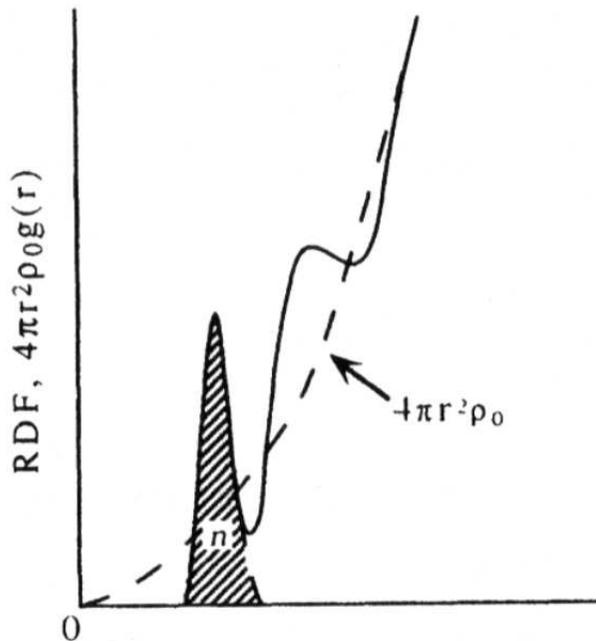


## proprietà di $g(r)$

- L'integrale di  $\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \rho_0 g(\mathbf{r})$  in una porzione di spazio dà il numero di atomi contenuto nella porzione
- In particolare, l'integrale

$$\int_0^R \rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$$

dà il numero di atomi in una sfera di raggio  $R$



ad esempio,  
l'integrale del primo picco dà il numero  
degli atomi nella prima sfera di coordinazione

## *funzione di distribuzione radiale RDF*

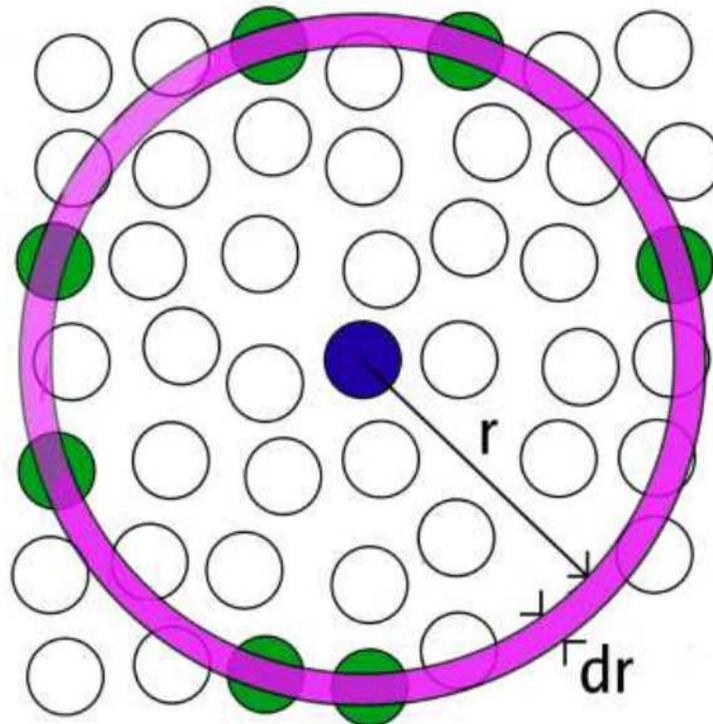
$$\text{n. di atomi in sfera di raggio } R = \int_0^R \rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$$

- la quantità  $\rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$  rappresenta il numero di atomi in una crosta sferica di raggio  $r$  e di spessore  $dr$  (di volume  $dV = 4\pi r^2 dr$ )

## funzione di distribuzione radiale RDF

$$\text{n. di atomi in sfera di raggio } R = \int_0^R \rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$$

- la quantità  $\rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$  rappresenta il numero di atomi in una crosta sferica di raggio  $r$  e di spessore  $dr$  (di volume  $dV = 4\pi r^2 dr$ )



## funzione di distribuzione radiale RDF

$$\text{n. di atomi in sfera di raggio } R = \int_0^R \rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$$

- la quantità  $\rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$  rappresenta il numero di atomi in una crosta sferica di raggio  $r$  e di spessore  $dr$  (di volume  $dV = 4\pi r^2 dr$ )
- la funzione

$$\rho_0 4\pi r^2 g(r)$$

prende il nome di “**funzione di distribuzione radiale**” (*radial distribution function*, RDF) ed è spesso riportata al posto di  $g(r)$ . È misurata in  $\text{atomi}/\text{distanza}$  ed il suo limite per  $r \rightarrow \infty$  è ovviamente la parabola  $\rho_0 4\pi r^2$ :

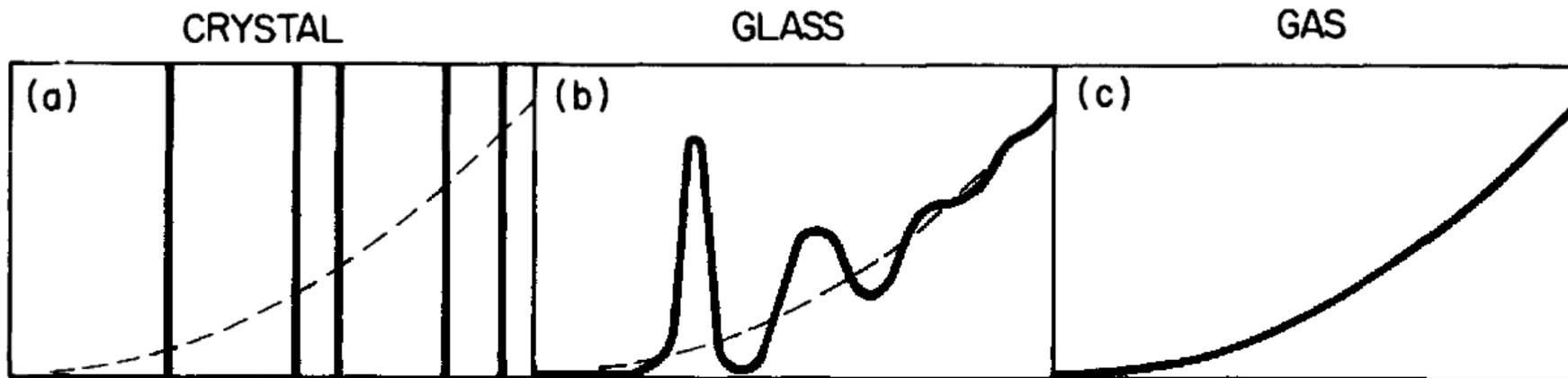
## funzione di distribuzione radiale RDF

$$\text{n. di atomi in sfera di raggio } R = \int_0^R \rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$$

- la quantità  $\rho_0 4\pi r^2 g(r) dr$  rappresenta il numero di atomi in una crosta sferica di raggio  $r$  e di spessore  $dr$  (di volume  $dV = 4\pi r^2 dr$ )
- la funzione

$$\rho_0 4\pi r^2 g(r)$$

prende il nome di “**funzione di distribuzione radiale**” (*radial distribution function*, RDF) ed è spesso riportata al posto di  $g(r)$ . È misurata in  $\text{atomi}/\text{distanza}$  ed il suo limite per  $r \rightarrow \infty$  è ovviamente la parabola  $\rho_0 4\pi r^2$ :



## $g(r)$ in sistemi misti

In un sistema a più componenti, A e B, si hanno funzioni di distribuzione miste:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle n_{AB}(r) \rangle}{\langle n_{AB}(r) \rangle_{nonc}} = \frac{\langle n_{AB}(r) \rangle}{\rho_B}$$

$\langle n_{AB}(r) \rangle dr$  = probabilità di trovare un atomo di tipo B nel volume  $dr$   
a distanza  $r$  da un atomo dato di tipo A

$\langle n_{AB}(r) \rangle_{nonc} dr$  = la stessa in un sistema non correlato

Notare che<sup>4</sup>

$$g_{AB}(r) = g_{BA}(r)$$

---

<sup>4</sup>infatti, il numero dei contatti A-B e B-A di lunghezza tra  $r$  e  $r + dr$  deve essere lo stesso:  
 $\rho_A \langle n_{AB}(r) \rangle dr = \rho_B \langle n_{BA}(r) \rangle dr$ .

## ***Numeri di coordinazione in sistemi misti***

In sistemi misti i numeri di coordinazione di B rispetto ad A e di A rispetto a B sono proporzionali alle rispettive densità. Ad esempio, il numero di atomi B la cui distanza da A è minore di  $R$  è

$$N_B = \int_0^R \rho_B 4\pi r^2 g_{AB}(r) dr$$

e analogamente

$$N_A = \int_0^R \rho_A 4\pi r^2 g_{BA}(r) dr$$

Tenendo conto che  $g_{BA} = g_{AB}$  si verifica che

$$\frac{N_A}{\rho_A} = \frac{N_B}{\rho_B}$$

## *altri parametri strutturali*

Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

## *altri parametri strutturali*

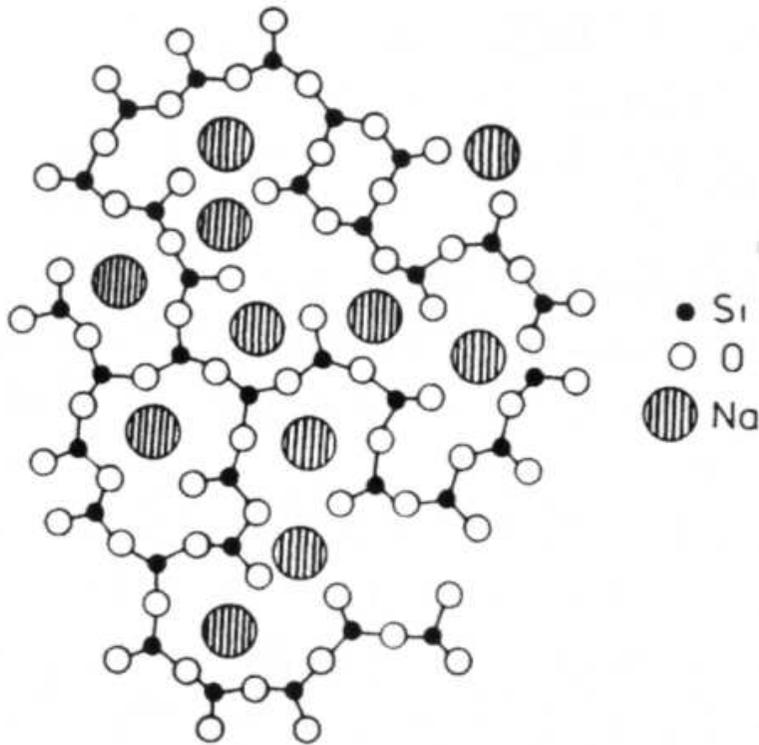
Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

- **connettività** degli atomi (esempio: atomi di ossigeno “a ponte” o “aperti”; atomi o ioni “isolati”)

