



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Studio delle proprietà dinamiche di singola particella delle soluzioni acqua-metanolo attraverso tecniche di spettroscopia neutronica e dinamica molecolare

Scuola di Dottorato in Scienze Chimiche
Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche – XXVII Ciclo

Candidato
Valentino Russo
Matricola 696801

Relatori
Prof. D'Angelo Paola
Dr. Formisano F.
Dr. Jimenez-Ruiz M.

Tesi presentata in parziale adempimento dei requisiti necessari
per conseguire il titolo di Dottore di Ricerca in Chimica

Maggio 2015

Tesi non ancora discussa

Studio delle proprietà dinamiche di singola particella delle soluzioni acqua-metanolo attraverso tecniche di spettroscopia neutronica e dinamica molecolare

Tesi di dottorato. Sapienza – Università di Roma

© 2015 Valentino Russo. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con L^AT_EX e la classe Sapthesis.

Email dell'autore: russov@ill.fr

*"Ma perchè questa enorme fatica [...]? Il risultato ultimo e davvero meritevole di uno sforzo così rilevante? Queste domande sarebbero giustificate se il significato della scienza esatta fosse limitato alla soddisfazione di un certo istintivo desiderio di conoscere dell'uomo. Ma il suo significato va assai più a fondo. Le radici della scienza si alimentano nel suolo della vita umana [...] nella coscienza di aver esplorato l'esplorabile e aver venerato silenziosamente l'inesplorabile."
(M. Plank)*

"In memoria della mia cara nonna"

Indice

1	Introduzione	1
2	Interazione neutrone materia	9
2.1	Proprietà generali del neutrone	9
2.2	Generalità sullo scattering di neutroni	11
2.3	Sezione d'urto doppio differenziale e potenziale di Fermi	13
2.4	Fattore di struttura dinamico	15
2.4.1	Approssimazione statica e momenti del fattore di struttura	17
2.5	Sezione d'urto doppio differenziale di un sistema molecolare	18
2.6	Dinamica di singola particella: moti diffusivi	22
2.6.1	Diffusione per salti	22
2.7	Fattore di struttura elastico incoerente (EISF)	24
2.7.1	Moti rotazionali	25
3	Spettroscopia quasi-elastica e inelastica	27
3.1	Spettroscopia quasi-elastica	27
3.1.1	Il caso dell'acqua	29
3.2	Spettroscopia vibrazionale	33
4	Strumenti sperimentali e computazionali	37
4.1	Strumenti a tempo di volo	37
4.1.1	Lo spettrometro IN5	39
4.1.2	Presentazione dei dati raccolti presso IN5	40
4.1.3	Spettrometro TOSCA	46
4.1.4	Presentazione dei dati raccolti presso TOSCA	47
4.2	Dinamica molecolare	48
4.2.1	Generalità	48
4.2.2	Protocollo simulativo soluzioni acqua-metanolo	50
5	Risultati	53
5.1	Dinamica molecolare	53
5.1.1	Funzione di distribuzione radiale	54
5.1.2	Spostamento quadratico medio (MSD)	60
5.1.3	Modellizzazione della $F(Q,t)$	61
5.1.4	Campione $X^*CH_3OD:(1-X)^*D_2O$	63
5.1.5	Campione $X^*CD_3OH:(1-X)^*H_2O$	68
5.2	Risultati ottenuti tramite il QENS	72

5.2.1	Dati grezzi	72
5.2.2	Modellizzazione della $S(Q,\omega)$	75
5.2.3	Campione $X^*CH_3OD:(1-X)^*D_2O$	80
5.2.4	Campione $X^*CD_3OH:(1-X)^*H_2O$	88
5.3	Risultati ottenuti tramite l'IINS	98
6	Conclusioni	107
A	Tecniche di produzione dei neutroni	115
A.1	ILL: neutroni da sorgente continua	115
A.2	ISIS: neutroni da sorgente pulsata	116
B	Listato programma di fit	119
B.1	Listato programma trattamento del dato sperimentale	119
B.2	Listato programma di Fit	120
	Bibliografia	129

Capitolo 1

Introduzione

Acqua e metanolo, dal punto di vista della loro struttura chimica sono tra le molecole più semplici presenti in natura e composte dagli elementi maggiormente presenti nell'universo. Nonostante la loro apparente semplicità, molti aspetti della struttura e dinamica a livello microscopico, sia dei componenti puri che delle loro soluzioni, sono al centro di accesi dibattiti all'interno della comunità scientifica.

La possibilità di formare legami idrogeno per entrambe queste molecole, rende particolarmente complessa la descrizione dei fenomeni ad esse associati, donando inusitate caratteristiche a questi liquidi.

L'acqua è la più importante e ubiquitaria sostanza sulla superficie terrestre. Questa molecola è costituita da tre atomi, due atomi di idrogeno e uno di ossigeno, disposti in modo da formare un angolo $\widehat{H\text{O}H}$ di 104.52° e una distanza O-H pari a 0.957 \AA . Le cariche parziali sull'atomo di ossigeno e sugli atomi di idrogeno e la loro disposizione geometrica danno vita ad un momento di dipolo che se il legame OH fosse completamente ionico sarebbe di 5.61 D , tuttavia ogni legame OH è per un terzo ionico e per due terzi covalente, fornendo un valore di 1.84 D in fase gassosa [1]. Quando avviene una forte attrazione direzionale tra l'ossigeno e l'idrogeno appartenenti a due differenti molecole di acqua si afferma che sia avvenuto un legame idrogeno. La definizione quantitativa di legame idrogeno nell'acqua trova diverse formulazioni. Generalmente si considera un criterio geometrico, per il quale due molecole risultano legate quando la distanza tra i due atomi di ossigeno è inferiore a 3.5 \AA e l'angolo $\widehat{H\text{O}_1\text{O}_2}$ è inferiore a 30 gradi [2, 3, 4]. La presenza del legame idrogeno dona alla molecola d'acqua una enorme ricchezza e complessità di strutture organizzative, insieme a una pletora di anomalie.

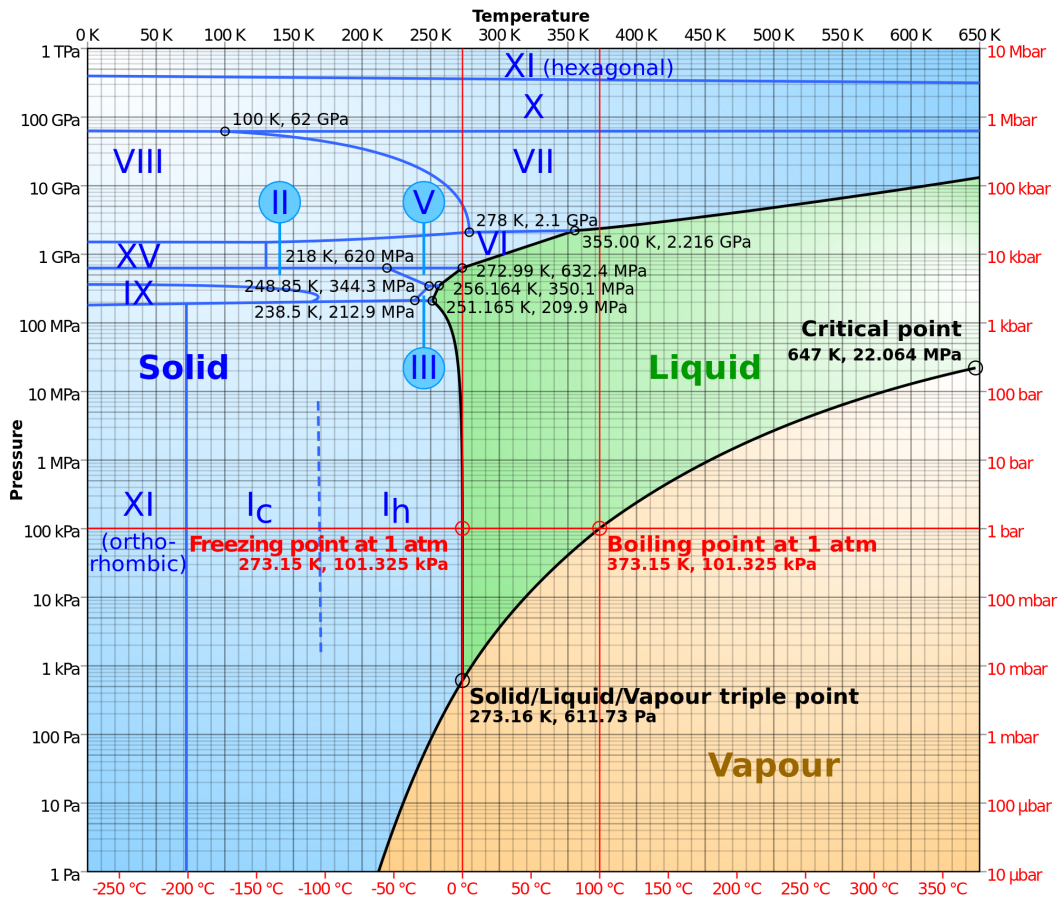


Figura 1.1. Diagramma di stato per l'acqua pura

Come è possibile osservare in figura 1.1 l'acqua presenta tredici polimorfi noti di cui nove (ghiaccio II,III,V,VI,VII,VIII,X,XI e l'ordinario ghiaccio esagonale, I_h) sono termodinamicamente stabili in definiti intervalli di temperatura e pressione e quattro sono meta-stabili (ghiaccio IV,IX,XII ed il ghiaccio cubico, I_c).

Negli ultimi 300 anni sono state individuate 63 anomalie, rendendo l'acqua differente da tutti gli altri liquidi e di fatto il prototipo di liquido complesso. A titolo di esempio riportiamo tre diversi casi per i quali l'acqua dimostra il suo comportamento anomalo:

- Minimo del fattore di compressibilità: il fattore di compressibilità è definito come la risposta del volume a un infinitesimo cambio di pressione. In un liquido standard, questa grandezza diminuisce al diminuire della temperatura, essendo proporzionale alla media termica di tutte le fluttuazioni in un volume specifico del sistema. Abbassando la temperatura diminuiscono queste fluttuazioni e proporzionalmente diminuisce la compressibilità. L'acqua possiede un fattore di compressibilità che è circa il doppio di un liquido semplice, con un andamento non monotono in funzione della temperatura e un minimo a 46°C al di sotto del quale la compressibilità aumenta drasticamente.

- Minimo del calore specifico: il calore specifico a pressione costante è definito come la variazione di entalpia a un infinitesimo cambio di temperatura. Il valore assunto dal calore specifico a pressione costante C_P , presenta delle anomalie simili a quelle del fattore di compressibilità. Esso possiede un valore pari a circa al doppio di un liquido semplice, che diverge a basse temperature e con un minimo posizionato a 35°C .
- Zero del coefficiente di espansione termica: il coefficiente di espansione è definito come la risposta del volume a un cambio infinitesimo di temperatura. Questa quantità è assunta essere sempre positiva poichè, se c'è una regione locale del liquido nella quale il volume specifico è più grande della media allora ci saranno più disposizioni molecolari, e quindi l'entropia sarà più grande della media. Questo è vero pressochè in tutti i liquidi ma la grandezza di questo parametro dipende simultaneamente dalle fluttuazioni microscopiche dell'entropia e del volume. Nel caso dell'acqua, questo parametro è non solo tre volte inferiore a quello previsto teoricamente, ma si annulla a 4°C e diventa negativo a temperature inferiori.

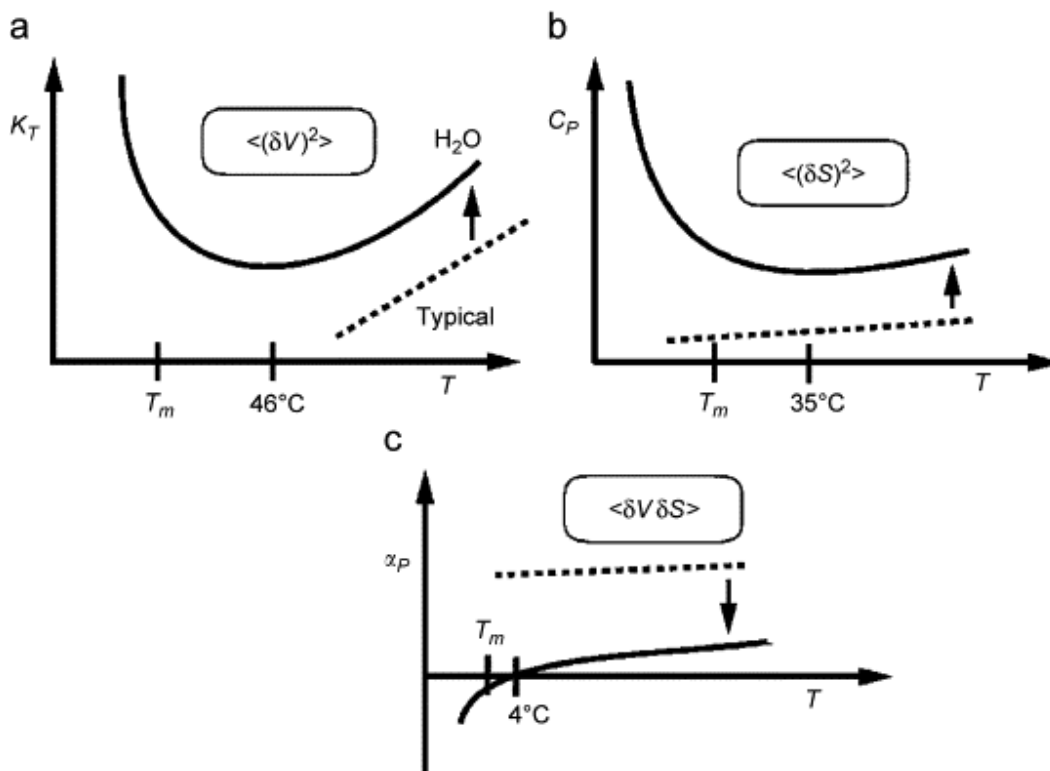


Figura 1.2. a) Compressibilità isoterma K_T b) Calore specifico a pressione costante C_P c) Espansione termica α_P vs Temperatura [5] dell'acqua liquida (linea continua) rispetto all'andamento di un liquido semplice (linea tratteggiata)

In figura 1.2 sono riportati in maniera schematica la dipendenza in funzione della temperatura delle grandezze sopra descritte per l'acqua (linea continua) e il loro spostamento da quello previsto per un liquido standard (linea tratteggiata).

Queste anomalie sono ulteriormente evidenziate e per questo sono oggetto di ampio studio, quando l'acqua è sottoraffreddata. Un liquido sottoraffreddato si trova in uno stato metastabile quando rimane tale al di sotto della temperatura di cristallizzazione. L'intervallo di esistenza di un liquido sottoraffreddato è limitato a bassa temperatura dal processo di cristallizzazione omogeneo. Per l'acqua questa temperatura è pari a 230K [1] a pressione ambiente, dopo la quale avviene un processo di cristallizzazione omogenea [6].