## *altri parametri strutturali*

Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

- **connettività** degli atomi (esempio: atomi di ossigeno “a ponte” o “aperti”; atomi o ioni “isolati”)



## *altri parametri strutturali*

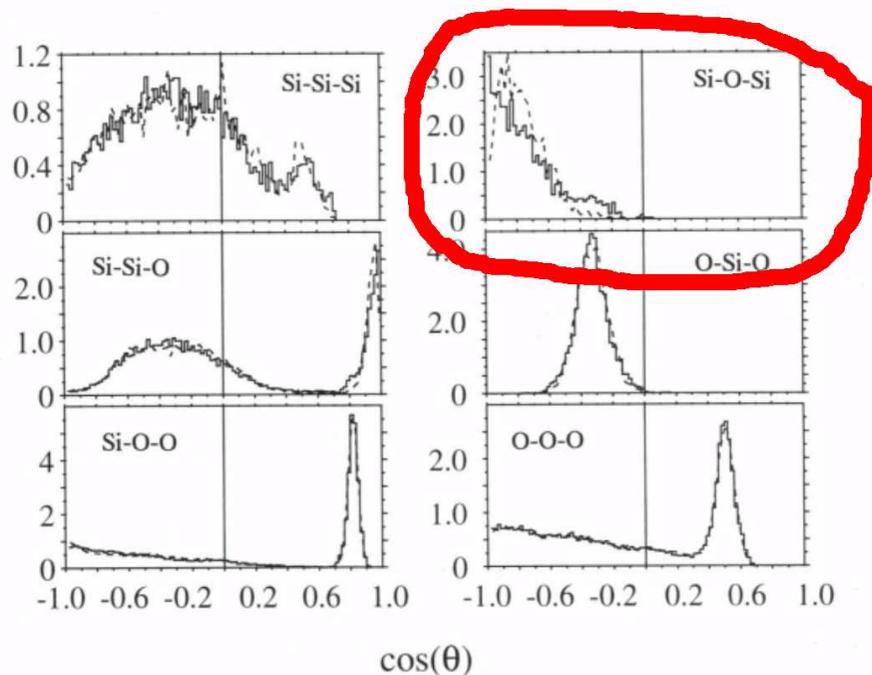
Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

- **connettività** degli atomi (esempio: atomi di ossigeno “a ponte” o “aperti”; atomi o ioni “isolati”)
- distribuzione degli **angoli di legame**

## altri parametri strutturali

Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

- **connettività** degli atomi (esempio: atomi di ossigeno “a ponte” o “aperti”; atomi o ioni “isolati”)
- distribuzione degli **angoli di legame**



**Figure 5.** Bond angle distributions for glassy silica calculated from the starting model (dashed line) and the RMC refined model (full line)<sup>21</sup> (arbitrary units).

## *altri parametri strutturali*

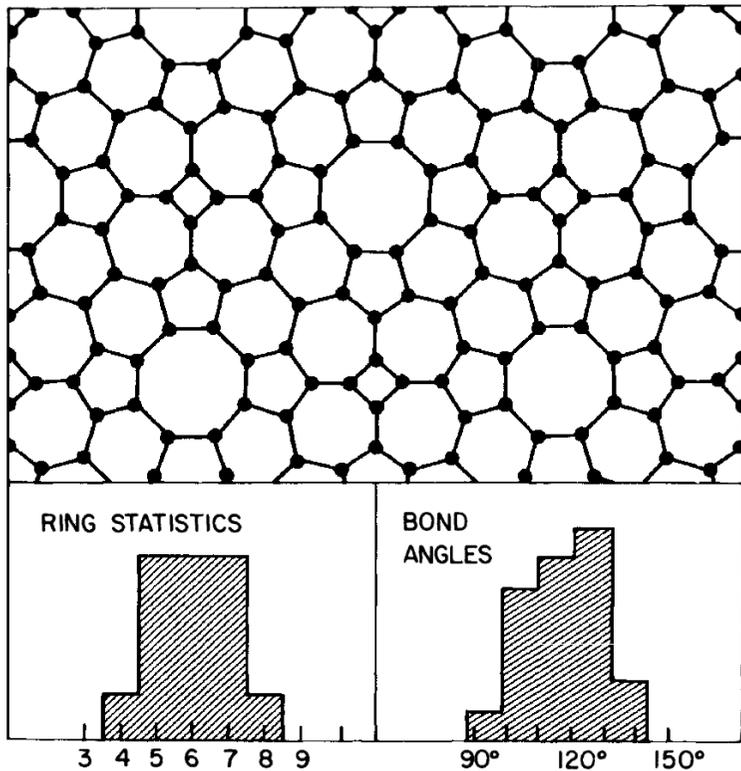
Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

- **connettività** degli atomi (esempio: atomi di ossigeno “a ponte” o “aperti”; atomi o ioni “isolati”)
- distribuzione degli **angoli di legame**
- ordine a medio raggio (ad es. presenza di **anelli** a  $n$  elementi)

## altri parametri strutturali

Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

- **connettività** degli atomi (esempio: atomi di ossigeno “a ponte” o “aperti”; atomi o ioni “isolati”)
- distribuzione degli **angoli di legame**
- ordine a medio raggio (ad es. presenza di **anelli** a  $n$  elementi)



## *altri parametri strutturali*

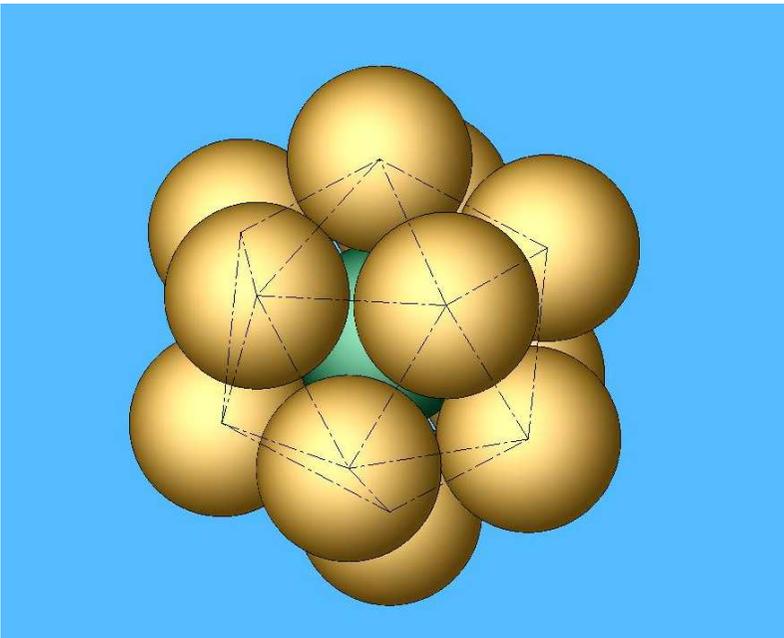
Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

- **connettività** degli atomi (esempio: atomi di ossigeno “a ponte” o “aperti”; atomi o ioni “isolati”)
- distribuzione degli **angoli di legame**
- ordine a medio raggio (ad es. presenza di **anelli** a  $n$  elementi)
- dimensioni e forma dell’intorno degli atomi (**geometria di coordinazione**, poliedri di Voronoi)

## *altri parametri strutturali*

Oltre a  $g(r)$  e al **numero di coordinazione** relativo a ciascuna specie (che da esso si ricava, vedi sopra), la struttura di un vetro è caratterizzata da altri parametri - che si possono ricavare da una simulazione e (in linea di principio) da esperimenti. Tra questi:

- **connettività** degli atomi (esempio: atomi di ossigeno “a ponte” o “aperti”; atomi o ioni “isolati”)
- distribuzione degli **angoli di legame**
- ordine a medio raggio (ad es. presenza di **anelli** a  $n$  elementi)
- dimensioni e forma dell’intorno degli atomi (**geometria di coordinazione**, poliedri di Voronoi)



fig/sphere\_assy\_triangular\_orthobicupola.eps

## ***Riassunto: parametri strutturali***

- La grandezza principale per descrivere la struttura di sistemi disordinati come i vetri è la funzione di distribuzione a coppie  $g(r)$
- il motivo principale è che  $g(r)$  è misurabile (vedi avanti)
- da  $g(r)$  si ottengono i numeri di coordinazione
- altri parametri strutturali, calcolabili ma spesso non misurabili:
  - angoli di legame
  - anelli
  - connettività
  - geometria dell'intorno atomico

Introduzione

---

Descrizione della struttura  
dei vetri

---

Metodi sperimentali per la  
determinazione della  
struttura dei vetri

- ❖ scattering e diffrazione
- ❖ ripasso: onde
- ❖ ripasso: interferenza
- ❖ scattering: geometria (1)
- ❖ scattering: geometria (2)
- ❖ relazione tra  $\lambda$ ,  $\theta$  e distanze atomiche
- ❖ relazione tra  $\lambda$ ,  $\theta$  e distanze atomiche
- ❖ Riassunto: geometria di scattering
- ❖ scattering: formula generale
- ❖ scattering di raggi X (XRS)
- ❖ XRS di un sistema di atomi uguali
- ❖ fattore di forma atomico
- ❖ fattore di struttura
- ❖ Riassunto: scattering in un mezzo poliatomico isotropo
- ❖ scattering di neutroni
- ❖ scattering di neutroni
- ❖ scattering di elettroni
- ❖ scattering: confronto tra tecniche

# Metodi sperimentali per la determinazione della struttura dei vetri

## ***scattering e diffrazione***

- La maggior parte dei metodi sono basati sullo *scattering* (diffusione) di onde/particelle, interpretato con la teoria della *diffrazione*:

## *scattering e diffrazione*

- La maggior parte dei metodi sono basati sullo *scattering* (diffusione) di onde/particelle, interpretato con la teoria della *diffrazione*:
  - Raggi diffusi da punti diversi del campione danno origine a *interferenza*

## *scattering e diffrazione*

- La maggior parte dei metodi sono basati sullo *scattering* (diffusione) di onde/particelle, interpretato con la teoria della *diffrazione*:
  - Raggi diffusi da punti diversi del campione danno origine a *interferenza*
  - L'interferenza dipende dalla differenza di fase tra i due punti

## ripasso: onde

[vedi ad esempio: [Alonso and Finn](#), par 22.1]