I primi tentativi di descrivere a livello microscopico le anomalie dell'acqua, risalgono al 1892 con i lavori pionieristici di Roetgen [7]. Attualmente la modellizzazione dell'acqua a livello microscopico è effettuata con due approcci totalmente diversi [8]

- Mixture models: Modelli dove si focalizza l'attenzione sulla struttura del legame idrogeno e si distingue una popolazione di legami idrogeno divisi tra intatti e distrutti [9].
- Continuum models: Modelli dove si assume che i legami idrogeno non sono mai rotti nell'acqua liquida ma solo variamente distorti [10].

L'avanzamento delle tecniche sperimentali e computazionali ha portato alla diffusione di modelli sempre più complessi nei quali risulta sempre più difficile effettuare una schematizzazione drastica. Nel corso degli anni i modelli proposti si sono orientati verso una descrizione topologica del sistema. In questa ottica, è doveroso ricordare quello proposto da Stanley e Texeira che risulta essere un compromesso tra le teorie sopra schematizzate [11]. Il loro modello statistico non si focalizza sul legame idrogeno delle singole molecole, quanto piuttosto sul grado di connessione esistente in un reticolo di siti tetra-coordinati quando una frazione dei vicini più prossimi sono considerati legati e il resto no. Le anomalie del sistema sono imputate alle modifiche della connettività del sistema.

Il metanolo, noto anche come alcol metilico o spirito di legno, possiede formula chimica CH_3OH . La molecola è costituita da sei atomi, dove l'atomo di carbonio è posto al centro di un tetraedro grossomodo regolare i cui vertici sono occupati dall'atomo di ossigeno e dai tre atomi di idrogeno direttamente legati ad esso. Il metanolo viene utilizzato su larga scala (circa 37 milioni di tonnellate all'anno)¹ per la sintesi di numerosi prodotti chimici complessi, come ad esempio alcuni materiali polimerici.

In aggiunta, il metanolo può essere facilmente convertito tramite il processo metanolo verso olefina (MTO) in etilene, propilene o idrocarburi insaturi che possono essere impiegati per produrre idrocarburi sintetici di maggior peso molecolare ed altri loro derivati, ottenibili altrimenti attraverso il petrolio o dal gas naturale. Grazie al suo buon numero di ottano può essere anche usato direttamente come combustibile nelle auto (comprese auto ibride e modelli plug-in) utilizzando varie tipologie di motori a combustione interna già in uso ed essere utilizzato nelle pile a combustibile, sia direttamente, nelle celle DMFC, sia indirettamente, dopo la sua trasformazione in idrogeno tramite il reforming. Le grandi potenzialità economiche che possiede il

¹An example Product Focus: Methanol, Chemical Week May 23, 2007, Page 29.

metanolo e un possibile sviluppo di un economia del metanolo [12] in competizione con quella dell'idrogeno o dell'etanolo hanno galvanizzato la comunità scientifica.

La struttura microscopica del metanolo è investigata da lungo tempo e i primi lavori in merito furono effettuati dal fisico inglese Pauling [13]. Il gruppo ossidrilico (-OH) consente la formazione di due legami idrogeno al metanolo; l'idrogeno del gruppo ossidrilico può comportarsi da donatore e i due elettroni lone-pairs sull'ossigeno possono accettare un legame. I legami idrogeno instauratosi tra le molecole hanno un'energia di circa $10 k_B T$, e si creano e si distruggono sulla scala dei 10^{-11} s [14], dando così luogo a un network transiente di legami. La presenza del legame idrogeno, dona peculiari caratteristiche al metanolo, molto differenti dal corrispettivo alcano (metano) (vedi tabella 1.1).

	CH ₄	CH ₃ OH
$\rho_{T=300K}$ (g/cm ³)	$6.5 \cdot 10^{-4}$	0.7918
T _m (°C)	-182.5	-97.6
T _{eb} (°C)	-161.49	64.7

Tabella 1.1. Densità (ρ), temperatura di fusione (T_m) e temperatura di ebollizione (T_{eb}), per metano e metanolo.

Il metanolo possiede un numero medio di coordinazione pari a circa 2, compatibile quindi con la formazione di strutture composte da catene o anelli di varia lunghezza e complessità, oggetto di grande dibattito in letteratura [15]. Diffrazione di raggi X (XRD) [16, 17], dinamica molecolare (MD) [18, 19] e diffrazione di neutroni (ND) [20] hanno fornito indicazioni spesso contrastanti riguardo alla dimensione e alla forma di questi aggregati molecolari. Una sintesi è stata raggiunta con il lavoro di Guo [21] che tramite esperimenti XES (X-Ray Emission Spectroscopy) ha postulato la presenza sia di catene che di anelli.

La molecola di metanolo è stata scelta, in questo lavoro di tesi poichè rappresenta la più semplice molecola anfifilica. Una molecola anfifilica è una molecola che possiede un gruppo con elevata affinità nei confronti dell'acqua ed è detto perciò idrofilo (dal greco *idros* acqua e *filos* amico) e una parte con caratteristiche opposte, detto perciò idrofobo (dal greco *fobos* paura). Nel caso del metanolo le due parti sono rappresentate rispettivamente dal gruppo ossidrilico -OH e dal gruppo metilico -CH₃.

Ma perchè studiare l'interazione acqua - molecole anfifiliche? L'interazione tra le molecole d'acqua e molecole che possiedono gruppi idrofobici va sotto il nome di interazione idrofobica o effetto idrofobico. Questo fenomeno gioca un ruolo fondamentale in moltissimi fenomeni che avvengono in ambiente acquoso. Solo per citarne alcuni:

- Nei processi biologici: la stabilità delle membrane biologiche e la struttura terziaria delle proteine dipende dalla interazione dell'acqua con queste macromolecole costituite da zone idrofobiche e idrofiliche; nei processi Host-Guest i siti presso i quali avvengono queste reazioni sono fortemente influenzati dalle particolari proprietà locali che assume l'acqua intorno ad essa.

- Nei processi industriali: i processi che coinvolgono tensioattivi, la flottazione di minerali o la loro complessazione, processi di polimerizzazione con combinazione di fasi diverse o la formazione di clatrati di gas trovano una possibile interpretazione microscopica proprio nelle complesse interazioni che si instaurano tra acqua e le varie molecole presenti in soluzione. Inoltre nel caso specifico, le soluzioni acqua-metanolo possiedono importanti risvolti industriali. Il metanolo, infatti è ampiamente utilizzato come anticongelante nei gasdotti circumpolari [22].
- Nell'astrofisica: la presenza di oceani liquidi sulle lune di Saturno è stata razionalizzata attraverso la presenza di piccole molecole anfifiliche come il metanolo [23].

Il metanolo, oltre a essere la molecola anfifilica più semplice, ha il vantaggio di essere solubile in qualsiasi rapporto con l'acqua, rendendo relativamente semplice lo studio dei fenomeni di idratazioni in funzione della concentrazione. Il comportamento non ideale delle miscele di acqua e metanolo era già noto sin dai tempi di Mendeleev [24] ed è osservabile studiando il comportamento di svariate grandezze termodinamiche e dinamiche quali i coefficienti di diffusione macroscopici, i fattori di comprimibilità, i volumi parziali molari, le viscosità o le entropia di mescolamento.

Il presente lavoro di tesi si inserisce in un filone di ricerca estremamente prolifico che si pone l'obbiettivo di trovare una interpretazione microscopica a tale comportamento non ideale che si osserva macroscopicamente. I primi tentativi in tal senso furono effettuati da Frank e Evans negli anni '40 [26]. In particolare i due ricercatori proposero l'idea che l'organizzazione dell'acqua fosse fortemente rafforzata dalla presenza del gruppo idrofobico, inducendo nei pressi del gruppo metile una strutturazione simile a quella riscontrabile nel ghiaccio. È ragionevole pensare che l'acqua nei pressi di una superficie idrofobica perda alcuni legami idrogeno e così la sua entalpia aumenti; per compensare questo aumento del valore dell'entalpia, in prossimità dei siti idrofobici la disposizione locale dell'acqua subisce un'espansione del volume formando un liquido dotato di una minore densità con una entropia finale minore, come si osserva nel ghiaccio. Questo modello (*iceberg-like structure* [26]) fornì il primo strumento quantitativo per comprendere ad esempio il ripiegamento delle proteine [27].

Dall'altra parte, ulteriori studi su questi sistemi hanno portato a risultati contraddittori in merito alla strutturazione dell'acqua intorno a gruppi idrofobici del metanolo [28, 29, 30]. Uno dei più importanti lavori si deve a Dixit [29]. Tramite misure di diffrazione di neutroni, gli autori mostrano che a basse concentrazioni di alcool, i gruppi metili esercitano un lieve effetto strutturante. Nel caso opposto, cioè ad elevate concentrazioni di alcool, è possibile osservare una segregazione su scala molecolare, nella quale i gruppi metili sono spinti l'un l'altro e i gruppi idrossili si riorganizzano a formare dei ponti con piccoli aggregati molecolari d'acqua (cluster). Le molecole d'acqua distribuite come stringhe e cluster circondate da un fluido di gruppi metili impacchettati strettamente, fungono da ponte tra i gruppi idrossili vicini, attraverso i legami idrogeno. Questa visione interpreta allora le anomalie termodinamiche delle soluzioni acqua-metanolo alla luce di una profonda modifica del network dei legami idrogeno nella soluzioni rispetto ai componenti puri [29, 31].

Con questi presupposti dunque le soluzioni acqua-metanolo sono state nuovamente oggetto di indagine da parte di diversi gruppi utilizzando sia tecniche sperimentali che computazionali [32, 33]. Questi lavori hanno provato a descrivere meglio le caratteristiche associate ai cluster, indagandone vari aspetti ma mettendo sempre in luce come i fenomeni che avvengono in soluzione trovassero la loro ricchezza e complessità nella forma e nella topologia delle sue interconnessioni.

Proprio a questo proposito il lavoro di Dougan [32] arricchisce, con uno spunto nuovo, la problematica fin qui esposta. Attraverso un'accurata analisi delle simulazioni di dinamica molecolare (MD), l'autore rileva non solo la presenza di cluster dalla natura evanescente e complessa ma anche l'instaurarsi di un regime bipercolativo nelle concentrazioni in cui sono osservabili le maggiori variazioni dei parametri termodinamici.

Con questi presupposti, studiare come varia la dinamica del sistema al variare della concentrazione di metanolo risulta avere una valenza totalmente nuova ed originale. La dinamica fornisce infatti, informazioni indirette sulla struttura, poichè il movimento di qualsiasi oggetto è necessariamente influenzato da ciò che lo circonda.

Indagando l'evoluzione temporale della posizione di una particella in soluzione si può dunque comprendere che tipo di legami si formano e si distruggono, in quali forme si organizza o che strutture si presentano nel liquido.

A questo proposito vi è un fiorire di studi riguardo al comportamento dell'acqua nei pressi di una sostanza idrofoba, mostrando a volte risultati discordanti. Tutti questi lavori concordano però nell'affermare, che le molecole d'acqua intorno alle molecole anfifiliche e in particolare intorno ai gruppi idrofobici modificano la loro dinamica [25, 34, 35], impedendo la formazione di un legame idrogeno e rendendo per cui difficile la formazione di stati di coordinazione intermedi necessari per interpretare la riduzione di mobilità rispetto a quella dell'acqua pura [36]. Tecniche e approcci diversi non concordano tuttavia negli aspetti quantitativi. Per alcuni la presenza di gruppi idrofobici immobilizza l'acqua in prossimità del gruppo idrofobico. Il modello allora mostra analogie e collegamenti con quello proposto da Frank [26] anche se gli autori sottolineano di osservare un comportamento simile al ghiaccio dal punto di vista dinamico ma simile all'acqua liquida dal punto di vista statico [37, 38]. Mentre per altri il rallentamento è meno pronunciato, avendo effetto esclusivamente sulla dinamica orientazionale in particolare nei pressi della shell di idratazione e interpretando il processo dinamico come un meccanismo concertato e sottolineando le modifiche al grado di interconnessione tra le varie molecole [34, 39, 40].

Questo lavoro di tesi si propone di studiare i fenomeni diffusivi su scala microscopica e la dinamica vibrazionale dello spettro delle soluzioni acqua-metanolo.

Abbiamo utilizzato come sonda spettroscopica i neutroni. I neutroni grazie alla natura della loro interazione risultano uno strumento ideale per indagare questi sistemi. La dinamica molecolare è stata utilizzata come supporto ai nostri risultati.

Questo lavoro si focalizza particolarmente sullo studio dei moti diffusivi microscopici di singola particella, ritenendo questo aspetto sia fortemente influenzato dal diverso grado di associazione e dall'intorno che queste molecole sperimentano. La tecnica denominata QENS (Quasi Elastic Neutron Spectroscopy) è in grado di fornire questo tipo di informazioni, focalizzando selettivamente l'attenzione sulle varie parti che costituiscono la dinamica attraverso opportune sostituzioni isotopiche.

A questo scopo abbiamo studiato le soluzioni $\text{CH}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$ e $\text{CD}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$, utilizzando come modello interpretativo quello recentemente riportato in letteratura per descrivere la dinamica dell'acqua a temperatura ambiente e sottoraffreddata [41], modificandolo opportunamente per il caso in questione. Mostreremo, inoltre, lo spettro vibrazionale ottenuto tramite i neutroni, offrendo anche delle interpretazioni qualitative in accordo con quanto precedentemente illustrato.

Capitolo 2

Interazione neutrone materia

In questo capitolo saranno brevemente introdotte le basi teoriche che permettono di descrivere l'interazione tra neutrone e materia, e il formalismo teorico necessario alla descrizione della diffusione microscopica di una particella in un liquido. Ci soffermeremo infine su come tali grandezze possano essere accessibili sperimentalmente attraverso la spettroscopia neutronica.