Equazione di un'onda piana che viaggia nella direzione di  $\mathbf{k}$ :

$$A = A_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

o in forma più generale

$$A = A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

dove

$$\mathbf{k} = \text{vettore d'onda}$$

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

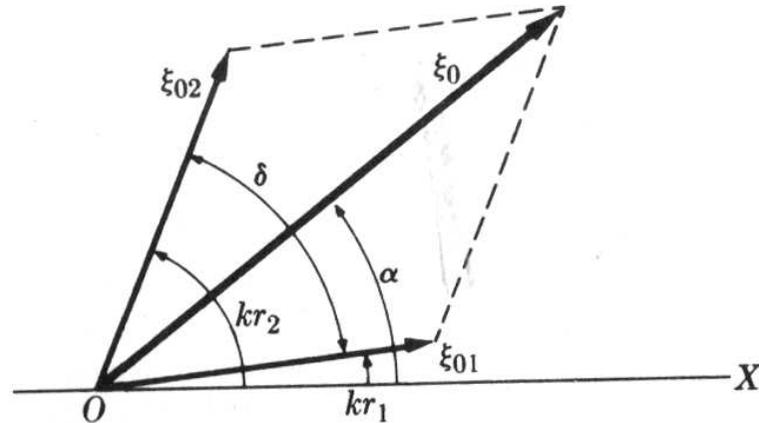
$$\frac{\omega}{|\mathbf{k}|} = \text{velocità}$$

Energia e momento di un'onda elettromagnetica sono legati tra loro e sono dati da

$$E = \hbar\omega$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

## ripasso: interferenza



**Interferenza** di due onde di uguale ampiezza  $A_0$  e frequenza  $\omega$ , ma diversa fase spaziale  $r_1, r_2$  è data dalla *regola dei vettori rotanti*: se la differenza di fase delle due onde è

$$\delta = \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

l'ampiezza dell'onda risultante è

$$\xi_0 = A_0 \sqrt{2(1 + \cos\delta)}$$

che ha valore massimo (interferenza costruttiva) per  $\cos \delta = +1$ , cioè

$$\delta = 2n\pi$$

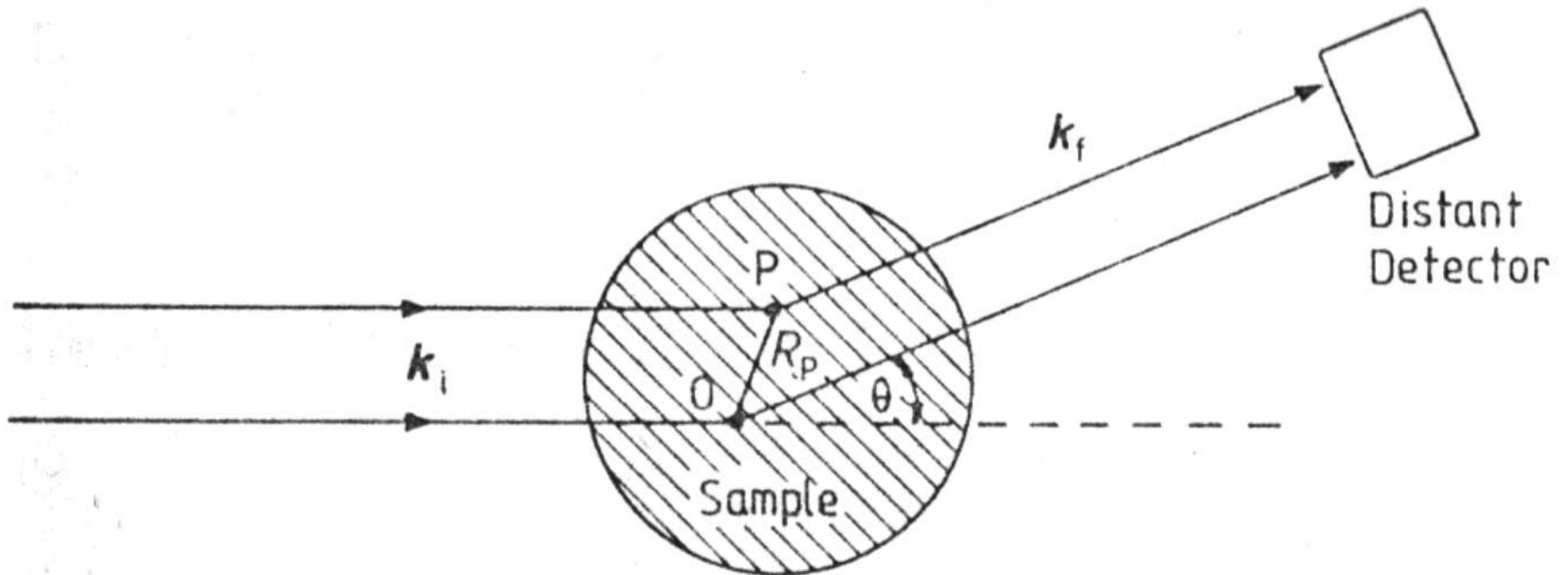
## scattering: geometria (1)

$\hbar k_i, \hbar k_f$  = momenti delle onde incidente e finale

$$Q \equiv k_i - k_f$$

Differenza di fase tra radiazione diffusa da O e da P:

$$k_i \cdot R_P - k_f \cdot R_P = Q \cdot R_P$$



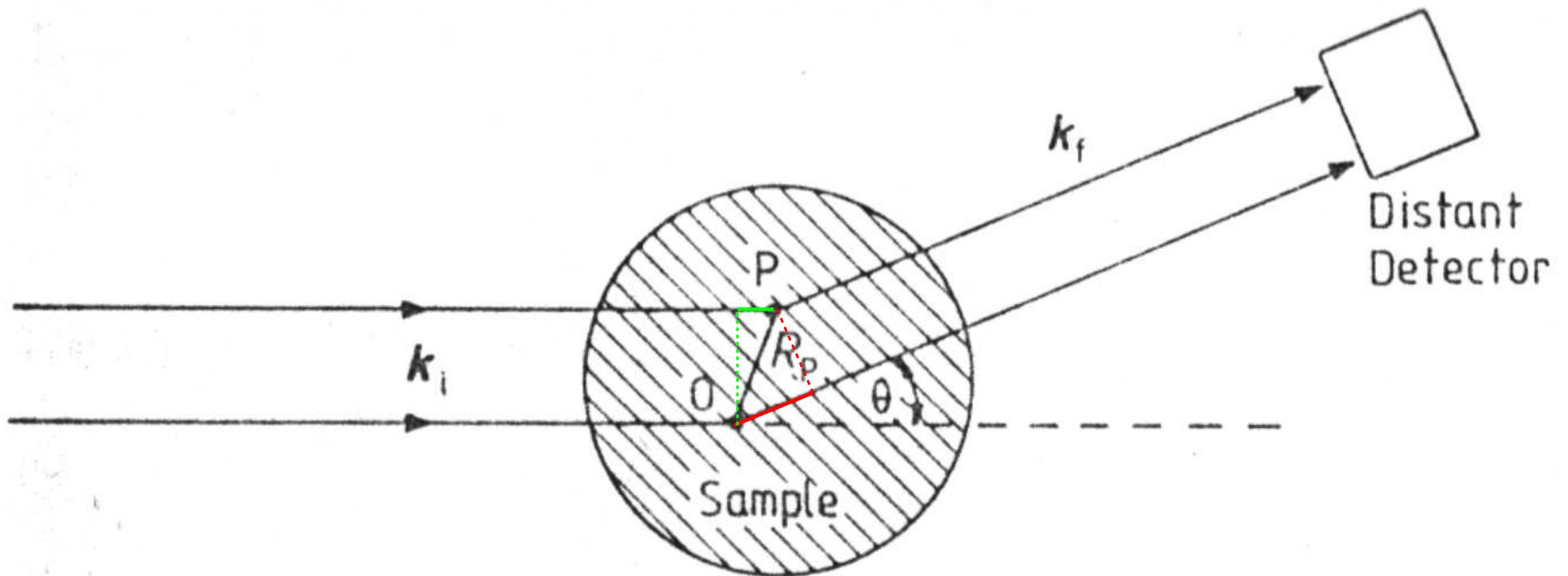
## scattering: geometria (1)

$\hbar k_i, \hbar k_f$  = momenti delle onde incidente e finale

$$Q \equiv k_i - k_f$$

Differenza di fase tra radiazione diffusa da O e da P:

$$k_i \cdot R_P - k_f \cdot R_P = Q \cdot R_P$$



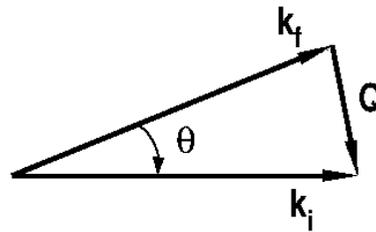
## scattering: geometria (2)

Se lo scattering è *elastico*, vi è conservazione dell'energia cinetica e del modulo del momento della radiazione incidente:

$$|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k$$

Per un dato  $k$  il modulo di  $Q$  dipende solo dall'angolo di scattering:

$$|Q| = Q = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$



oppure, in funzione di  $\lambda$  (ricordando che  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ):

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

## ***relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche***

Per avere interferenza costruttiva tra O e P, la differenza di fase deve essere un numero intero di cicli:

$$Q \cdot R_P = 2n\pi$$

## **relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche**

Per avere interferenza costruttiva tra O e P, la differenza di fase deve essere un numero intero di cicli:

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_P = 2n\pi$$

Sostituendo a  $\mathbf{Q}$  il suo modulo per la sua direzione

$$\mathbf{Q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{u}_Q$$

(dove  $\mathbf{u}_Q$  è un vettore unitario nella direzione di  $\mathbf{Q}$ )

## **relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche**

Per avere interferenza costruttiva tra O e P, la differenza di fase deve essere un numero intero di cicli:

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_P = 2n\pi$$

Sostituendo a  $\mathbf{Q}$  il suo modulo per la sua direzione

$$\mathbf{Q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{u}_Q$$

(dove  $\mathbf{u}_Q$  è un vettore unitario nella direzione di  $\mathbf{Q}$ ) la condizione di interferenza costruttiva diventa

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{u}_Q \cdot \mathbf{R}_P = 2n\pi$$

## relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche

Per avere interferenza costruttiva tra O e P, la differenza di fase deve essere un numero intero di cicli:

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_P = 2n\pi$$

Sostituendo a  $\mathbf{Q}$  il suo modulo per la sua direzione

$$\mathbf{Q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{u}_Q$$

(dove  $\mathbf{u}_Q$  è un vettore unitario nella direzione di  $\mathbf{Q}$ ) la condizione di interferenza costruttiva diventa

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{u}_Q \cdot \mathbf{R}_P = 2n\pi$$

$$\mathbf{u}_Q \cdot \mathbf{R}_P = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

## relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche

Per avere interferenza costruttiva tra O e P, la differenza di fase deve essere un numero intero di cicli:

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_P = 2n\pi$$

Sostituendo a  $\mathbf{Q}$  il suo modulo per la sua direzione

$$\mathbf{Q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{u}_Q$$

(dove  $\mathbf{u}_Q$  è un vettore unitario nella direzione di  $\mathbf{Q}$ ) la condizione di interferenza costruttiva diventa

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{u}_Q \cdot \mathbf{R}_P = 2n\pi$$

$$\mathbf{u}_Q \cdot \mathbf{R}_P = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

L'interferenza positiva con O è data da punti la cui distanza da O, proiettata nella direzione di Q, è uguale a  $\frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$

## relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche

$$u_Q \cdot R_P = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

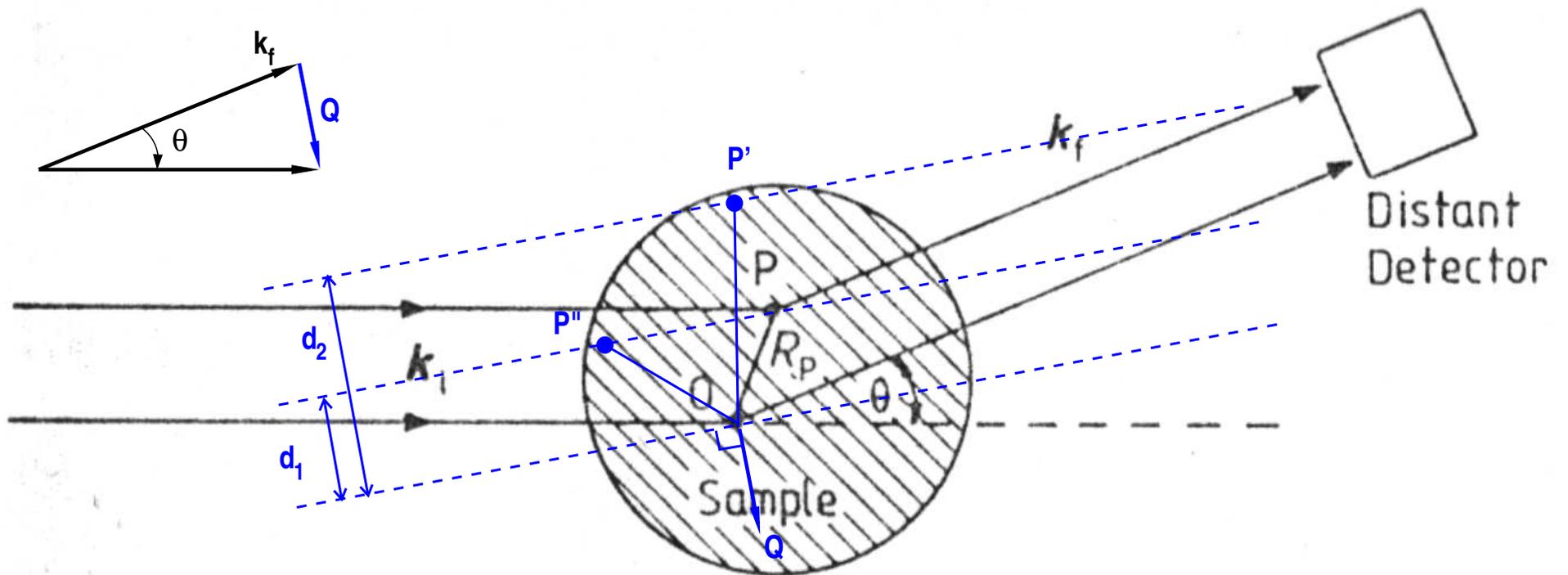
L'interferenza positiva con  $O$  è data da punti la cui distanza da  $O$ , proiettata nella direzione di  $Q$ , è uguale a  $\frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$

## relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche

$$u_Q \cdot R_P = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

L'interferenza positiva con  $O$  è data da punti la cui distanza da  $O$ , proiettata nella direzione di  $Q$ , è uguale a  $\frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$

Ovvero: da punti  $(P, P', P'')$ , che si trovano su un fascio di piani  $\perp Q$  e distanti  $d_n = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$  da  $O$



## relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche

$$u_Q \cdot R_P = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

L'interferenza positiva con  $O$  è data da punti la cui distanza da  $O$ , proiettata nella direzione di  $Q$ , è uguale a  $\frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$

- Notiamo che quest'equazione è la nota *legge di Bragg*<sup>5</sup>

$$2d \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = n\lambda$$

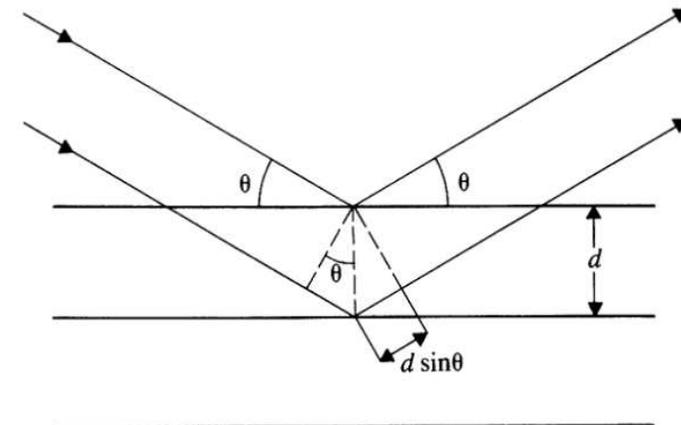


Fig. 3.1 Illustration of the Bragg scattering law  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

<sup>5</sup>in questa figura  $\frac{\theta}{2} \rightarrow \theta$ ; notare inoltre che l'interferenza positiva con il punto del piano inferiore è data da *qualunque* punto sul piano superiore, non solo quello situato sulla sua perpendicolare

## relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche

$$u_Q \cdot R_P = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

L'interferenza positiva con  $O$  è data da punti la cui distanza da  $O$ , proiettata nella direzione di  $Q$ , è uguale a  $\frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$

- Le più piccole distanze rilevabili (risoluzione) sono dell'ordine della distanza tra i piani

$$d_1 = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

- Se  $R_P$  è più o meno nella direzione di  $Q$ , cioè  $u_Q \cdot R_P \sim |R_P|$ , e l'angolo di diffusione non è troppo piccolo, cioè  $\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sim 1$ , si ha

$$|R_P| \sim \lambda$$

da cui si vede che **la  $\lambda$  impiegata deve essere dell'ordine di  $|R_P|$** , la distanza tra i due centri (dell'ordine degli Å -come i raggi X- per sistemi atomici)

## relazione tra $\lambda$ , $\theta$ e distanze atomiche

$$u_Q \cdot R_P = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

L'interferenza positiva con  $O$  è data da punti la cui distanza da  $O$ , proiettata nella direzione di  $Q$ , è uguale a  $\frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$

- Inoltre notiamo che a parità di  $\lambda$  l'angolo  $\theta$  del primo picco e la distanza  $|R_P|$  tra i due centri sono inversamente proporzionali:

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sim \frac{\lambda}{2|R_P|}$$

cioè, l'interferenza tra centri a distanze molto maggiori di  $\lambda$  si vede ad angoli piccoli (cfr. Small Angle X-ray Scattering -SAXS- per vedere particelle dell'ordine del nm)

## Riassunto: geometria di scattering

La condizione generale di interferenza costruttiva tra due punti distanti  $R_P$  è

$$u_Q \cdot R_P = \frac{n\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

con  $u_Q$  vettore unitario di scattering e  $\theta$  angolo totale di scattering

- riconducibile all'equazione di Bragg per i cristalli
- le minime distanze rilevabili sono dell'ordine di grandezza di  $\lambda$
- a parità di  $\lambda$ , distanze più grandi si vedono ad angoli più piccoli

## ***scattering: formula generale***

Se abbiamo un insieme di punti di scattering  $P$ , l'ampiezza dell'onda risultante è data dalla somma delle ampiezze diffuse, e l'intensità risultante è il quadrato di questa ampiezza:

$$I(\mathbf{Q}) = A \left| \sum_P f_P(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_P) \right|^2$$

dove

$$f_P(\mathbf{Q}) = \text{ampiezza di scattering del singolo punto}$$

(e  $A$  è una costante di proporzionalità).

Essa dipende da

- tipo di onda incidente
- tipo di centro di diffusione
- direzione della diffusione

## scattering di raggi X (XRS)

- I raggi X sono diffusi dagli elettroni presenti intorno ai nuclei degli atomi.
- Con buona approssimazione, in un campione poliatomico (costituito da atomi pesanti) la densità elettronica è concentrata intorno agli atomi.
- L'intensità diffusa da un atomo espressa in funzione di quella diffusa da un singolo elettrone è

$$I_{eu}(\mathbf{Q}) = \left| \int n_e(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

con

$$n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \text{frazione di elettrone nel volume } d\mathbf{r}$$

## ***scattering di raggi X (XRS)***

- I raggi X sono diffusi dagli elettroni presenti intorno ai nuclei degli atomi.
- Con buona approssimazione, in un campione poliatomico (costituito da atomi pesanti) la densità elettronica è concentrata intorno agli atomi.
- L'intensità diffusa da un atomo espressa in funzione di quella diffusa da un singolo elettrone è

$$I_{eu}(\mathbf{Q}) = \left| \int n_e(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

con

$$n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \text{frazione di elettrone nel volume } d\mathbf{r}$$

## scattering di raggi X (XRS)

- I raggi X sono diffusi dagli elettroni presenti intorno ai nuclei degli atomi.
- Con buona approssimazione, in un campione poliatomico (costituito da atomi pesanti) la densità elettronica è concentrata intorno agli atomi.
- L'intensità diffusa da un atomo espressa in funzione di quella diffusa da un singolo elettrone è

$$I_{eu}(\mathbf{Q}) = \left| \int n_e(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

con

$$n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \text{frazione di elettrone nel volume } d\mathbf{r}$$

## XRS di un sistema di atomi uguali

In un sistema di  $N$  atomi si sommano i contributi di ciascun atomo  $i$ . Definendo le variabili:

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_i &= \text{posizione dell'atomo } i \text{ (origine)} \\ \mathbf{r}' &= \text{distanza } \textit{all'interno} \text{ dell'atomo}\end{aligned}$$

si dimostra che (se gli atomi sono tutti uguali) l'intensità si può scrivere

$$I_{eu}(\mathbf{Q}) = \left| \sum_{i=1}^N \exp(i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \right|^2 \cdot |f_a(\mathbf{Q})|^2$$

con

$$f_a(\mathbf{Q}) \equiv \int_{atom} n_e(\mathbf{r}') \exp(i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

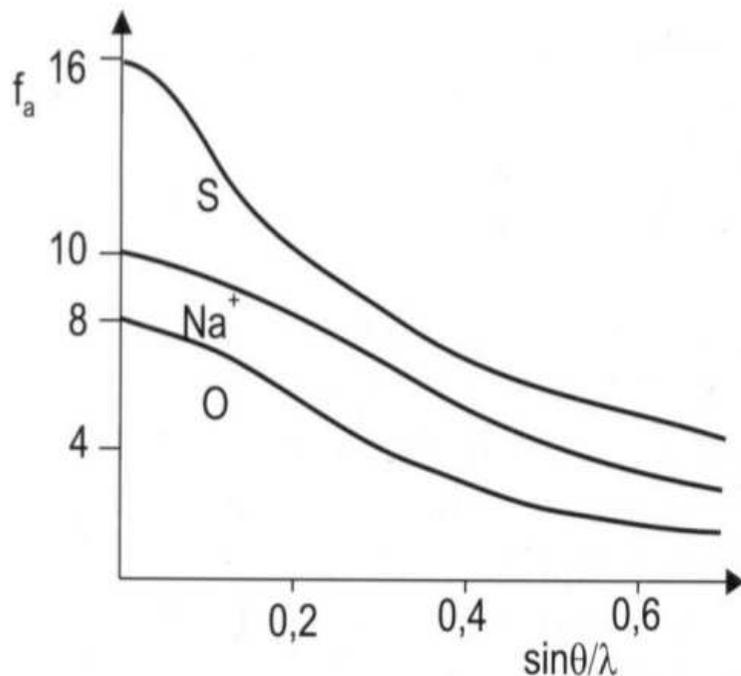
scattering di un singolo atomo.