2.1 Proprietà generali del neutrone

Il neutrone è una particella subatomica, comunemente abbreviata con il simbolo n o n_0 , sprovvista di carica elettrica e con massa leggermente superiore a quella di un protone con un valore pari a circa $1.674 * 10^{-27}$ kg. Il neutrone fu previsto teoricamente da Rutherford nel 1920 e infine rilevato dagli esperimenti di Chadwick nel 1932; successivi studi hanno mostrato che il neutrone è costituito da tre quark (uud) che donano neutralità di carica e proprietà di spin pari a $s=1/2$ con momento magnetico nucleare pari a $\mu = -1.91\mu_N$. Il neutrone interagisce tramite la forza nucleare forte, nell'ordine delle lunghezze pari a 10^{-15} m. Il dualismo onda-particella del neutrone permette di associare all'energia del neutrone proprietà ondulatorie quali il vettore d'onda \mathbf{k} e la lunghezza d'onda λ attraverso le relazioni di De Broglie [42]:

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

I neutroni utilizzati per scopi scientifici hanno lunghezza d'onda paragonabile alle distanze interatomiche e energia cinetica confrontabile a quella di numerosi fenomeni che avvengono nella materia condensata. La carica nulla e l'interazione a corto raggio rendono il neutrone una sonda spettroscopica ideale per studiare fenomeni di *bulk* attraverso una trattazione matematica semplificata. Le proprietà nucleari di spin possedute dai neutroni, donano due caratteristiche fondamentali per le tecniche che utilizzano questa sonda:

1. Sensitività isotopica.
2. Sensibilità agli aspetti magnetici della materia.

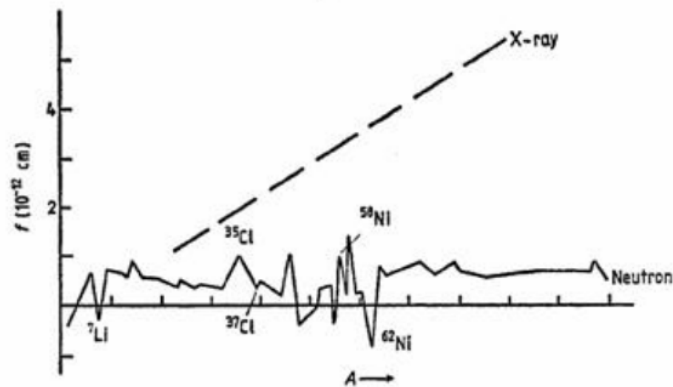


Figura 2.1. f lunghezza di scattering (parametro che esprime l'intensità dell'interazione sonda-bersaglio) vs A numero atomico. Confronto tra le tecniche neutroniche e l'uso dei raggi X. Si osservi come le tecniche che usano i raggi X interagendo con la nuvola elettronica risultino essere proporzionali al numero degli elettroni e pressoché insensibili agli elementi con basso peso atomico; al contrario i neutroni interagendo tramite interazione forte non presentano un andamento monotono di questo grandezza e risultano sensibili anche per gli atomi leggeri.

Possedendo una natura sia di onda che di particella i neutroni sono classificati in base alla loro energia cinetica. In tabella 2.1 sono riportate le principali suddivisioni:

	E (meV)	T (K)	λ (Å)	k (Å ⁻¹)	v (ms ⁻¹)
Freddi	1	12	9	0.7	440
Termici	25	290	1.8	3.5	2200
Caldi	100	1160	0.7	9	2500
Epitermici	1000	12000	0.28	22	14000

Tabella 2.1. Valori di riferimento per la classificazione dei neutroni espressi in termini di energia (E), temperatura (T), lunghezza d'onda (λ), vettore d'onda (k), velocità (v).

Escludendo i neutroni epitermici, i valori in tabella 2.1 mostrano che i neutroni prodotti nelle sorgenti neutroniche hanno lunghezze d'onda prossime alle tipiche distanze interatomiche, intermolecolari e alle dimensioni di sistemi macromolecolari e biologici. Anche per quanto riguarda le energie, si può notare che queste sono dell'ordine di quelle che caratterizzano molti processi dinamici nella materia condensata quali, ad esempio, i moti diffusivi in liquidi e solidi, le eccitazioni fononiche in solidi e liquidi, o magnoniche in sistemi magnetici, fino all'importante dominio delle vibrazioni molecolari. I neutroni rappresentano quindi una sponda privilegiata per lo studio di molti processi, di tipo strutturale o dinamico, nella materia condensata, che si estendono da tematiche tipicamente chimico-fisiche, a quelle macromolecolari.

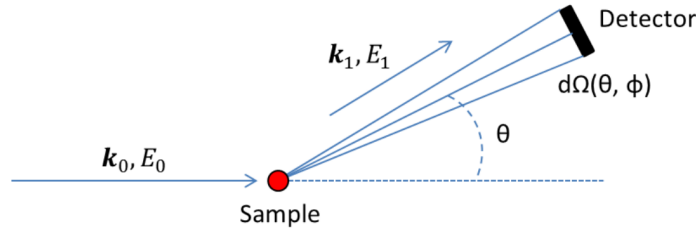


Figura 2.2. Geometria generale di un esperimento di scattering

2.2 Generalità sullo scattering di neutroni

Un esperimento di scattering consiste nell'inviare un fascio di una certa radiazione (nel nostro caso di neutroni), avente energia E_0 e vettore d'onda \mathbf{k}_0 su un campione e misurare l'energia E_1 e il vettore d'onda \mathbf{k}_1 del fascio dopo l'urto con il campione stesso attraverso un rivelatore sottostante un angolo solido $d\Omega$.

La natura ondulatoria del neutrone permette di descrivere questa particella come dotata di un vettore d'onda, il cui modulo è quadraticamente proporzionale all'energia. Il neutrone emergente dall'evento di scattering allora sarà rappresentato da un vettore d'onda \mathbf{k}_1 che possiede una direzione e/o modulo diverso (energia E_1) come rappresentato graficamente dalla figura 2.2.

In particolare si parla di scattering elastico quando vi è solo variazione della direzione del vettore d'onda associato al neutrone incidente e nessuna variazione dell'energia (figura 2.3.a), mentre si parla di scattering anelastico quando vi è variazione della direzione del vettore d'onda e dell'energia associata al neutrone come rappresentato nella figura 2.3.b.

L'angolo compreso tra la direzione del neutrone incidente e la direzione tra cui esso è diffuso è detto angolo di scattering ϑ . Le leggi di conservazione dell'energia e del momento in un processo di scattering impongono le seguenti relazioni:

$$E = E_0 - E_1 \rightarrow \hbar\omega = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_1 \quad (2.1)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 \quad (2.2)$$

La quantità \mathbf{Q} (*vettore di scattering*) e i vettori d'onda incidenti e diffusi ($\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$) sono grandezze vettoriali ¹.

Processi con $E_1 > E_0$ nell'equazione 2.2 comportano la cessione di energia al neutrone da parte del campione, al contrario $E_1 < E_0$ corrisponde all'acquisto di energia da parte del neutrone a spese del campione. Il modulo del vettore d'onda scambiato Q può essere riscritto tramite l'equazione 2.2 come

$$Q = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1| = \sqrt{k_0^2 + k_1^2 - 2k_0k_1 \cos \vartheta} \quad (2.3)$$

¹Nel corso del testo tutte le grandezze vettoriali saranno riportate in neretto.

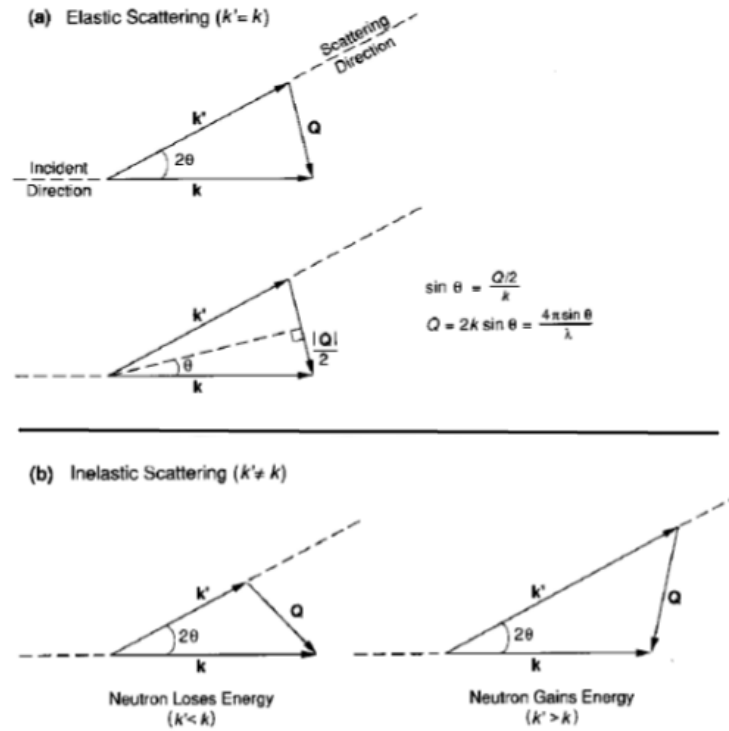


Figura 2.3. Rappresentazione grafica del caso elastico e inelastico di scattering di un neutrone

che permette infine di ottenere

$$\frac{Q}{k_0} = \sqrt{1 + \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0} - 2 \cos \vartheta \sqrt{1 - \frac{\omega}{\omega_0}}\right)} \quad (2.4)$$

L'equazione 2.4 definisce una famiglia di curve nel piano cinematico (Q, ω) . Si tratta di curve fondamentali in quanto definiscono quali valori di Q e ω sono accessibili sperimentalmente da un detector posto ad angolo ϑ . A titolo di esempio, abbiamo riportato in figura 2.4 alcuni esempi di curve a vari valori di ϑ . È possibile osservare nell'immagine la presenza di un limite, a cui convergono tutte le curve riportate, rappresentato dal caso in cui il neutrone incidente cede tutta la sua energia al sistema ($\omega_{max} = \omega_0$).

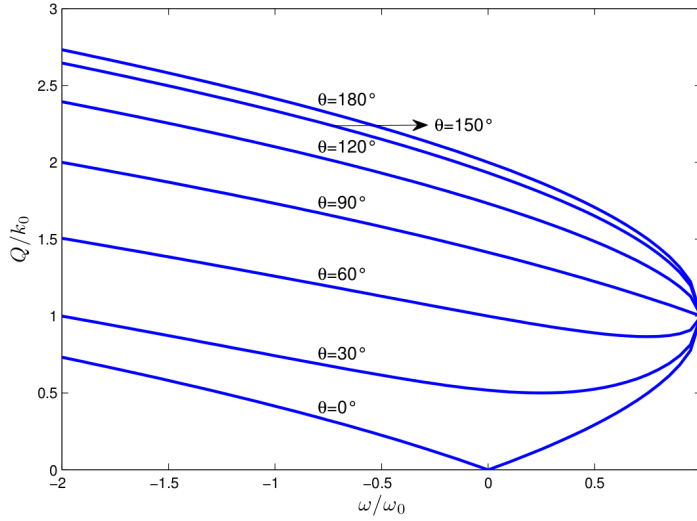


Figura 2.4. Piani cinematici accessibile per alcuni angoli di scattering

2.3 Sezione d'urto doppio differenziale e potenziale di Fermi

È possibile definire il numero di neutroni, per unità di tempo e intervallo di energia, incidenti su un campione puntiforme e non assorbente² come:

$$\frac{dI}{d\omega}(\vartheta, \omega) = \Phi_0 \left(N \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\vartheta, \omega) \right) \Delta\Omega \eta \quad (2.5)$$

con Φ_0 il flusso di neutroni monoenergetici, N il numero di atomi del campione, η l'efficienza del detector posto ad angolo ϑ sottendente un angolo solido $\Delta\Omega$, $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ la quantità sperimentalmente accessibile attraverso un esperimento di scattering e in grado di informare in merito al tipo di interazione che esso sperimenta. La $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ è detta *sezione d'urto doppio-differenziale* ed è la grandezza fondamentale in un esperimento neutronico. Integrando in energia e in angolo solido $d\Omega$ otteniamo la sezione d'urto totale di scattering avente dimensioni di un'area misurata in barn ($1 \text{ bn} \equiv 10^{-24} \text{ cm}^2$).

$$\sigma_{scatt}(\omega_0) = \int d\Omega \int_{-\infty}^{\omega_0} d\omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\vartheta, \omega) \quad (2.6)$$

Dato un processo di scattering in cui un neutrone avente stato iniziale $|\mathbf{k}_0\rangle$ e finale $|\mathbf{k}_1\rangle$ è possibile scrivere la relazione:

²Quando un neutrone interagisce con la materia può anche essere assorbito oltre che diffuso; la probabilità di assorbimento è inversamente proporzionale alla velocità del neutrone.

$$\left[\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right]_{\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}_1} = \frac{1}{N} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} \sum_{\Lambda_0 s_0} p_{\Lambda_0} p_{s_0} \sum_{\Lambda_1 s_1} |\langle \mathbf{k}_1 s_1 \Lambda_1 | V | \mathbf{k}_0 s_1 \Lambda_1 \rangle|^2 \delta(\omega + \omega_{\Lambda_0} - \omega_{\Lambda_1}) \quad (2.7)$$

Λ indica il set di numeri quantici che individuano lo stato del sistema atomico, s gli stati di spin del neutrone, p_{Λ_0} p_{s_0} sono le probabilità di occupazione dei rispettivi stati. V è un potenziale fenomenologico detto *potenziale di Fermi* che descrive l'interazione nucleo-neutrone ed è espresso come :

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.8)$$

Dalla teoria delle perturbazioni del primo ordine (regola d'oro di Fermi [43]), ricorrendo alla rappresentazione integrale della $\delta(\omega)$ e alla rappresentazione di Heisenberg dell'operatore $\exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t))$, è possibile riscrivere l'equazione 2.7 come:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{2\pi N} \frac{k_1}{k_0} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{jj'} \langle b_j^* b_{j'} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle \quad (2.9)$$

La $\delta(\mathbf{r})$ nell'espressione del potenziale rende efficacemente conto del fatto che l'interazione dei neutroni con i nuclei ha range molto corto ($\approx 10^{-13}$ cm), mentre il termine b_j rappresenta la forza di questa interazione ed è chiamata lunghezza di scattering. $R_j(0)$ e $R_j(t)$ indicano l'operatore di posizione del nucleo j -esimo al tempo 0 e al tempo t . La media $\langle \rangle$ che compare nell'integrale va intesa come una doppia media, quantistica e statistica.

Combinando le equazioni 2.6 e 2.9 si ricava la sezione d'urto totale di scattering per un nucleo isolato e fisso nello spazio:

$$\sigma_s = 4\pi |b|^2 \quad (2.10)$$

per un dato insieme di atomi, la lunghezza di scattering non ha un unico valore ma dipende dal particolare isotopo e dall'orientazione relativa tra spin del nucleo e spin del neutrone [44]. In un sistema di atomi della stessa specie si hanno quindi un valor medio della lunghezza di scattering e una certa ampiezza di fluttuazioni intorno a quest'ultimo. Queste due grandezze, denominate rispettivamente lunghezza di scattering coerente e incoerente, sono date da:

$$b_{coh} = \langle \hat{b} \rangle$$

$$b_{inc} = \sqrt{\langle |\hat{b}|^2 \rangle - |\langle \hat{b} \rangle|^2}$$

L'incoerenza dello scattering di neutroni è una proprietà generale; lo scattering è infatti completamente coerente solo nel caso particolare in cui le lunghezze di scattering sono tutte uguali, cosa che avviene per una specie mono-isotopica con atomi aventi spin zero.

Nella tabella 2.2 sono riportate le lunghezze di scattering b , la sezione d'urto totale di scattering e la sezione d'urto d'assorbimento per neutroni termici ($2200 \text{ m}^* \text{s}^{-1}$) per gli elementi che troveremo durante il corso di questa tesi.

Elemento	$b_{coe.}$	$b_{inc.}$	$\sigma_{coe.}$	$\sigma_{inc.}$	σ_a
H	-3.7406	25.274	1.7583	80.27	0.3326
D	6.671	4.04	5.592	2.05	0.000519
C	6.6511	0.001	5.551	0.001	0.00350
O	0.001	5.803	4.232	0.0008	0.00019
V	-0.402	6.35	0.0184	5.08	5.08

Tabella 2.2. Principali lunghezze di scattering b (10^{-12} cm) e sezione d'urto di scattering e d'assorbimento σ (10^{-24} cm²), compilate da L. Koester e W.B. Yelon

2.4 Fattore di struttura dinamico

Attraverso la sezione d'urto doppio differenziale è possibile ottenere informazioni su come si muovono e dove sono posizionate le molecole o gli atomi oggetto di studio. Queste informazioni sono contenute nel *fattore di struttura dinamico*, una quantità fondamentale la cui determinazione è l'obbiettivo di ogni esperimento.

Seguiremo la trattazione espressa in numerosi testi di riferimento [44, 45] provando a mettere in luce fin dall'inizio il contenuto fisico di questa grandezza.

Definiamo la funzione di autocorrelazione della densità microscopica $\varrho(\mathbf{r}, t)$, per un liquido all'equilibrio, composto da N particelle e volume V e temperatura T costante come:

$$\varrho(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t)] \quad (2.11)$$

La relazione 2.11 rappresenta la densità di probabilità che ad un certo istante t , si realizzi la configurazione in cui N particelle occupano le posizioni individuate dai vettori posizione \mathbf{R}_j con $j = 1, \dots, N$. In un ensemble canonico, è immediato verificare che il valore medio di $\varrho(\mathbf{r}, t)$ è uguale alla densità numerica macroscopica $\varrho = N/V$. È possibile allora definire la funzione di autocorrelazione detta di van Hove [46] attraverso l'equazione 2.11:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' \langle \varrho(\mathbf{r}', 0) \varrho(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \rangle = \frac{1}{\varrho} \langle \varrho(0, 0) \varrho(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (2.12)$$

Utilizzando le proprietà di invarianza traslazionale e temporale di un fluido omogeneo e isotropico ed in equilibrio termodinamico, la funzione di van Hove $G(\mathbf{r}, t)$ ci informa circa la probabilità di trovare un atomo che possiede posizione \mathbf{r} al tempo $t = 0$ nella posizione $\mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{r}'$ al tempo $t = t + t'$. La trasformata di Fourier spaziale dell'equazione 2.12 è detta *funzione intermedia di scattering*

$$F(\mathbf{Q}, t) = \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \varrho_{-\mathbf{Q}}(0) \varrho_{\mathbf{Q}}(t) \rangle = \quad (2.13)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{j, j'=1}^N \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)) \rangle \quad (2.14)$$

La *funzione intermedia di scattering* rappresenta la funzione di correlazione temporale delle componenti di Fourier di vettore d'onda \mathbf{Q} delle densità microscopica

$\varrho_{\mathbf{Q}}(t) = \sum_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t))$. Lo spettro di frequenza associato, ottenuto con un'altra trasformata di Fourier sarà dunque :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int dt \exp(-i\omega t) \sum_{j,j'=1}^N \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)) \rangle \quad (2.15)$$

per un fluido omogeneo ed isotropo $F(\mathbf{Q}, t)$ e $S(\mathbf{Q}, \omega)$ dipendono solo dal modulo di \mathbf{Q} semplificando il problema.

Le correlazione di coppie con $j \neq j'$ e $j = j'$ definiscono due contributi nell'equazione 2.15 detti rispettivamente *distinct* (d), e *self* (s). È quindi possibile riscrivere il *fattore di struttura dinamico* come:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = S_s(\mathbf{Q}, \omega) + S_d(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.16)$$

La $S(\mathbf{Q}, \omega)$ è la quantità fondamentale nello studio della dinamica dei liquidi e la sua determinazione è il principale obbiettivo degli esperimenti di scattering anelastico di particelle o radiazione. I due contributi che compongono la $S(\mathbf{Q}, \omega)$ totale forniscono informazioni riguardo alla fisica di fenomeni diversi:

1. La componente *self* fornisce informazioni sulla dinamica di singola particella.
2. La componente *distinct* è fondamentale nello studio della dinamica collettiva.

Il nostro lavoro è stato incentrato sullo studio della dinamica di singola particella.

Il confronto delle equazioni 2.9 e 2.15 evidenzia che in un esperimento di scattering, la sezione d'urto e il fattore di struttura sono strettamente legate; tuttavia non vi è una semplice proporzionalità. Il fattore che complica la relazione è fornito dalla variazione aleatoria della lunghezza di scattering in un campione. Riscrivendo l'equazione 2.7 come:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_1}{k_0} \tilde{S}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \tilde{F}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.17)$$

con

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \langle b_j^* b_{j'} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle \quad (2.18)$$

$\tilde{F}(\mathbf{Q}, t)$ è detta funzione intermedia di scattering neutronico e $\tilde{S}(\mathbf{Q}, \omega)$ è detto fattore di struttura neutronico. È interessante osservare che è possibile separare nella equazione 2.18 la media sulle posizioni dalla media sui b .

In assenza di correlazione tra le orientazioni degli spin dei nuclei e supponendo, come nel nostro caso, di utilizzare un fascio di neutroni non polarizzato, è possibile riscrivere la media sulla lunghezze di scattering come:

$$\langle b_j^* b_{j'} \rangle = \begin{cases} \langle b_j^* \rangle \langle b_{j'} \rangle = b_{coh}^2 & \text{se } j \neq j' \\ \langle |b_j|^2 \rangle = b_{coh}^2 + b_{inc}^2 & \text{se } j = j' \end{cases}$$

da cui l'equazione 2.18 risulta trasformata in:

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} [b_{coh}^2 + \delta_{j,j'} b_{inc}^2] \langle b_j^* b_{j'} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle \quad (2.19)$$

e il *fattore di struttura dinamico neutronico* è espresso come:

$$\tilde{S}(\mathbf{Q}, \omega) = (b_{coh}^2 + b_{inc}^2)S_s(\mathbf{Q}, \omega) + b_{coh}^2 S_d(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.20)$$

$$= b_{coh}^2 S(\mathbf{Q}, \omega) + b_{inc}^2 S_s(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.21)$$

In una rappresentazione di tipo ondulatorio, è possibile dire che lo scattering coerente deriva dall'interferenza fra le onde scatterate da atomi diversi, mentre, in quello incoerente, è distrutta dalla distribuzione casuale delle ampiezze delle varie onde.

Lo scattering incoerente quindi non fornisce informazioni sulle relazioni di fase (e quindi sulle posizioni degli atomi) fra onde scatterate da siti diversi, e può dunque evidenziare solo il comportamento del singolo atomo.

È importante notare che la possibilità di sondare la dinamica self è una peculiarità dei neutroni, grazie al loro diverso modo di interagire con i nuclei tramite la lunghezza b . Con i raggi X, ad esempio, l'interazione avviene con le nuvole elettroniche degli atomi e poichè la forza di questa interazione è la stessa per ogni atomo (in un sistema monoatomico), non è definibile una lunghezza di scattering incoerente e quindi alla fine non è possibile separare dal fattore di struttura totale il solo contributo self.

2.4.1 Approssimazione statica e momenti del fattore di struttura

Integrando la 2.17 nell'approssimazione in cui $\omega_0 \gg \omega$ (*approssimazione statica*), otteniamo la seguente espressione per la sezione d'urto differenziale:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\int_{-\infty}^{\omega_0} d\omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\vartheta, \omega) \right]_{\vartheta=const} \approx \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\mathbf{Q}, \omega)' \right]_{\mathbf{Q}=const=\mathbf{Q}_{el}} = S(\mathbf{Q}) \quad (2.22)$$

dove \mathbf{Q}_{el} è il valore di \mathbf{Q} nel caso di scattering elastico, $\mathbf{Q}_e = 2k_0 \sin(\vartheta/2)$ come si ricava anche dalla 2.4 nel limite suddetto. La relazione che lega la sezione d'urto differenziale al fattore di struttura statico è riportata sotto:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b_{inc}^2 + b_{coh}^2 S(\mathbf{Q}) \quad (2.23)$$

Importanza generale trovano i momenti in frequenza di $S(\mathbf{Q}, \omega)$ definiti come:

$$\bar{\omega}^n = \int \omega^n S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega, \quad \bar{\omega}_s^n = \int \omega^n S_s(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$$

In particolare i momenti di ordine zero sono:

$$\int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega = S(\mathbf{Q}) = F(\mathbf{Q}, 0), \quad \int S_s(\mathbf{Q}, \omega) d\omega = 1 \quad (2.24)$$

$S(\mathbf{Q})$ è detto *fattore di struttura statico*, in grado di fornire informazioni circa la disposizione spaziale media degli atomi. Indicando con $I(\mathbf{Q}, \omega)$ lo spettro normalizzato alla $S(\mathbf{Q})$, ovvero $I(\mathbf{Q}, \omega) = S(\mathbf{Q}, \omega)/S(\mathbf{Q})$ è possibile definire i momenti normalizzati come

$$\langle \omega^n \rangle = \int \omega^n I(\mathbf{Q}, \omega)$$

Il momento secondo in particolare, ha un espressione esatta [47]:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}^2 &= \bar{\omega}_s^2 = \frac{k_B T}{m} Q^2 \\ \langle \bar{\omega}^2 \rangle &= \bar{\omega}_s^2 = \frac{k_B T}{m} \frac{Q^2}{S(\mathbf{Q})} \end{aligned}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T la temperatura del sistema ed m la massa delle particelle. Nell'ambito di una trattazione classica, come quella qui discussa gli spettri risultano simmetrici nella variabile ω e i momenti dispari risultano tutti nulli. Nel caso quantistico e nella realtà sperimentale tuttavia $S(Q, \omega)$ non è funzione pari di ω . A causa della condizione di *bilancio dettagliato* che rispecchia l'esistenza di livelli discreti con probabilità di occupazione seguente la statistica di Boltzmann, $S(Q, \omega)$ deve soddisfare la relazione

$$S(\mathbf{Q}, -\omega) = \exp(-\hbar\omega/k_B T) S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.25)$$

2.5 Sezione d'urto doppio differenziale di un sistema molecolare

Saranno presentati a grandi linee solo i concetti e le relazioni fondamentali, in presenza di notevoli ipotesi semplificative, dell'espressione della sezione d'urto doppio differenziale nel caso di un sistema molecolare.

Si consideri un sistema formato da N molecole rigide identiche, poste all'interno di un certo volume V , alla temperatura T e si supponga che ciascuna molecola contenga n atomi. In perfetta analogia con la 2.17 e la 2.18, è possibile scrivere la sezione d'urto doppio differenziale di un sistema molecolare nel modo seguente:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\sigma_1}{\sigma_0} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \tilde{F}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.26)$$

con

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'}^N \sum_{\nu,\nu'=1}^n [b_c^{j\nu} b_c^{j'\nu'} + \delta_{jj'} \delta_{\nu\nu'} (b_i^{j\nu})^2] \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j\nu}} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j'\nu'}(t)} \rangle \quad (2.27)$$

dove $b_c^{j\nu}$ e $b_i^{j\nu}$ sono le lunghezze di scattering coerente e incoerente del nucleo ν -esimo appartenente alla molecola j -esima e $\mathbf{R}_{j\nu}$ è il vettore posizione del nucleo ν della molecola j al tempo t . Nel trattare un fluido poliatomico è utile scomporre il vettore $\mathbf{R}_{j\nu}$ nel seguente modo:

$$\mathbf{R}_{j\nu} = \mathbf{R}_j + \mathbf{r}_{j\nu}$$

in cui \mathbf{R}_j indica la posizione del centro di massa della molecola j -esima, mentre $\mathbf{r}_{j\nu}$ individua la posizione del nucleo ν -esimo della molecola rispetto al centro di massa. Se

sostituiamo l'espressione per $\mathbf{R}_{j\nu}$ nella 2.27 e facendo l'ipotesi di poter disaccoppiare il moto traslazionale del centro di massa (CM) da altri moti intramolecolari (rotazioni, vibrazioni, librazioni...), la 2.27 diventa [48]:

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j \neq j'=1}^N \sum_{\nu, \nu'=1}^n b_c^{j\nu} b_c^{j'\nu'} \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j\nu}(0)} \rangle \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j'\nu'}(t)} \rangle + \quad (2.28)$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{\nu, \nu'=1}^n [b_c^{j\nu} b_c^{j'\nu'} + \delta_{\nu\nu'} (b_i^{j\nu})^2] \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle \times \quad (2.29)$$

$$\times \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j\nu}(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j'\nu'}(t)} \rangle \quad (2.30)$$

dove i termini di tipo self sono stati separati da quelli di tipo distinct molecolari. introducendo le funzioni intermedie di scattering per i centri di massa (distinct e self molecolari)

$$F_{d,CM}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j \neq j'=1}^N \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle \quad (2.31)$$

$$F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (2.32)$$

e facendo l'ulteriore ipotesi che il potenziale intermolecolare di coppia sia isotropo (ovvero non dipende dall'orientazione relativa della molecole), ci si riduce al caso di un rotore isotropo, per il quale risulta:

$$\langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j\nu}} \rangle = j_0(Q r_{j\nu})$$

dove $j_0(Q r_{j\nu})$ indica la funzione sferica di Bessel di ordine 0. L'effetto delle vibrazioni viene poi tipicamente tenuto in conto in modo approssimato, attraverso l'introduzione del fattore di Debye-Waller [44], per rappresentare le sole vibrazioni di punto zero (nella maggiore parte dei casi, infatti, i neutroni non hanno energie sufficiente da indurre transizioni verso stati vibrazionali eccitati). Con queste nuove definizioni la 2.28 diventa