**N.B.:**  $I_{eu}(\mathbf{Q})$  è partizionata in due fattori, uno dipendente dagli **atomi** e uno dalla loro **posizione**

## fattore di forma atomico

Il fattore dipendente dagli atomi (*fattore di forma atomico*) è noto e tabulato per ogni atomo e per ogni tipo di onda incidente.

Nel caso dei raggi X la densità elettronica dell'atomo ha praticamente simmetria sferica e quindi il fattore di forma dipende solo dall'angolo di scattering e non dall'orientamento dell'atomo rispetto ai raggi incidente e diffuso:  $f_a(Q) \rightarrow f_a(Q) = f_a\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$



$f_a$  è maggiore per atomi pesanti (più elettroni); atomo di idrogeno  $^1\text{H}$  ha scattering trascurabile.

## fattore di struttura

Il fattore dipendente dalle posizioni degli atomi viene detto *fattore di struttura*  $S(\mathbf{Q})$

$$NS(\mathbf{Q}) \equiv \left| \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \right|^2$$

Esso dipende dalla distribuzione delle *distanze* interatomiche ( $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ ).

Ci si aspetta perciò che sia legato a  $g(r)$ . In effetti, si dimostra che la sua media termodinamica è

$$\langle S(\mathbf{Q}) \rangle = 1 + \rho_0 \int_0^\infty (g(r) - 1) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dr$$

In un mezzo *isotropo*, come i liquidi e i vetri,  $g(\mathbf{r}) \rightarrow g(r)$  e  $S(\mathbf{Q}) \rightarrow S(Q)$ . Omettendo le  $\langle \rangle$ :

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 dr$$

Quest'ultima formula mostra che  $S(Q)$  è direttamente legata alla trasformata di Fourier di  $g(r)$ , ovvero della RDF  $\rho_0 4\pi r^2 g(r)$

## Riassunto: scattering in un mezzo poliatomico isotropo

- In un sistema isotropo costituito da  $N$  atomi uguali l'intensità totale di scattering è data da

$$I_{eu}(Q) = N \cdot |f_a(Q)|^2 S(Q)$$

- il *fattore di forma atomico*  $f_a(Q)$  è noto per ogni elemento e per ogni tipo di onda incidente
- l'informazione strutturale è contenuta nel *fattore di struttura*

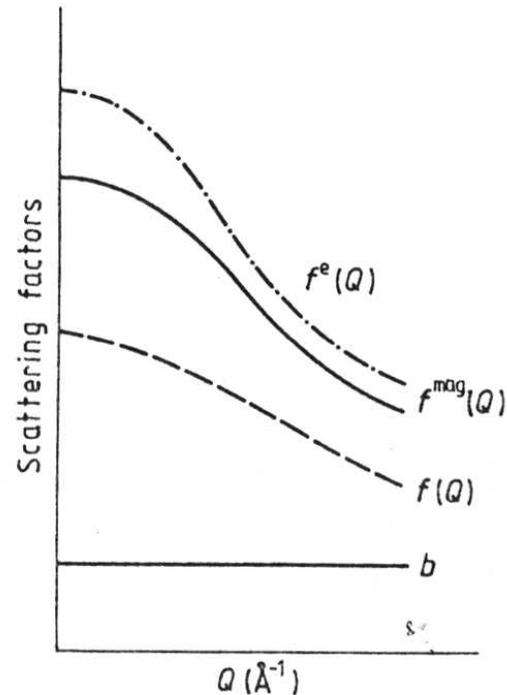
$$S(Q) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \exp(i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \right|^2$$

- da  $S(Q)$  si ricava  $g(r)$  come trasformata di Fourier; le due funzioni contengono la stessa informazione

## scattering di neutroni

Neutroni prodotti da un reattore nucleare (selezionati) hanno lunghezze d'onda dell'ordine delle distanze interatomiche ( $0.1 \div 1\text{\AA}$ ). Essi sono diffusi dai *nuclei* del campione.

- il fattore di forma atomico è isotropo:  $f_n(Q) = b$



**Figure 3.2** Single-centre scattering factors for: electrons by atoms ( $f^e$ ), neutrons by magnetic ions ( $f^{\text{mag}}$ ), x-rays by atoms ( $f$ ), and neutrons by nuclei ( $b$ ) (from Waseda 1980).

## *scattering di neutroni*

- il fattore di forma dipende poco dal tipo di nucleo → si vedono ugualmente atomi pesanti e leggeri (differenza da XRD)
- spesso c'è trasferimento di momento e di energia: scattering *inelastico*

$$S(Q) \rightarrow S(Q, \omega)$$

dove

$$\hbar\omega = \text{energia ceduta al sistema}$$

- dallo scattering inelastico si può ottenere la *densità di stati vibrazionali* ( $\omega$ ) del sistema, ed anche informazioni sul rilassamento temporale della struttura (importante nei vetri)

## *scattering di elettroni*

Elettroni generati da un microscopio elettronico hanno  $\lambda_{min} = 0.05\text{\AA}$ .

Sono diffusi dal campo elettrostatico schermato degli atomi (elettroni+nuclei) del campione

- c'è legame con fattore di forma atomico per i raggi X (dovuto alla densità elettronica):

$$f_e(Q) \propto \frac{Z - f_a(Q)}{Q^2}$$

- il fattore di forma è alto (interazioni Coulombiane sono forti):  $f_e(Q) > f_a(Q)$
- gli elettroni penetrano poco nel campione: ES si esegue su pellicole sottili

## scattering: confronto tra tecniche

tecnica	vantaggi	svantaggi
raggi X	<ul style="list-style-type: none"><li>● apparato relativamente semplice</li><li>● polveri o campioni normali</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● no fattori struttura parziali <math>S_{AB}(Q)</math></li><li>● <math>f_a</math> decresce molto con <math>Q</math></li></ul>
neutroni	<ul style="list-style-type: none"><li>● <math>f(Q) = b</math> fisso</li><li>● <math>S_{AB}(Q) \rightarrow g_{AB}(r)</math>, anche con sostituz isotopica</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● serve reattore nucleare</li><li>● necessario campione grande</li></ul>
elettroni	<ul style="list-style-type: none"><li>● usa microscopio elettronico</li><li>● si possono usare film cresciuti <i>in situ</i></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● disturbi: scattering inelastico e multiplo</li><li>● film <math>\neq</math> campione 3D</li></ul>

Da: Rao [2002]

## ***EXAFS, XANES (cenni)***

**EXAFS** = Extended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure

Dipende da interferenza tra elettroni di core sbalzati dai raggi X e riflessi da atomi vicini. È una diffrazione elettronica di elettroni generati localmente.

- Dipende dai tipi di atomo coinvolti
- Permette di misurare efficacemente distanze di tutti gli elementi di un sistema multicomponente dai primi e secondi vicini, fino a 0.01 Å (con NS è difficile separare le PDF parziali di sistemi a tre o più componenti)

**XANES** = **X**-ray **A**bsorption **N**ear-**E**dge **S**tructure

Si usa spesso in combinazione con EXAFS e dà informazioni simili (struttura a breve raggio)

Introduzione

Descrizione della struttura  
dei vetri

Metodi sperimentali per la  
determinazione della  
struttura dei vetri

**esempi**

- ❖ XRS: Na liquido
- ❖ NaCl liquido
- ❖ NaCl liquido (2)
- ❖ BaCl<sub>2</sub> liquido
- ❖ vetro di silice
- ❖ Electron scattering

Altri metodi

Bibliografia

Quesiti

**esempi**

## XRS: Na liquido

XRS è adatto per studiare campioni monoatomici

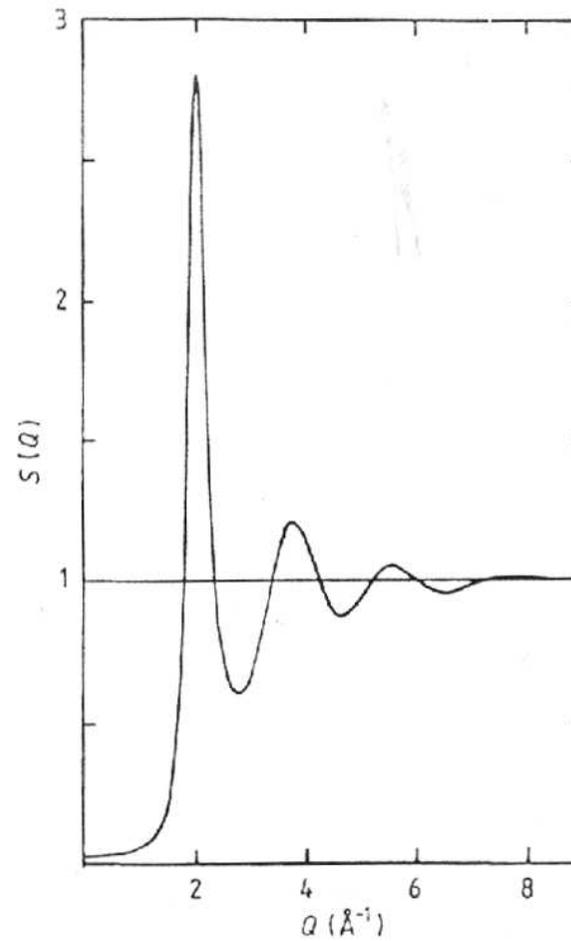
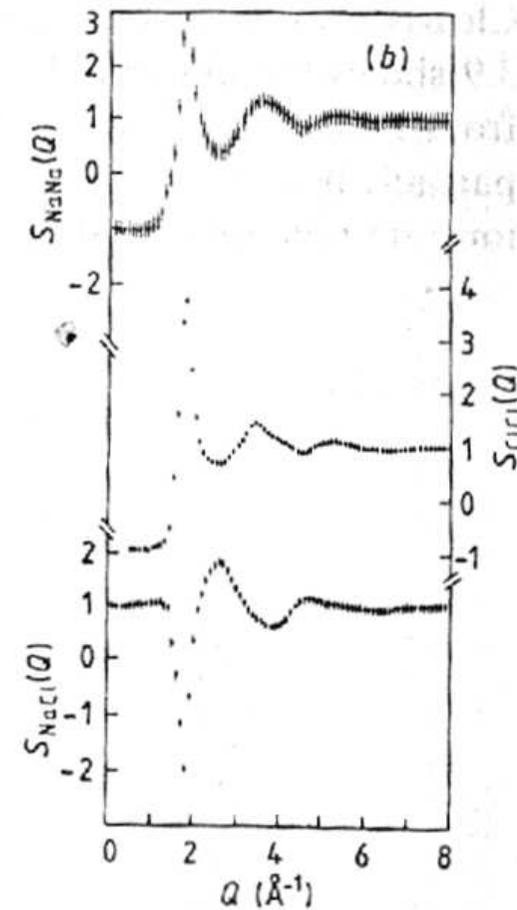
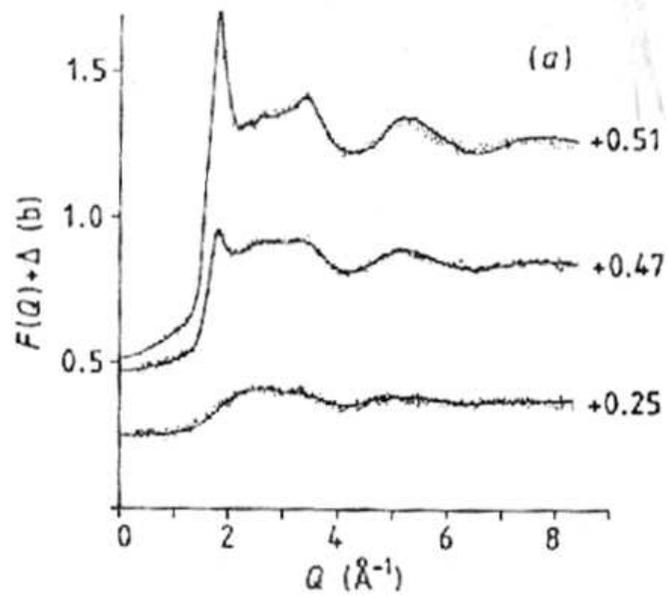