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}, t) = F_{d,CM}(\mathbf{Q}, t)u(Q) + F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t)v(\mathbf{Q}, t) \quad (2.33)$$

$$= F_{CM}(\mathbf{Q}, t)u(Q) - F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t)u(Q) + F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t)v(\mathbf{Q}, t) \quad (2.34)$$

con

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}, t) = F_{d,CM}(\mathbf{Q}, t) + F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.35)$$

$$u(Q) = \left(\sum_{\nu=1}^n b_c^\nu j_0(Qr_\nu) \right)^2 \quad (2.36)$$

$$v(\mathbf{Q}, t) = \sum_{\nu\nu'=1}^n [b_c^\nu b_c^{\nu'} + (b_i^\nu)^2 \delta_{\nu,nn'}] \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_\nu(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_\nu(t)} \rangle \quad (2.37)$$

$$= \sum_{\nu,\nu'=1}^n [b_c^\nu b_c^{\nu'} + (b_i^\nu)^2 \delta_{\nu,nn'}] \chi_{\nu\nu'}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.38)$$

la $F(\mathbf{Q}, t)$ è la funzione intermedia di scattering totale, la $u(Q)$ è un termine proporzionale al fattore di forma intermolecolare che sarà definito tra breve [49] (si noti che $u(Q)$ dipende solo dalle lunghezze di scattering coerenti), mentre la $\chi_{\nu\nu'}(\mathbf{Q}, t)$ è una quantità determinata, nell'ambito di una teoria classica, da una funzione di distribuzione $G(\Omega_0, \Omega, t)$, analoga rotazionale della funzione di self-correlazione di van Hove [46]; $G(\Omega_0, \Omega, t)$ esprime, cioè, la probabilità che una molecola abbia orientazione definita da Ω (Ω indica globalmente una terna di angoli di Eulero calcolati rispetto ad un sistema di riferimento fisso nello spazio) al tempo t , supposto che al tempo 0 avesse orientazione Ω_0 . Risulta in particolare [48]:

$$\chi_{\nu\nu'}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{8\pi^2} \int \int e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_\nu(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\nu'}(t)} G(\Omega_0, \Omega, t) d\Omega_0 d\Omega \quad (2.39)$$

considerando il caso di una molecola *spherical top*, il moto rotazionale può essere considerato isotropo e la $G(\Omega_0, \Omega, t)$ può essere sviluppata in serie dalle matrici di rotazioni $R_{mm'}^l(\Omega)$ assumendo la seguente forma [49, 50]:

$$G(\Omega_0, \Omega, t) = \sum_{lmm'} \frac{2l+1}{8\pi} F_{mm'}^l(t) \sum_{\mu} R_{m'\mu}^l(\Omega) R_{m\mu}^l(\Omega_0)^* \quad (2.40)$$

dove gli $F_{mm'}^l(t)$ sono i coefficienti dell'espansione in serie e l'asterisco * indica la matrice trasportata. Le proprietà di completezza delle matrici di rotazione permette di scrivere la funzione delta di Dirac $\delta(\Omega\Omega_0^{-1})$ nel seguente modo [51]:

$$\delta(\Omega\Omega_0^{-1}) = \sum_{lmm'} \frac{2l+1}{8\pi^2} R_{m'm}^l(\Omega) R_{m'm}^l(\Omega_0)^* \quad (2.41)$$

dall'equazione 2.40 e 2.41 discende la condizione di normalizzazione

$$\int G(\Omega_0, \Omega, 0) = \delta(\Omega\Omega_0^{-1}) \quad (2.42)$$

Per calcolare l'integrale della equazione 2.39 conviene esprimere il termine $e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{j\nu}}$ come un'espansione in serie di onde parziali, attraverso le armoniche sferiche $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$:

$$e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{j\nu}} = \sum_l i^l \sqrt{[4\pi(2l+1)]} j_l(Q, r_\nu) Y_l^0(\vartheta_\nu, \varphi_\nu) \quad (2.43)$$

$$= \sum_{lm} i^l \sqrt{[4\pi(2l+1)]} j_l(Q, r_\nu) Y_l^0(\Theta_\nu, \Phi_\nu) R_{0m}^l(\Omega_0)^* \quad (2.44)$$

dove ϑ_ν e φ_ν sono gli angoli polari del vettore \mathbf{r}_ν rispetto al sistema di riferimento fisso nello spazio con asse polare nella direzione di \mathbf{Q} mentre Θ_ν e Φ_ν sono gli angoli polari rispetto ad un sistema di riferimento solidale con la molecola e definito dagli assi principali di inerzia. Inserendo l'espansione 2.43 e la 2.40 nella 2.39 e sfruttando le relazioni di ortogonalità tra le matrici di rotazione [51] e le proprietà delle armoniche sferiche, è possibile scrivere il termine $\chi_{\nu\nu'}$

$$\chi_{\nu\nu'} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\nu) j_l(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{\nu'}) P_l(\cos \vartheta_{\nu\nu'}) F_{00}^l(t) \quad (2.45)$$

dove j_l e P_l sono: la funzione di Bessel e il polinomio di Legendre di ordine l , $\vartheta_{\nu\nu'}$ l'angolo tra i vettori \mathbf{r}_ν e $\mathbf{r}_{\nu'}$. La relazione 2.35 è dunque riassumibile come:

$$v(\mathbf{Q}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} C^l(\mathbf{Q}) F^l(t) \quad (2.46)$$

dove $F^l(t) = F_{00}^l(t)$ sono dette funzioni di rilassamento rotazionale e

$$C^l(\mathbf{Q}) = (2l+1) \sum_{\nu\nu'=1}^n [b_c^\nu b_c^{\nu'} + (b_i^\nu)^2 \delta_{\nu, \nu'}] j_l(Qr_\nu) j_l(Qr_{\nu'}) P_l(\cos \vartheta_{\nu\nu'}) \quad (2.47)$$

che può ovviamente essere scomposto in parte coerente e incoerente tramite l'identità:

$$C^l(\mathbf{Q}) = C_{coh}^l(\mathbf{Q}) + C_{inc}^l(\mathbf{Q}) \quad \rightarrow \quad v(\mathbf{Q}, t) = v_{coh}(\mathbf{Q}, t) + v_{inc}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.48)$$

Per quanto già visto, le funzioni di rilassamento dovranno soddisfare le condizioni $F_0(t) = 1$ $F_l(0) = 1$. Facendo la trasformata di Fourier della 2.33 è possibile ricavare il fattore di struttura dinamico neutronico espresso nella seguente forma:

$$\tilde{S}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} [F_{CM}(\mathbf{Q}, t) u(Q) - F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t) u(Q) + F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t) v(\mathbf{Q}, t)] \quad (2.49)$$

$$= u(\mathbf{Q}) S_{CM}(\mathbf{Q}, \omega) - u(\mathbf{Q}) S_{s,CM}(\mathbf{Q}, \omega) + \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t) v(\mathbf{Q}, t) \quad (2.50)$$

con $v(\mathbf{Q}, t)$ ottenibile 2.47 -2.48. La complicazione rispetto alla 2.20 valida nel caso monoatomico, risulta dalla sostituzione delle lunghezze di scattering con funzioni dipendenti da \mathbf{Q} e in secondo luogo dalla dipendenza attraverso $v(\mathbf{Q}, t)$ dal tempo che impedisce di estrarre la $S_{s,CM}(\mathbf{Q}, \omega)$ dall'ultimo addendo dell'equazione precedente. Separando il contributo coerente ed incoerente è quindi possibile scrivere:

$$\tilde{S}(\mathbf{Q}, \omega) = u(Q) S_{CM}(\mathbf{Q}, \omega) + \tilde{S}_s^{coh}(\mathbf{Q}, \omega) + \tilde{S}_s^{inc}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.51)$$

dove sono stati definiti i termini coerenti e incoerenti di $S_s(Q, \omega)$ tramite l'utilizzo della relazione 2.48

$$\tilde{S}_s^{coh}(\mathbf{Q}, \omega) = -u(Q)S_{s,CM}(\mathbf{Q}, \omega) + \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t) v_{coh}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.52)$$

$$\tilde{S}_s^{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} F_{s,CM}(\mathbf{Q}, t) v_{inc}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.53)$$

2.6 Dinamica di singola particella: moti diffusivi

La diffusione di una particella in un mezzo è descritta dalla legge di Fick. La formulazione nel caso microscopico utilizza la funzione di autocorrelazione di Van Hove. Imponendo la condizione iniziale $G_s(r, 0) = \delta(r)$ è possibile scrivere:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s(r, t) = D_s \nabla^2 G_s(r, t) \quad (2.54)$$

La soluzione di questa equazione differenziale è:

$$G_s(r, t) = (4\pi D_s |t|)^{3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_s |t|}\right) \quad (2.55)$$

La cui trasformata di Fourier nello spazio reciproco \mathbf{Q} è:

$$F_s(Q, t) = \exp(-Q^2 D_s t) \quad (2.56)$$

e nello spazio delle frequenze ω :

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\hbar D_s Q^2}{(\hbar D_s Q^2) + (\hbar \omega)^2} \quad (2.57)$$

La *Full width half maximum* (Γ) della lorentziana 2.57, soluzione dell'equazione di Fick nel caso microscopico, è direttamente proporzionale al coefficiente di diffusione:

$$\Gamma = \hbar D_s Q^2$$

Questa descrizione è corretta solo per piccoli Q . All'aumentare del valore di Q gli aspetti atomici del fenomeno diffusivo risultano preponderanti. In particolare il fenomeno non può essere più descritto correttamente come continuo, ma deve tenere conto della natura discreta che assume a Q elevati. In figura 2.5 è riportato l'andamento fickiano a confronto con modelli che tengono conto delle caratteristiche peculiari che si evidenziano a Q elevati. Si osserva come all'aumentare di Q il modello di diffusione di Fick diverga.

2.6.1 Diffusione per salti

L'esplorazione di regioni dello spazio reciproco tipiche delle lunghezze interatomiche ha imposto lo sviluppo di modelli in grado di descrivere gli aspetti atomici di questo fenomeno. Questi modelli hanno come caratteristica comune che per $Q \rightarrow 0$ l'andamento è di tipo fickiano. I cosiddetti *jump diffusion model* possiedono un posto particolarmente importante nella comprensione dei processi diffusivi nei liquidi. Questi modelli sono caratterizzati da due tempi distinti in cui è decomposto il moto diffusivo:

- 1) Al tempo $\tau = 0$, la particella è in una posizione \mathbf{R}_0 presso la quale esegue moti veloci.
- 2) Trascorso un tempo τ , la particella compie in un tempo $\tau_{salto} \ll \tau$ un salto di una lunghezza r_0 presso una posizione adiacente.

Questo meccanismo presenta notevoli complicazioni quando lo si vuole applicare a un sistema disordinato. Infatti, è complesso definire univocamente una lunghezza di salto r_0 . Ogni modello si differenzia proprio nella definizione r_0 e più correttamente essa è sostituita con una distribuzione di lunghezze $g(r_0)$, differente per ogni schematizzazione.

I modelli fondamentali sono rappresentati nella dipendenza in Q di Γ e nella distribuzione delle lunghezze di salto nell'equazioni successive. Il modello più semplice è stato definito per la prima volta da Chudley e Elliot [52], nel quale una particella salta continuamente tra siti adiacenti ed equivalenti rendendo $g(r_0)$ uguale a una costante. In seguito sono stati elaborati modelli più complessi da Hall e Ross [53] e poi da Singwi e Sjolander [54] differenti per la distribuzioni $g(r_0)$. Hall e Ross hanno proposto una distribuzione gaussiana, Singwi e Sjolander invece esponenziale. Nell'immagine 2.5 è riportato a titolo di esempio l'evoluzione di Γ per questi modelli al variare di Q , per una particella avente lo stesso coefficiente di diffusione macroscopico, la stesso tempo medio τ e la stessa lunghezza media $\langle r_0 \rangle$. È possibile osservare come tutti i *jump diffusion model* divergono fortemente dall'andamento fickiano all'aumentare di Q , mentre al diminuire di questo parametro il comportamento di Γ approssima quello proposto da Fick. Il limite verso infinito di questi modelli fornisce il tempo τ . Analiticamente i modelli descritti prendono le seguenti forme

$$\left. \begin{aligned} \Gamma(Q) &= \frac{\hbar}{\tau} \left(1 - \frac{\sin(Qr_0)}{Qr_0}\right), \\ g(r_0) &= \text{cost}, \end{aligned} \right\} \quad \text{Chudley-Elliot} \quad (2.58)$$

$$\left. \begin{aligned} \Gamma(Q) &= \frac{\hbar}{\tau} \left(1 - e^{(-Q^2 \langle r_0 \rangle^2 / 6)}\right), \\ g(r_0) &= \frac{2r^2}{\langle r_0 \rangle^3 \sqrt{2\pi}} e^{(-r^2 / 2 \langle r_0 \rangle^2)}, \end{aligned} \right\} \quad \text{Hall-Ross} \quad (2.59)$$

$$\left. \begin{aligned} \Gamma(Q) &= \frac{\hbar}{\tau} \frac{Q^2 r_0^2}{1 + Q^2 r_0^2}, \\ g(r_0) &= \frac{r}{r_0^2} e^{(-r / \langle r_0 \rangle)}. \end{aligned} \right\} \quad \text{Singwi-Sjolander} \quad (2.60)$$

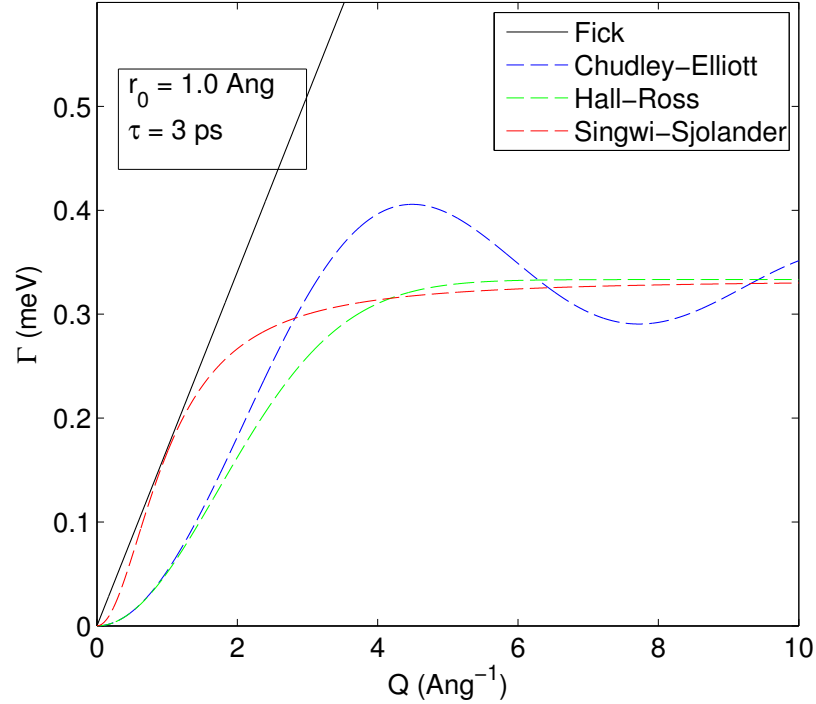


Figura 2.5. Γ calcolato in funzione di Q per differenti modelli: Fick (nero), Chudley-Elliott (blu), Hall-Ross (verde), e Singwi-Sjolander (rosso). Γ è calcolato per la stessa lunghezza $\langle r_0 \rangle = 1.0 \text{ \AA}$ tempo di persistenza $\tau = 3.0 \text{ ps}$ e lo stesso coefficiente di diffusione $D = 4.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

2.7 Fattore di struttura elastico incoerente (EISF)

L'individuazione di un moto confinato è strettamente collegata con il concetto di *elastic incoherent structure factor* (EISF). Una particella diffondente occupa vari siti nel corso del suo moto. Questi siti possono essere energeticamente differenti. Se questi siti sono adiacenti e separati dagli altri siti da una maggiore distanza o sono energeticamente sfavorevoli, essi si comportano come una sorta di trappola.

All'interno di essi la particella compie una serie di salti, eseguendo una *jump diffusion* limitata spazialmente, prima di uscire dalla trappola. Se il tempo di residenza è molto maggiore di quello della diffusione libera allora questi moti possono essere considerati indipendenti. È possibile allora fattorizzare la funzione di van Hove come:

$$G_s(r, t) = G_s(r, \infty) + \overline{G}_s(r, t) \quad (2.61)$$

il primo termine dell'equazione 2.61 rappresenta il valore assunto dalla funzione di correlazione per tempi lunghi, il secondo è il moto diffusivo. Se la particella esplora un volume che è grande rispetto alle distanze interatomiche, $G_s(r, \infty)$ tende a zero. Se la particella in questione è invece confinata in qualche volume la funzione $G_s(r, \infty)$ possiede un valore finito. Eseguendo le opportune trasformate di Fourier

si ottiene:

$$S_{inc}(Q, \omega) = S_{inc}^{el}(Q) + S_{inc}^{inel}(Q, \omega) \quad (2.62)$$

Il primo termine rappresenta il contributo elastico al segnale, ed è detto EISF, il secondo è la diffusione propriamente detta. L'EISF può essere interpretata fisicamente come il pattern di diffrazione di tutte le posizioni che una singola molecola coinvolta in un processo diffusivo fornisce all'esperimento [55]. Attraverso questo parametro è possibile ottenere informazioni in merito alla geometria presso cui la particella è confinata.

2.7.1 Moti rotazionali

Il moto rotazionale di una molecola o di un gruppo chimico è un tipico esempio di moto confinato. Consideriamo, il caso della diffusione isotropica rotazionale (diffusione rotazionale sulla superficie di una sfera). L'idea che si cela dietro questo modello è che il riorientamento delle molecole avviene tramite rotazioni random attraverso piccoli angoli. È possibile allora scrivere l'equazione di Fick 2.54 per questo caso come:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\Omega, t) = D_R \nabla^2 P(\Omega, t) \quad (2.63)$$

in cui Ω descrive l'orientazione angolare della particella tramite gli angoli ϑ, φ e P rappresenta la probabilità di trovare in un tempo t la particella con un'orientazione Ω . Risolvendo l'equazione con le opportune condizioni al contorno, si giunge alla definizione di una analoga funzione intermedia di scattering e funzione di struttura dinamica, in cui appare evidente il contributo dell'EISF.

$$F_s^R(Q, t) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(Qa) e^{-D_R l(l+1)t} \quad (2.64)$$

$$S_s^R(Q, \omega) = j_0^2(Qa) \delta(\hbar\omega) \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) j_l^2(Qa) \frac{1}{\pi} \frac{\hbar D_R l(l+1)}{(\hbar D_R l(l+1))^2 + (\hbar\omega)^2} \quad (2.65)$$

dove $j_l(a)$ rappresenta la funzione di Bessel sferica di ordine l e R è il raggio rotazionale.

Nel caso invece di un moto che consiste nel salto tra siti equivalenti posti sulla circonferenza di raggio a (la particella salta avanti e indietro tra siti isoenergetici), la funzione di struttura dinamica è riscrivibile come:

$$S_s(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\hbar, \omega) + \sum_{j=1}^N A_j(Q) \frac{1}{\pi} \frac{2\hbar/\tau_j}{(2\hbar/\tau_j)^2 + (\hbar\omega)^2}$$

$$A_j(Q) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N j_0(Qa_n) \cos(2l\pi n/N)$$

$$a_n = 2a \sin(\pi n/N)$$

$$\tau_j^{-1} = \frac{2}{\tau} \sin^2(\pi j/N)$$

con ancora ben evidente il contributo dovuto allo scattering elastico incoerente rappresentato dal fattore A .

Capitolo 3

Spettroscopia quasi-elastica e inelastica

Nel corso di questo capitolo saranno ricordate le principali informazioni che possono essere ricavate con la spettroscopia quasielastica e inelastica di neutroni. Una parte sarà dedicata anche a quanto ottenuto in passato per l'acqua, un riferimento fondamentale per la nostra ricerca.

3.1 Spettroscopia quasi-elastica

La spettroscopia quasi-elastica di neutroni (QENS) è una tecnica che consente di ottenere il fattore di struttura dinamico a piccoli valori di energia scambiata tra il neutrone e il campione, ossia a valori di energia prossimi al valore del picco elastico ($E=0$). Il QENS è utilizzato efficacemente per studiare i moti stocastici nella materia condensata quali rotazioni e traslazioni. Altri fenomeni come le vibrazioni sono considerati solo come un effetto secondario che contribuisce con un fondo, non sempre di facile individuazione, all'intensità del segnale. Questa tecnica è particolarmente adatta quando si voglia seguire la dinamica molecolare di singola particella in sistemi contenenti atomi di ^1H o, in misura minore, atomi di ^2H , ^7Li , Na, Ag, e Cl [56]. La sensibilità a un numero piuttosto ridotto di elementi chimici, non risulta essere tuttavia un grande limite poichè l'idrogeno è l'elemento maggiormente presente nell'universo, risultando presente nella maggior parte delle molecole. Uno dei punti di forza della tecnica neutronica è rappresentato dalla possibilità di seguire una dinamica di un'entità precisa attraverso l'uso di un'opportuna sostituzione isotopica. Il caso dell'atomo di idrogeno e di deuterio è emblematico. I due elementi possiedono un'enorme differenza tra le loro sezioni d'urto incoerente. La deuterazione selettiva di una parte ben definita del sistema, consente di focalizzare la misura sulla rimanente parte idrogenata.

Nella figura 3.1 sono evidenziate le intensità relative delle sezioni d'urto coerente ed incoerente di alcuni degli atomi maggiormente diffusi in natura. L'atomo di idrogeno risulta evidente essere il candidato ideale per uno studio delle proprietà di singola particella (ossia incoerenti) in un esperimento di neutroni.

La biologia, la chimica e le scienze dei materiali trovano in questa tecnica un prezioso alleato, rendendo possibile ad esempio seguire: la dinamica delle proteine

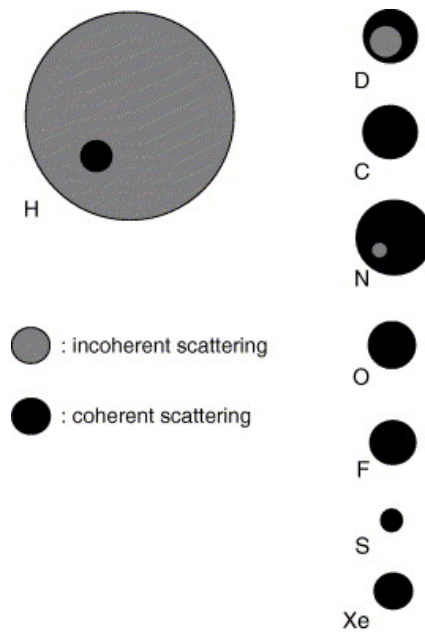


Figura 3.1. Rappresentazione grafica della sezione d'urto coerente e incoerente per alcuni isotopi di elementi comuni. In grigio chiaro la sezione d'urto incoerente in nero la sezione d'urto coerente. Si osserva come la sezione d'urto incoerente dell'deuterio è drasticamente maggiore rispetto a tutti gli altri elementi.

[57] o della loro acqua di idratazione [58], la dinamica di liquidi complessi (come nel nostro caso) [41], di liquidi ionici [59], di molecole in mezzi porosi [60, 61], dinamiche su catalizzatori [62] o processi su membrane nelle pile a combustibile [63].

Nel dettaglio, la spettroscopia quasi-elastica incoerente di neutroni permette di investigare processi dinamici su scala microscopica, in un range temporale esteso tra 10^{-13} s e 10^{-7} s, in uno spazio reciproco esteso approssimativamente tra 0.1 \AA^{-1} e 3 \AA^{-1} , permettendo di studiare il meccanismo molecolare alla base di questi fenomeni, e di capire se le dinamiche osservate risultano essere localizzate o meno. In figura 3.2 sono riportate, semplificate, il fattore di struttura dinamico e la funzione intermedia di scattering di due liquidi. A destra si osserva la tipica forma lorentziana posseduta dallo spettro QENS di un liquido a un Q dato. La linea tratteggiata rappresenta un liquido che non possiede confinamento mentre in linea continua è rappresentato il caso di un liquido confinato. Si osserva, nel caso confinato, sommato al contributo lorentziano, la presenza di un contributo assimilabile a una delta di Dirac, indice di una diffusione elastica come quella che potrebbe provenire da un moto confinato. A sinistra della stessa figura 3.2 è riportata la funzione intermedia di scattering, si osserva come nel caso della diffusione libera per tempi lunghi il valore della $F(Q,t)$ approssimi lo zero mentre questo non avviene nel caso di confinamento.

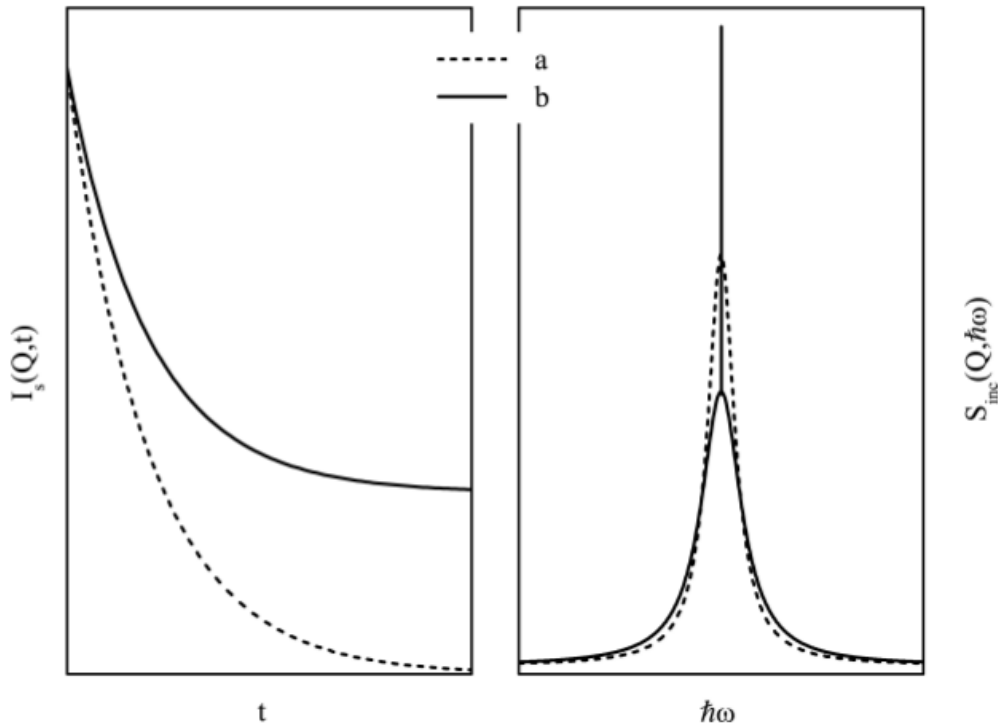


Figura 3.2. $S(Q,\omega)$ e $I(Q,t)=F(Q,t)$ di un liquido modello. A destra: è riportata il fattore di struttura dinamico nel caso di un liquido che presenta diffusione libera (linea tratteggiata) e diffusione confinata (linea continua). A sinistra sono riportate le corrispondenti funzioni di scattering intermedie.

3.1.1 Il caso dell'acqua

Sono varie le tecniche che hanno contribuito a studiare la dinamica dell'acqua. Misure di NMR [64], spettroscopia dielettrica [65] e spettroscopia 2D infrarossa [66, 67], solo per citarne alcune, hanno permesso di comprendere meglio i fenomeni di trasporto in questa sostanza. La presenza del legame idrogeno rende complicata l'interpretazione dei moti molecolari tramite modelli semplici a causa dell'energia elevata, la forte direzionalità e la sua natura cooperativa.

La spettroscopia QENS, in virtù della sua spiccata sensibilità nei confronti dell'idrogeno, è particolarmente adatta per studiarne la dinamica diffusiva. I primi esperimenti permisero di caratterizzare la diffusione come un processo a salti [68]. Successivamente, Teixeira et al. [69], con un lavoro considerato fondamentale per la tecnica, hanno proposto la presenza di tre diversi contributi nel processo diffusivo, disaccoppiati tra loro. La funzione intermedia totale di scattering assume la forma:

$$F_{tot}(Q, t) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle / 3) R(Q, t) T(Q, t) \quad (3.1)$$

dove i tre contributi rappresentano:

- 1° contributo: descrizione della dinamica vibrazionale del sistema tramite un

fattore Debye-Waller nella forma:

$$\exp(-Q^2 \langle u_{rms}^2 \rangle / 3) \quad (3.2)$$

In cui $\langle u_{rms}^2 \rangle$ rappresenta l'ampiezza quadratica media delle vibrazioni termiche, il cui valore risulta in ottimo accordo con i risultati ottenuti tramite altre tecniche e indipendente dalla temperatura [70] ($u_{rms}=0.48 \text{ \AA}$).

- 2° contributo: fornisce il contributo rotazionale a basse frequenze e interpretato tramite l'approccio proposto da Sears [48]. Definito come:

$$R(Q, t) = j_0^2(Qa) + 3j_1^2(Qa) \exp[-t/(3\tau_1)] + 5j_2^2(Qa) \exp[-t/(\tau_1)] \quad (3.3)$$

in cui a è una distanza pari a 0.98 \AA , confrontabile alla distanza O-H e τ_1 è un tempo associato alla diffusione rotazionale su una sfera. Questo contributo descrive la dinamica che sperimenta un protone quando non tutti i legami idrogeno sono distrutti ed è immaginabile come un oscillatore armonico smorzato su una superficie sferica con un tempo caratteristico dell'ordine del picosecondo, passato il quale avviene il fenomeno diffusivo vero e proprio.

- 3° contributo: descrive il moto traslazionale delle molecole d'acqua tramite l'equazione:

$$T(Q, t) = \exp[-\Gamma(Q)t] \quad (3.4)$$

dove il *jump diffusion model* di Singwi-Sjolander, con una distanza di salto media $r_0=1.6 \text{ \AA}$ fornisce il coefficiente di diffusione tramite la relazione:

$$\Gamma(Q) = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2\tau_0} \quad (3.5)$$

Qvist et al., [41] hanno proposto un evoluzione di questo modello nel 2011. Il modello interpretativo, più complesso, scaturisce dalla comparazione dei risultati ottenuti tramite le simulazioni di dinamica molecolare (MD) e i nuovi dati QENS raccolti. In particolare gli autori osservano tramite le simulazioni di dinamica molecolare un andamento complesso delle lunghezze di salto nel moto diffusivo delle molecole e sottolineano come il contributo rotazionale risulti essere una sovra-semplificazione del secondo regime, non avendo la stessa dipendenza termica rispetto a quella ottenuta tramite altre tecniche [41].

Il lavoro definisce dunque due dinamiche, di cui quella oggetto di studio del QENS è suddivisa in due sotto categorie.