Figure 3.5  $S(Q)$  from Greenfield *et al* (1971) for liquid Na.

# NaCl liquido

Con scattering di neutroni si ricavano i fattori di struttura parziali (a destra) con sostituzione isotopica (a sinistra: dall'alto  $\text{Na}^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}^{37}\text{Cl}$ )



## NaCl liquido (2)

... e da questi si ricavano le funzioni parziali  $g_{AB}(r)$

Notare

- alternanza di strati positivi e negativi
- Na-Na coincide con Cl-Cl

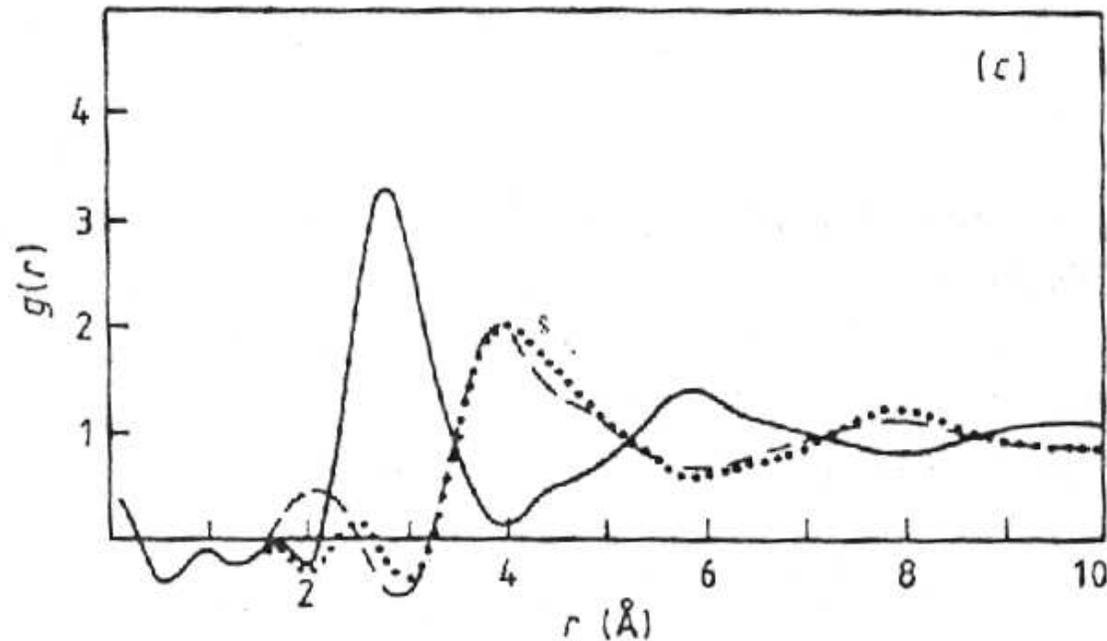
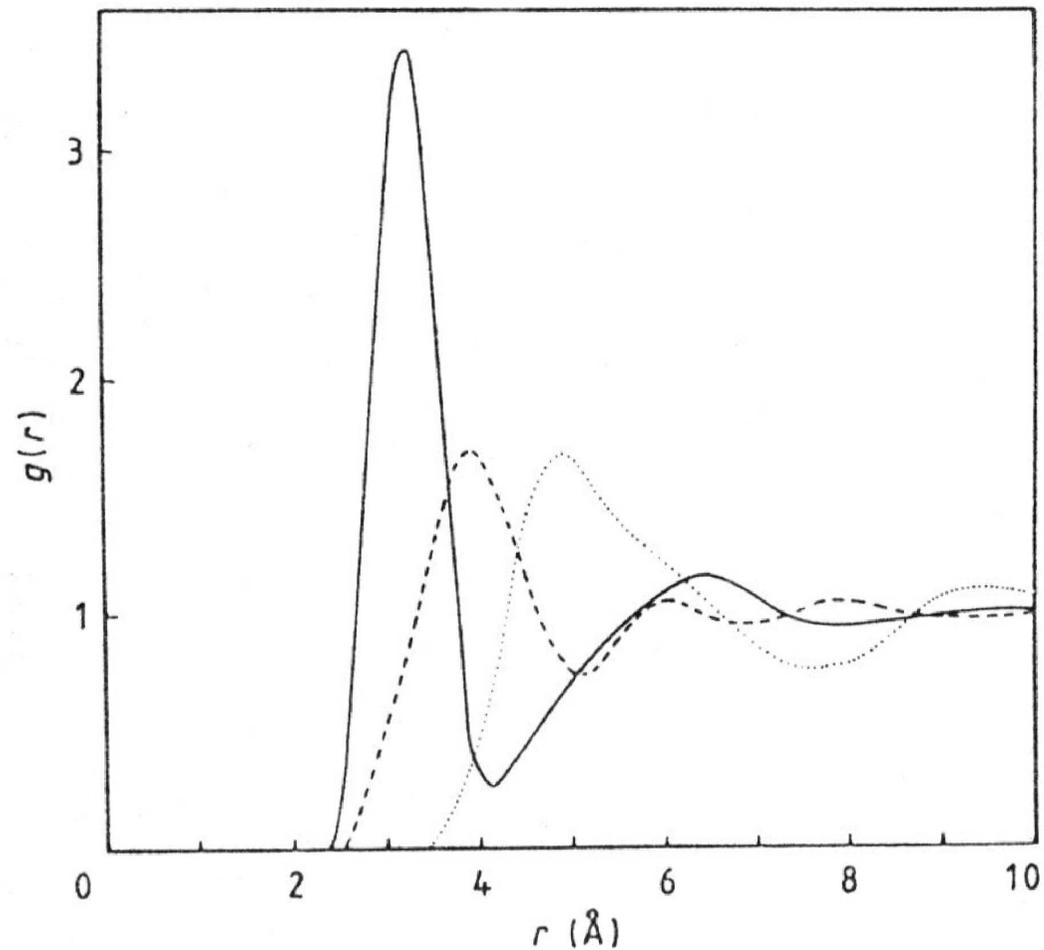


Figura 1: continuo: Na-Cl; punti: Cl-Cl; linee: Na-Na

## *BaCl<sub>2</sub> liquido*

### Ancora Neutron Scattering

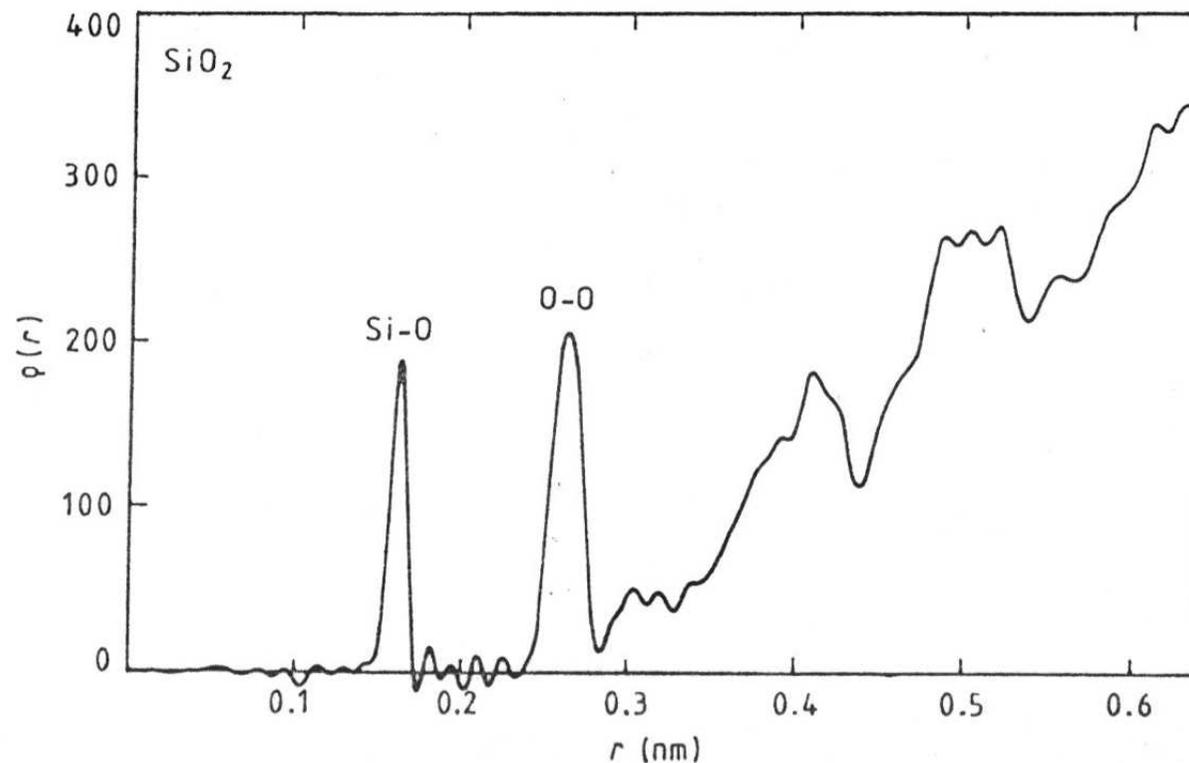
- In questo caso, Ba – Ba *non* coincide con Cl – Cl



**Figure 3.9**  $g_{ij}(r)$  for  $\text{BaCl}_2$  from Edwards *et al* (1978). Full curve,  $g_{\text{BaCl}}(r)$ ; broken curve,  $g_{\text{ClCl}}(r)$ ; dotted curve,  $g_{\text{BaBa}}(r)$ .