1. *Dinamica vibrazionale*: associato dagli autori a un fattore di Debye-Waller. Include tutti i moti che avvengono in una scala temporale inferiore al picosecondo (approssimativamente 100 fs) e per questa ragione non chiaramente identificabile dal QENS. Tra i quali: le librazioni del gruppo O-H, le vibrazioni dei legami idrogeno [71, 72, 73] e moti collettivi [74, 75, 76].
2. *Dinamica strutturale*: relativa alla più lenta riorganizzazione del network creato dal legame idrogeno attraverso il quale le molecole cambiano di posizione [77]. Tale riorganizzazione avviene su due scale temporali separate che corrispondono a due distinti contributi:

- (a) *Dinamica intra-bacino*: gli autori osservano attraverso l'ispezione delle traiettorie di dinamica molecolare, la presenza di zone spaziali in cui la molecola persiste per un tempo maggiore. Le fluttuazioni intra-bacino rappresentano un contributo veloce di tipo confinato. Questa dinamica è paragonabile a quella che in precedenza [69] era stato considerato come il contributo rotazionale a basse frequenze. L'osservazione delle traiettorie MD in figura 3.3 mostra che la loro forma è complessa e non può essere approssimata semplicemente come quella di una sfera di raggio costante.
- (b) *Dinamica inter-bacino*: a questa dinamica è associato il moto diffusivo vero e proprio causato dal salto di una molecola da un bacino dinamico al successivo attraverso una lunghezza di salto apparente d .

La figura 3.3 evidenzia la presenza delle due dinamiche strutturali. L'origine mi-

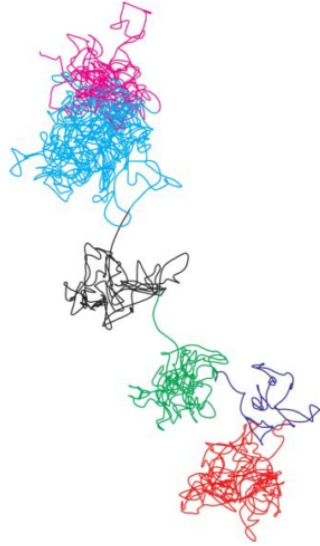


Figura 3.3. Traiettoria di 75 ps del centro di massa di una molecola d'acqua a 254K. I *bacini dinamici* identificati tramite un *coarse-graining algorithm* responsabili della descrizione offerta dal modello proposta da Qvist sono identificati tramite colori differenti. L'ordine cronologico e la lunghezza di salto tra il centro dei bacini è: rosso(1.51Å)->Blu(1.86Å)->Verde(2.08Å)->Nero(2.79Å)->Ciano(1.05Å)->Magenta

croscopica di questa formalizzazione deriva dall'ispezione delle traiettorie fornite dalla dinamica molecolare (vedi Fig.3.3). Matematicamente allora la dinamica strutturale si può esprimere come una fattorizzazione di due contributi statisticamente indipendenti nello spazio del tempo dei momenti:

$$F_s(Q, t) = F_{veloce}(Q, t)F_{inter-bacino}(Q, t) \quad (3.6)$$

$F_{inter-bacino}(Q, t)$ è responsabile del moto diffusivo ed è espressa tramite un esponenziale dove $\tau_{inter-bacino}$ rappresenta il tempo tra salti successivi:

$$F_{inter-bacino}(Q, t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{inter-bacino}(Q)}\right) \quad (3.7)$$

mentre $F_{veloce}(Q, t)$ essendo un moto ristretto decade a un valore di plateau $A(Q)$ riferita come l'EISF del sistema, ed espressa tramite:

$$F_{veloce}(Q, t) = A(Q) + [1 - A(Q)] \exp\left(-\frac{t}{\tau_L(Q)}\right) \quad (3.8)$$

combinando 3.8 con 3.7 come espresso nella 3.6 si ottiene la funzione di fit dell'ISF:

$$F_s(Q, t) = A(Q) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{inter-bacino}(Q)}\right) + [1 - A(Q)] \exp\left[-t\left(\frac{1}{\tau_{inter-bacino}} + \frac{1}{\tau_L}\right)\right] \quad (3.9)$$

che attraverso una trasformata di Fourier nello spazio delle frequenze diventa:

$$S(Q, \omega) = C_{vibr}(Q)[A(Q)L_{inter-bacino}(Q, \omega) + (1 - A(Q))L_{veloce}(Q, \omega)] + B(Q) \quad (3.10)$$

I parametri riportati nell'equazione 3.10 sono associabili alle seguenti interpretazioni:

- $C_{vibr}(Q)$: rappresenta nell'approssimazione quasi-armonica la dinamica vibrazionale del sistema. La relazione 3.11 permette di conoscere lo spostamento quadratico medio $\langle u^2 \rangle$

$$C(Q) = C(0) \exp\left(-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle Q^2\right) \quad (3.11)$$

Nel caso in questione il suo valore è pari a 0.56.-0.60 Å.

- $A(Q)$ rappresenta l'EISF del sistema studiato e tiene conto del sopracitato confinamento del dinamica veloce. $A(Q)$ ha una dipendenza da Q molto più debole di quella trovata in [69], indice di un confinamento diverso. Qvist associa questa grandezza alla forma e alla dimensione, in particolare al raggio di girazione, che possiedono i bacini dinamici.
- $L_{inter-bacino}(Q, \omega)$ rappresenta il contributo traslazionale dovuto al salto della molecola tra bacini adiacenti. Il coefficiente di diffusione può essere ottenuto tramite la relazione

$$\Gamma_{inter-bacino}(Q) = \frac{1}{\tau_{inter-bacino}} = \frac{DQ^2}{1 + (Qd^2)/6} \quad (3.12)$$

in cui D è il coefficiente di diffusione e d è denominata *apparent jump length*. Il parametro permette di tener da conto dell'eterogeneità spaziale che possiedono i bacini. La definizione di d rende questo modello un caso generale del caso particolare del modello proposto da Teixeira.

- $L_{veloce}(Q, \omega)$ rappresenta la complessa dinamica che avviene all'interno dei bacini a cui è sommato il contributo fornito dalla dinamica inter-bacino come espresso nell'equazione 3.8. Attraverso questo funzione è possibile ottenere il tempo τ_L legato al tempo trascorso dalla molecola all'interno del bacino come:

$$\tau_L(Q) = \frac{1}{\Gamma_{veloce} - \Gamma_{inter-bacino}} \quad (3.13)$$

- $B(Q)$ rappresenta tutti quei fenomeni troppo veloci per essere determinati dal QENS e tutte le fonti di errore sperimentali.

3.2 Spettroscopia vibrazionale

La spettroscopia vibrazionale di neutroni è una tecnica nella quale sono utilizzati i neutroni per determinare la dinamica vibrazionale di atomi o molecole nei solidi. Questa tecnica viene anche indicata *Incoherent Inelastic Neutron Scattering* (IINS). Questa tecnica fornisce informazioni simili a quelle ottenibili tramite la spettroscopia infrarossa (IR) e Raman.

Il punto chiave di questa tecnica risiede nella proprietà del neutrone di possedere sia massa che energia. Un evento di scattering risulta possedere allora un elevato scambio di energia e di momento, rendendo accessibile un ampio range di energie e Q . L'energia trasmessa allora è possibile scriverla come:

$$E_T = E_i - E_f \quad (3.14)$$

dove gli indici i e f stanno per incidente e finale. Il momento trasferito è dato da:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad \mathbf{k} \equiv 2\pi/\lambda \quad (3.15)$$

\mathbf{k} (\AA^{-1}) è il vettore d'onda, λ (\AA) è la lunghezza d'onda del neutrone.

Il Raman è anche essa una tecnica che si basa sullo scattering inelastico, a causa della natura dei fotoni e della lunghezza d'onda utilizzata rende di fatto accessibile solo fenomeni per cui $Q=0$. Per l'IR il vettore incidente è ancora più piccolo essendo la lunghezza d'onda più lunga e per un processo di assorbimento k_f è zero e quindi $Q=0$. Così sia l'infrarosso che il Raman sono soggette alle regole di selezione che impongono l'osservazione delle sole transizioni a $Q=0$.

La spettroscopia inelastica di neutroni grazie alla natura nucleare dell'interazione neutrone-nucleo può rilevare aspetti coerenti ed incoerenti del sistema studiato. Per i sistemi ricchi di atomi di idrogeno (come nel nostro caso) il segnale sarà prettamente incoerente. Il fattore di struttura dinamico di un sistema allora può essere definito come:

$$S(Q, \omega_\nu)_l^n = \sigma_{tot} \frac{[(Q \cdot U_l^\nu)^2]^n}{n!} \exp(-Q \cdot \sum_\nu U_l^\nu)^2 \delta(\omega - n\omega_\nu) \quad (3.16)$$

L'equazione fornisce l'intensità relativa del modo $\delta(\omega - n\omega_\nu)$ determinato al momento Q , a un energia trasferita ω_ν , per l'atomo l con sezione d'urto totale σ_{tot} . Il valore di n indica lo stato finale del modo eccitato, $n=0$ rappresenta allora, lo scattering elastico ($0 \leftarrow 0$), $n=1$ rappresenta la transizione fondamentale ($1 \leftarrow 0$) e via di seguito; U rappresenta l'ampiezza quadratica media dello spostamento dell'atomo nel modo selezionato. L'equazione 3.16 è composta da due termini differenti: il fattore pre-esponenziale $Q \cdot U_l$ aumenta con il momento trasferito o con lo spostamento dell'atomo. Il secondo termine invece è comunemente noto come fattore di Debye-Waller e decresce più velocemente rispetto al prefattore a causa della sua dipendenza quadratica; a causa della forte dipendenza dalla temperatura di questo fattore esponenziale è uso comune effettuare le misure dello spettro vibrazionale a basse temperature tipicamente inferiori a 20K.

Ancora una volta la sostituzione isotopica rappresenta un utile strumento per esaltare una parte piuttosto di un'altra all'interno di una molecola. In particolare per il caso dell'idrogeno la sostituzione di questo atomo con un deuterio comporterà

un'intensità minore del modo unito a uno shifting a frequenze più basse a causa del rapporto di massa.

L'enorme sezione d'urto che possiedono gli atomi di idrogeno rendono questa tecnica particolarmente utile per studiare aspetti che coinvolgono i catalizzatori, i composti organici e organometallici, in tutti i sistemi che traggono il loro interesse dalla presenza di legami idrogeno e nella dinamica vibrazionale di macromolecole di sintesi o di origine biologica [78].

Ulteriori vantaggi dell'IINS è rappresentato dalla possibilità di utilizzare *sample environment* complessi (grazie alla alta penetrazione dei neutroni nella materia) e la possibilità di calcolare adeguatamente le intensità dei modi normali attraverso le simulazioni *ab-initio* (L'intensità delle bande IINS è strettamente collegata con lo spostamento degli atomi).

Storicamente gli strumenti utilizzati per questo tipo di misure sono spettrometri a geometria indiretta: TOSCA (illustrato nel capitolo successivo) è uno di questi. Questi strumenti forniscono ottimi risultati per bassi numeri d'onda, poi a causa di una diminuzione della risoluzione con l'aumento dell'energia trasferita e soprattutto a causa dell'impatto più elevato del fattore di Debye-Waller per alti Q, forniscono un segnale allargato e poco intenso per alti numeri d'onda. Al contrario gli strumenti a geometria diretta presentano una maggiore complessità costruttiva, una minore risoluzione ma permettono di esplorare anche la zona ad alta energia dello spettro vibrazionale dove avvengono ad esempio i fenomeni di stretching dei C-H. Per misurare questi fenomeni allora occorre utilizzare degli strumenti a geometria diretta che permettono una maggiore libertà dei parametri sperimentali, in cambio di una peggiore risoluzione. Utilizzando uno strumento a geometria diretta sarà possibile misurare lo spettro al Q appropriato. A bassi Q allora sarà possibile accedere ad alte energie.

In figura 3.4 è riportato un grafico che spiega meglio il concetto. Si osserva la presenza di diverse zone sovrapposte, relative al dato ottenuto da uno strumento a geometria diretta, a diverse lunghezze d'onda. La linea bianca rappresenta i valori registrati dai detector di TOSCA. È possibile osservare che uno strumento a geometria diretta può accedere a più piccoli Q.

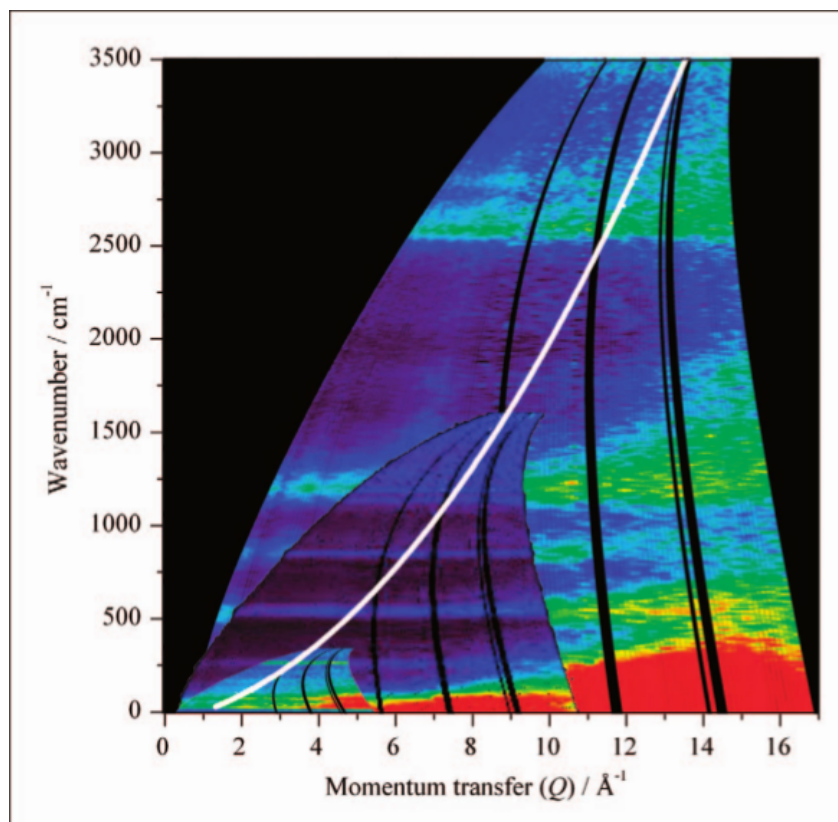


Figura 3.4. $S(Q, \omega)$ del propino ottenuto da due strumenti diversi [79]. La mappa colorimetrica riporta il dato ottenuto tramite uno spettrometro a geometria diretta come MAPS. La linea bianca rappresenta il dato ottenuto tramite uno strumento a geometria indiretta come TOSCA.

Capitolo 4

Strumenti sperimentali e computazionali

In questo capitolo descriveremo gli spettrometri utilizzati in questo lavoro di tesi, la procedura di riduzione del dato grezzo e concluderemo con una sezione dedicata alla dinamica molecolare e al protocollo simulativo utilizzato.

4.1 Strumenti a tempo di volo

Gli strumenti a tempo di volo, detti anche ToF *time of flight* sono una delle principali classi di spettrometri a neutroni. Il criterio alla base del funzionamento di questi spettrometri è la misura delle velocità e quindi delle energie, dei neutroni misurando il *tempo di volo* impiegato dal neutrone a percorrere una distanza nota.