## vetro di silice

- ricordare che l'integrale  $N_D = \rho_0 \int_0^D g(r) 4\pi r^2 dr$  dà il numero di atomi entro una sfera di raggio D. Nella figura è riportata la  $RDF = \rho_0 4\pi r^2 g(r)$
- dal primo picco si ottiene numero di coordinazione: Si-O = 4



**Figure 3.11** The radial distribution function of vitreous silica derived from the scattering of neutrons from a spallation source (from Misawa *et al* 1980).

# Electron scattering

Come in XRS, anche in ES non si separano i fattori di struttura parziali

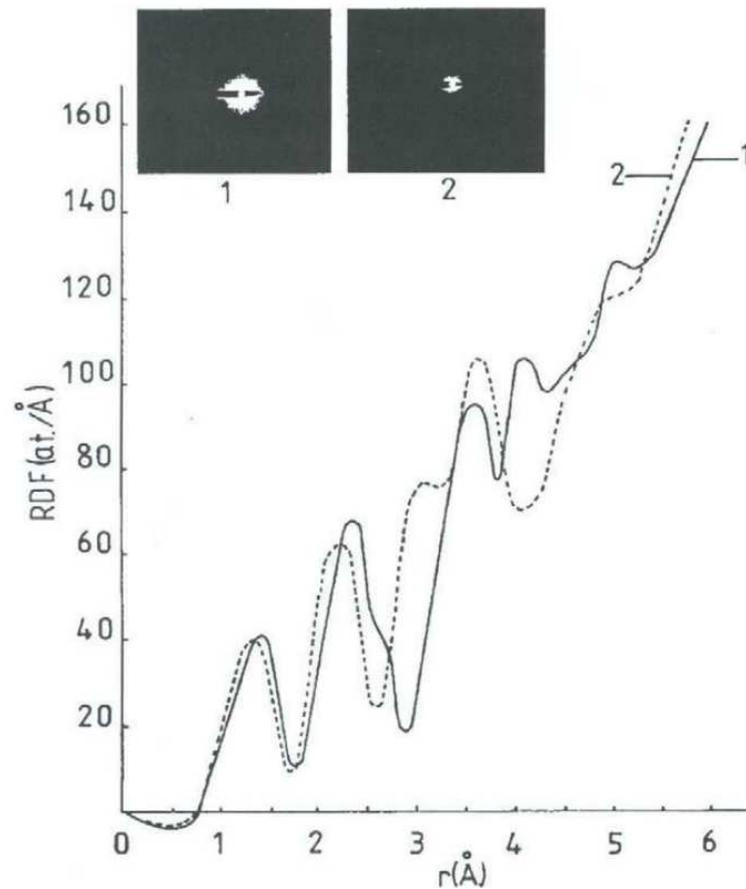


Figure 4.07: RDF curves for powdered samples of (1)  $\text{B}_2\text{O}_3$  glass and (2)  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{TeO}_2$  glass (After Bursukova et al, 1995).

Introduzione

Descrizione della struttura  
dei vetri

Metodi sperimentali per la  
determinazione della  
struttura dei vetri

esempi

**Altri metodi**

❖ NMR e spettroscopia  
vibrazionale

❖ NMR

❖ NMR: esempi (1)

❖ NMR: esempi (2)

❖ Spettroscopia  
vibrazionale

❖ Sp. vibrazionale:  
esempi (1)

❖ Sp. vibrazionale:  
esempi (2)

Bibliografia

Quesiti

## Altri metodi

# *NMR e spettroscopia vibrazionale*

Per completezza citiamo altri metodi di indagine strutturale di interesse per i vetri:

- NMR
- spettroscopia vibrazionale.

Questi metodi sono utili per ricavare altri parametri strutturali oltre a  $g(r)$ , ad esempio angoli di legame, anelli, etc.

Per la teoria si rimanda ai corsi specifici. Di seguito presentiamo alcuni esempi di applicazione di questi metodi.

# NMR

In estrema sintesi:

- Nuclei attivi in NMR ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ , ...) possiedono momento magnetico
- L'interazione di questo momento con un campo magnetico esterno, e con i momenti dei nuclei vicini, produce una separazione di livelli che viene sondata con una radiazione elettromagnetica
- I *chemical shift*, che rappresentano la perturbazione dovuta ai nuclei vicini, danno indicazione dell'intorno molecolare.
- In un liquido o solido disordinato si osserva uno *shift isotropico* che è un valore scalare medio

p. es. in silice:  $\text{SiO}_6 \rightarrow -180 \div -220$  ppm;  $\text{SiO}_4 \rightarrow -65 \div -120$  ppm (Fonte: [Leonova \[2009\]](#))

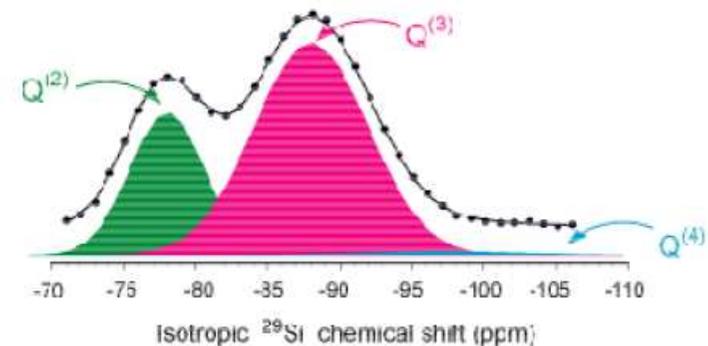
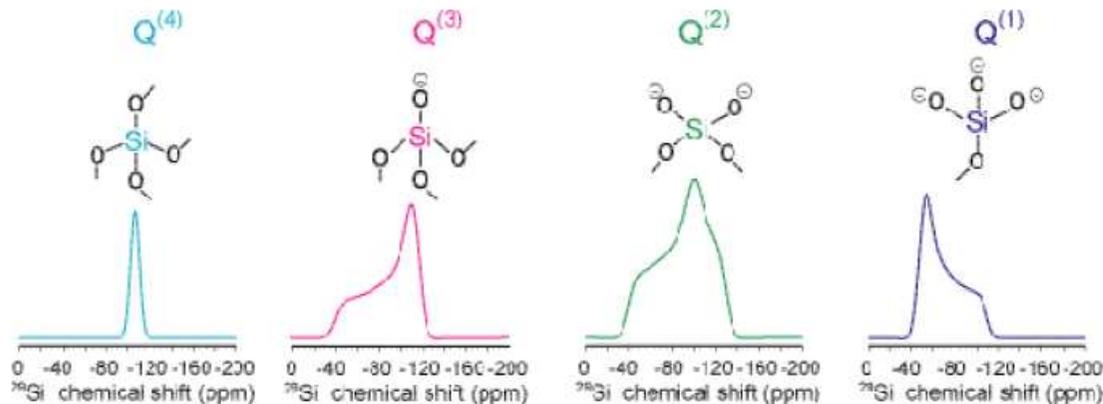
# NMR: esempi (1)

## Nuclear Magnetic Resonance and structure

1. **In silicates**, identification of specific NMR signals depending on the local structure (e.g.  $Q^n$  speciation), and deconvolution (estimation of population)

### $^{29}\text{Si}$ Solid-State NMR of Silicates

$90^\circ$  Spinning Spectra



2. **Deconvolution of a given spectra** and estimation of the  $Q^n$  population

# NMR: esempi (2)

## Nuclear Magnetic Resonance and structure

### 3. Characterization of structure and evolution with chemical composition

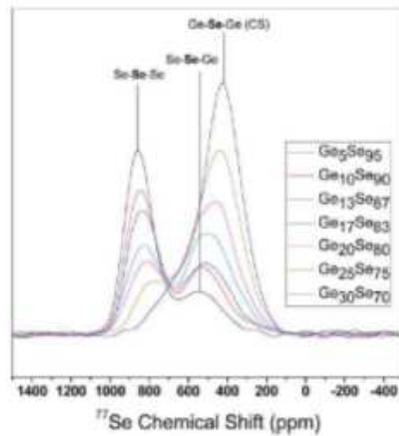


Figure 3.  $^{77}\text{Se}$  isotropic NMR spectra of  $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$  glasses. Average  $\delta_{\text{iso}}$  for the Se–Se–Se, Se–Se–Ge, and CS Ge–Se–Ge sites are shown with vertical lines.

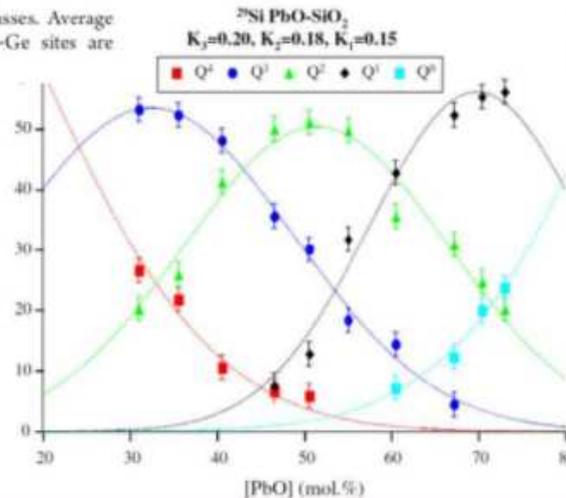


Figure 4. Compositional variation of the relative fraction of Se–Se–Se sites (black squares) is compared with the predictions for the chain crossing model (red circles), the clustering model (blue triangles), and the random network model (green inverted triangles).

$Q^n$  speciation in lead silicates  
Massiot et al., JNCS 2008

D. Kasemann et al. JPC B (2013)

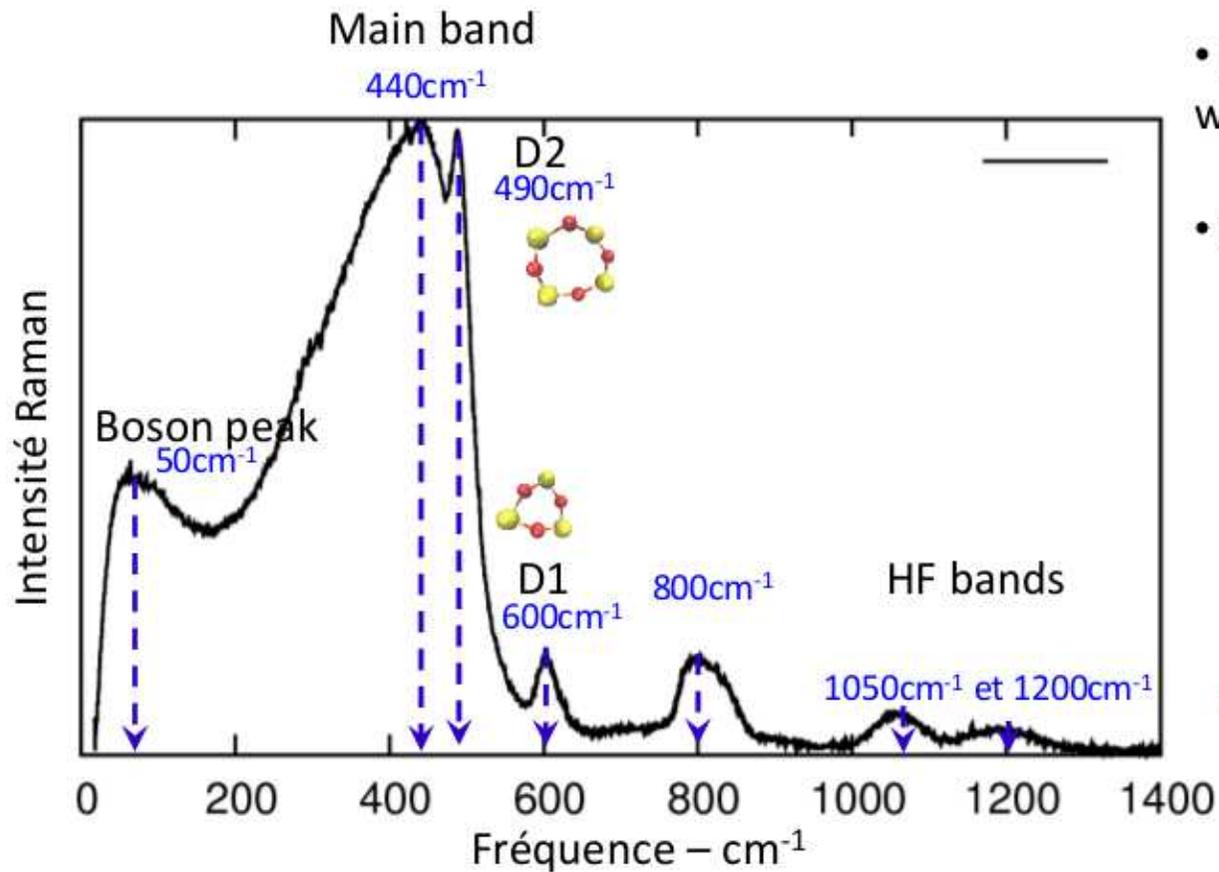
# Spettroscopia vibrazionale

- IR: interazione tra radiazione elettromagnetica e variazione del *dipolo elettrico* molecolare associata ad una vibrazione
- Raman: interazione tra radiazione e.m. e variazione della *polarizzabilità* associata ad una vibrazione
- entrambe le tecniche sono sensibili alla natura e geometria dei legami

# Sp. vibrazionale: esempi (1)

## Raman spectroscopy and probe of glass structure

Raman spectra of vitreous SiO<sub>2</sub> (silica)

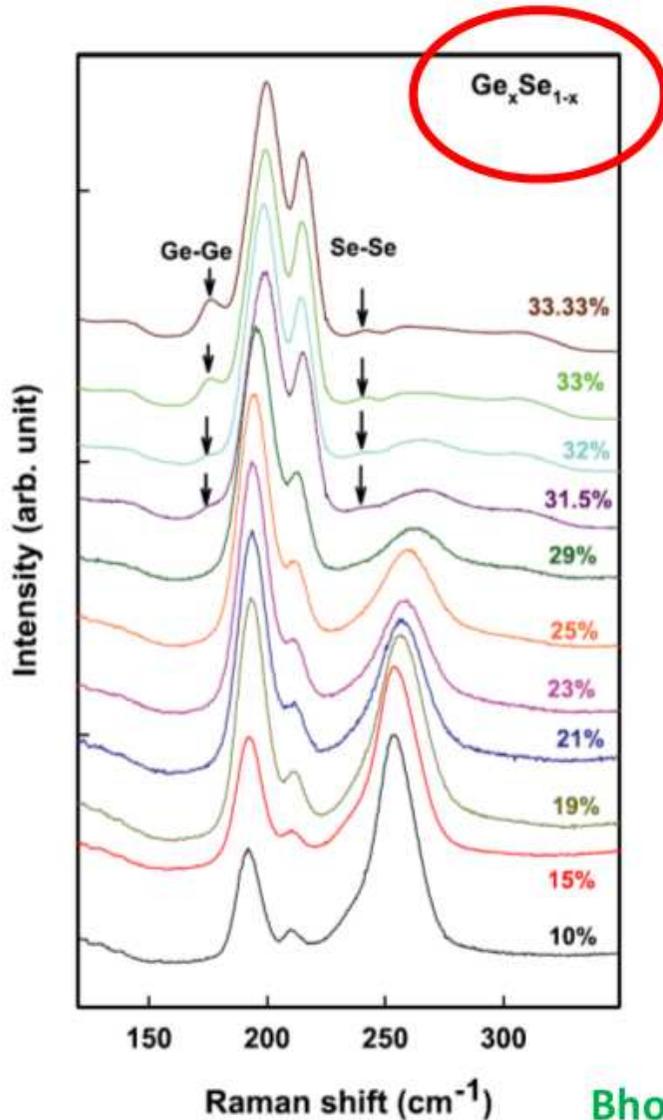


- « *Boson peak* » at low frequency.
- Main band at 440 cm<sup>-1</sup> together with a shoulder peak D2
- Shoulder at D1 (600 cm<sup>-1</sup>).

T. Deschamps, 2009

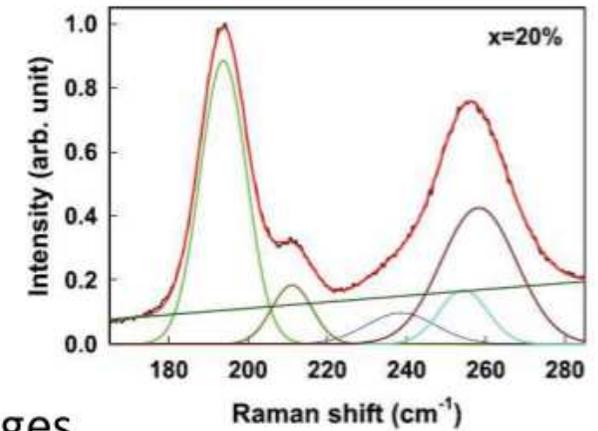
# Sp. vibrazionale: esempi (2)

## Raman spectroscopy and probe of glass structure

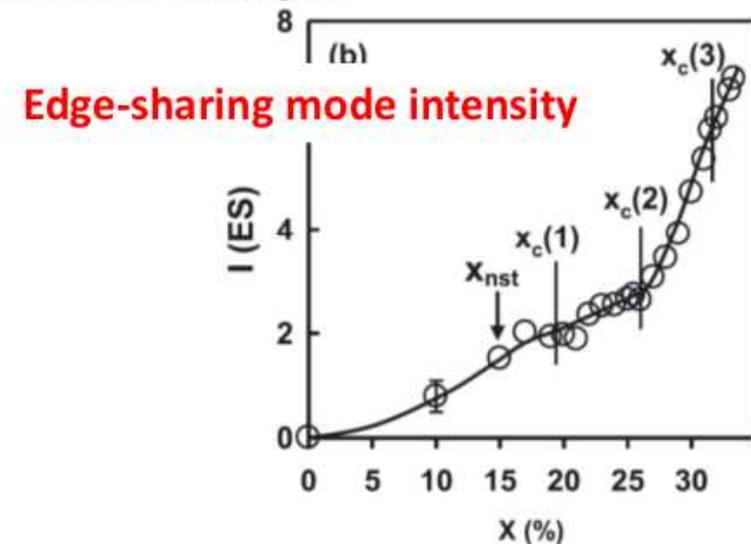


□ Measure of spectral changes with composition

□ Gaussian decomposition of the main lines



□ Analysis of structural changes



Introduzione

Descrizione della struttura  
dei vetri

Metodi sperimentali per la  
determinazione della  
struttura dei vetri

esempi

Altri metodi

**Bibliografia**

❖ Testi utilizzati

Quesiti

# Bibliografia

## Testi utilizzati

Questa lezione è basata sul testo di Cusack [Cusack \[1987\]](#), capitolo 3 “Investigation of disordered structures”, con integrazioni da [Rao \[2002\]](#), cap. 4 “Structural Techniques”. Gli esempi sono tratti dagli stessi testi, da una lezione di Matthieu Micoulaut ([Micoulaut \[2013\]](#), lezione 2) e da [Leonova \[2009\]](#). La geometria di diffrazione è descritta bene anche in [Alonso and Finn \[1982\]](#), sezione 23.8, anche se è limitata al caso dei cristalli.

M. Alonso and E. J. Finn. *Elementi di fisica per l'universita, vol II: campi e onde*. Masson-Addison Wesley, 1982.

N. E. Cusack. *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction*. IOP Publishing Ltd, 1987. ISBN 0-85274-591-5.

E. Leonova. *Structural investigation of Complex Glasses by Solid-state NMR*. PhD thesis, Stockholm University, 2009.

M. Micoulaut. "Atomistic Modeling of Glass Structure and Glass Properties", 2013. URL [http://www.lptl.jussieu.fr/user/mmi/IMI\\_lecture/](http://www.lptl.jussieu.fr/user/mmi/IMI_lecture/).

K. J. Rao. *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science and Technology Books, 2002. ISBN 0080439586.

J. E. Shelby. *Introduction to Glass Science and Technology, 2nd edition*. The Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 0-85404-639-9.

A. K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, 1994. ISBN 0-12-714970-8.

Introduzione

Descrizione della struttura  
dei vetri

Metodi sperimentali per la  
determinazione della  
struttura dei vetri

esempi

Altri metodi

Bibliografia

**Quesiti**



## Quesiti

1. Posso capire se una sostanza è vetrosa solo guardando una rappresentazione della sua struttura?
2. *Quali parametri strutturali caratterizzano i vetri, e come li si può misurare sperimentalmente?*
3. *In un vetro monoatomico l'angolo di legame  $\theta$  tra tre atomi si può ricavare dalle distanze di primo ( $r_1$ ) e secondo ( $r_2$ ) vicino dalla relazione:*

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{r_2}{2r_1}$$

*Riuscite a dimostrare questa relazione? [Suggerimento: i tre atomi formano un triangolo isoscele di lati  $r_1, r_1, r_2$  in cui l'angolo opposto a  $r_2$  è  $\theta$  ...]*

4. *Perché si dice che un vetro non è completamente disordinato?*
5. *Che differenza c'è, da un punto di vista strutturale, tra un liquido e un vetro?*
6. *Per studiare la struttura di sistemi a dimensioni molto maggiori di  $\sim 1\text{\AA}$  si sfruttano tecniche che utilizzano radiazione a  $\lambda$  molto più grande oppure un rivelatore a angoli molto più piccoli rispetto alla diffrazione di raggi X o neutroni. Puoi spiegare perché?*