I neutroni diffusi dal campione vengono pertanto rivelati in funzione del tempo e in funzione dell'angolo di scattering. L'utilizzo di un rivelatore esteso consente di coprire una regione estesa nelle variabili coniugate Q e ω .

Gli strumenti ToF hanno una storia comune con la scoperta del neutrone. La loro origine risale al 1935, uno strumento di questo tipo fu usato per determinare l'energia posseduta dai neutroni scaturiti da una sorgente Rn-Be [80]. Enrico Fermi utilizzò proprio un ToF per effettuare le sue misure sulla dipendenza energetica dell'assorbimento del boro [81] contribuendo alla comprensione dei processi nucleari. L'utilizzo per fini spettroscopici risale al 1956, con la presentazione del brevetto di Ragent [82]. L'introduzione di questi strumenti aprì le porte allo studio di campioni sempre più complessi.

Il successo di questi strumenti deriva dall'ampia gamma di fenomeni fisici che possono essere studiati, come ad esempio:

- Le dinamiche traslazionali e rotazionali (scattering quasi-elastico).
- Le eccitazioni vibrazionali o magnetiche (scattering inelastico).
- I potenziali rotazionali (*rotation tunneling spectroscopy*).

Gli strumenti ToF sono suddivisi in due categorie:

- Geometria diretta: un fascio monocromatico di neutroni incide su un campione e l'energia finale è rilevata dai detector.
- Geometria indiretta: un fascio policromatico di neutroni incide su un campione e l'energia finale è selezionata tramite un filtro o un cristallo e rilevata dai detector.

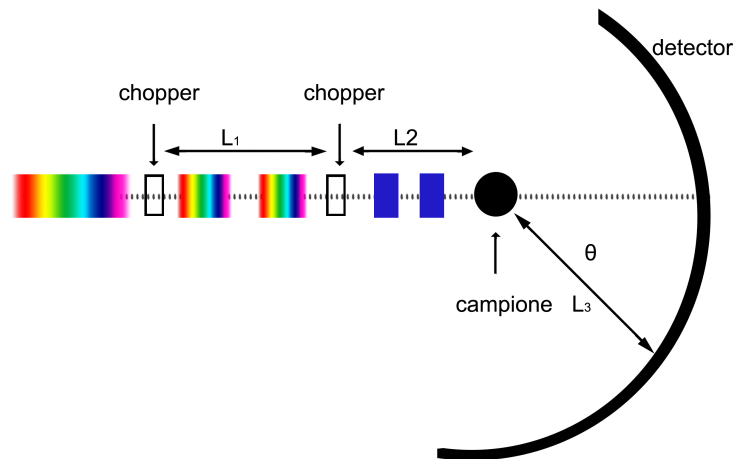


Figura 4.1. Schema generale di uno strumento a tempo di volo

I componenti essenziali di uno strumento ToF a geometria diretta presso una sorgente continua¹ sono tre: due *chopper* (in alcuni casi un *chopper* può essere sostituito da un cristallo monocromatore) e un detector. Un esempio è riportato in figura 4.1.

Un *chopper* è un dispositivo meccanico che permette il passaggio selettivo di neutroni attraverso la rotazione di un disco dotato di una finestra o una fenditura. In figura 4.1 si osservano due *chopper* con compiti diversi. Il primo *chopper* crea degli impulsi di neutroni dal fascio policromatico e continuo proveniente dalla sorgente. Il secondo *chopper*, tramite la scelta di un opportuna velocità di rotazione seleziona solo i neutroni dotati della desiderata lunghezza d'onda. La lunghezza d'onda è proporzionale alla velocità del neutrone e solo quelli dotati di una velocità opportuna, saranno in grado di attraversare il secondo *chopper*. Ai neutroni sopravvissuti è associato un tempo $t = 0$. Percorso uno spazio noto e costante L_2 , precedente all'interazione con il campione, il neutrone è soggetto al fenomeno di scattering. La particella diffusa percorre dunque uno spazio L_3 in funzione dell'energia e del

¹Le sorgente di neutroni si dividono in due tipi, continue (fondamentalmente reattori come l'ILL) e pulsate (fondamentalmente sorgenti per spallazione come ISIS). Per maggiori dettagli vedi in appendice A.

momento scambiato con il campione. I neutroni diffusi sono quindi rilevati dai detector².

L'energia scambiata dal neutrone con il campione è ottenuta tramite l'equazione 4.1. La lunghezza L_3 è riportata in figura 4.1, t_0 rappresenta il tempo di volo di un neutrone elasticamente diffuso, $\Delta t = t - t_0$ la differenza in tempo di volo tra il neutrone elasticamente e inelasticamente diffuso.

$$E = \hbar\Delta\omega = \frac{1}{2}m(\Delta v)^2 = \frac{1}{2}mL_3^2 \left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{t} \right)^2 = \frac{1}{2}mL_3^2 \left(\frac{\Delta t}{t_0^2 + t_0\Delta t} \right)^2 \quad (4.1)$$

Ricordando le condizioni poste nell'equazione 2.2 allora è possibile esprimere la dipendenza di Q e ω tramite:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 + k_1^2 - 2k_0k_1 \cos(\vartheta)) \\ &= 2E_0 - \hbar\omega - \sqrt{E_0(E_0 - \hbar\omega) \cos(\vartheta)} \end{aligned}$$

L'intensità ottenuta da uno strumento ToF è espressa in funzione di ϑ e t e successivamente convertita in Q e ω .

La limitatezza della precisione ottenibile nella misura di ogni grandezza fisica comporta un'incertezza in ogni misura effettuata. Sperimentalmente essa è rappresentata da una funzione di risoluzione. Nel caso dei neutroni, questa funzione ha forma gaussiana.

4.1.1 Lo spettrometro IN5

Lo strumento IN5 (Institut Laue-Langevin, Francia) utilizzato per effettuare le misure in questa tesi è uno spettrometro a geometria diretta [83]. Attraverso la selezione delle lunghezze d'onda tramite la regolazione delle velocità di rotazione dei chopper consente di ottenere una ampia flessibilità nella selezione del range energetico e dei momenti trasferiti analizzati. Possedendo un notevole counting rate permette di eseguire analisi con un'ottima statistica.

Lo schema generale dello strumento è riportato in figura 4.2. Il sistema di detector è costituito da un ampio array di tubi di ^3He distanti 4 metri dall'asse del campione con un'area di circa 30 m^2 capaci di coprire gli angoli tra 12° e 135° .

Lo strumento è tipicamente utilizzato per studiare numerosi fenomeni nella materia condensata come:

- Diffusione locale e a lungo raggio in sistemi disordinati (liquidi, solidi amorfi, polimeri...).
- Dinamica della materia soffice (proteine, gel e membrane...).
- Studio di sistemi quantici o di sistemi superconduttori a basse temperature.

² Generalmente i detector sono costituiti da una serie di tubi riempiti ^3He , ^3He è un elemento dotato di enorme sezione d'urto d'assorbimento. Al passaggio dei neutroni il gas dà luogo alla reazione nucleare: $^3_2\text{He} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^3_1\text{H} + ^1_1\text{p} + 0.764\text{MeV}$. L'energia prodotta è rilevabile elettronicamente.

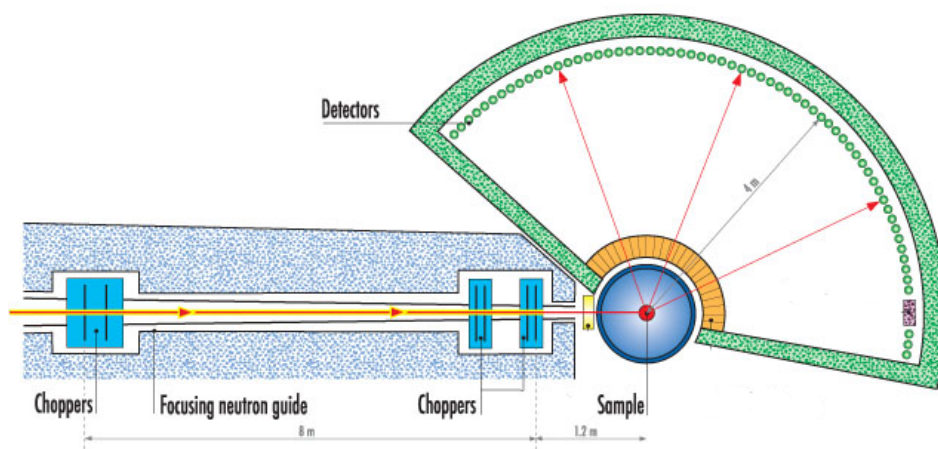


Figura 4.2. Schema dello strumento IN5 presso l'istituto Laue-Langevin.

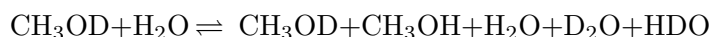
4.1.2 Presentazione dei dati raccolti presso IN5

Presso lo strumento IN5 sono stati raccolti gli spettri QENS relativi alle soluzioni acqua-metanolo in funzione della loro frazione molare a temperatura e pressione ambiente. Le due soluzioni oggetto di misura sono state:

- Soluzione $\langle CH_3 \rangle$: $X \cdot CH_3OD : (1-X)D_2O$ ($X=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)
- Soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$: $X \cdot CD_3OH : (1-X)H_2O$ ($X=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)

Le frazioni molari in metanolo raccolte sono comprese tra $X=0.0$ e $X=1.0$ con passo pari a 0.2. I campioni sono stati preparati a partire dai componenti puri forniti da Sigma-Aldrich per il metanolo e dall'ILL per l'acqua. Tutti i campioni sono stati purificati tramite un filtro (20-nm filter Anatope 10+, Whatman) applicato a una siringa.

Il nostro interesse è stato studiare la variazione della dinamica delle due molecole presenti al variare della concentrazione. Il tipo di deuterazione utilizzato ha permesso di evitare contaminazioni dovute a processi di scambio dei protoni tra le molecole di metanolo e di acqua. Deuterazioni ibride, del tipo $CH_3OH:D_2O$, avrebbero registrato anche la dinamica equilibrio acido-base come schematicamente riportato sotto:



La prima soluzione, $\langle CH_3 \rangle$, si focalizza principalmente sulla dinamica del metanolo. Il contributo incoerente fornito dai 3 atomi di idrogeno presenti sul gruppo metilico risulta essere sempre preponderante su qualsiasi altro contributo

incoerente fornito dai rimanenti atomi che costituiscono la soluzione. Con la seconda soluzione, $\langle OH : H_2O \rangle$, abbiamo studiato la dinamica dei componenti idrofilici della soluzione. Occorre osservare che i risultati mostrati per questa soluzione sono focalizzati prima sull'acqua per concentrazioni inferiori a $X=0.6$ e poi sul gruppo ossidrilico del metanolo per concentrazioni superiori a $X=0.6$. Per il caso $X=0.6$ il contributo incoerente fornito dalla molecola di metanolo è pressochè uguale a quello fornito dalle molecole d'acqua, rendendo non univoca l'assegnazione della dinamica osservata. In figura 4.3 è riportato attraverso una serie di istogrammi il valore assunto dalla sezione d'urto incoerente pesata dalla frazione molare, per le due molecole in soluzione. È riportato in rosso il contributo fornito dal metanolo e in blu quello dell'acqua. Si osserva come la soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$ possieda un andamento bimodale. È riportato inoltre l'andamento della sezione d'urto del campione totalmente idrogenato, utilizzato come campione di controllo. Si osserva che fino a concentrazione $X=0.2$ possiede un andamento simile alla soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$, $X=0.4$ rappresenta un caso ibrido e le concentrazioni a maggiore contenuto di metanolo risultano equivalente alla soluzione $\langle CH_3 \rangle$.

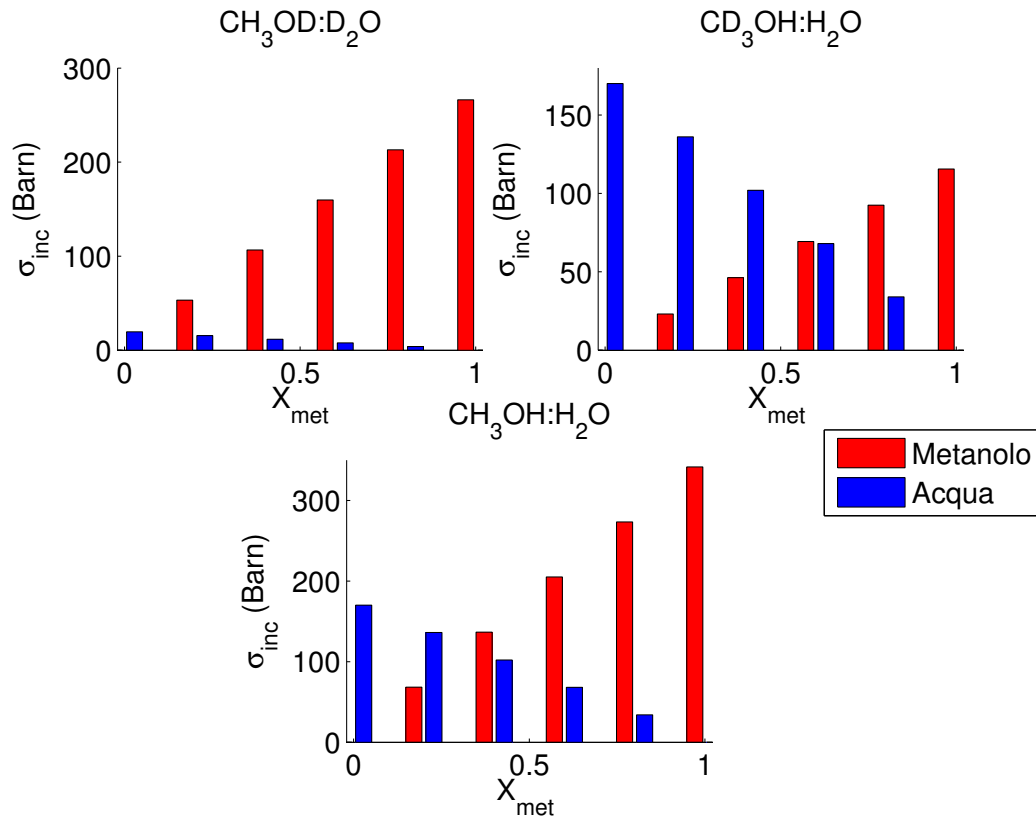


Figura 4.3. Contributi separati della sezione d'urto incoerente dei vari campioni raccolti

La lunghezza d'onda incidente λ_0 è stata pari a 5 \AA , ottenuta settando la velocità del chopper primario a 12000 rpm e del chopper secondario a 8000 rpm. La scelta della lunghezza d'onda pari a 5 \AA ha permesso di esplorare lo spazio in Q compreso tra 0.2 \AA^{-1} e 2.2 \AA^{-1} . La temperatura di esercizio è stata di 300K tenuta costante in un range di 0.1 K attraverso il criostato Orange del ILL.

Per effettuare le misure è stata utilizzata una cella standard per misure su liquidi. La cella è costituita da un cilindro in alluminio di altezza pari a 5cm. Per ridurre i fenomeni di scattering multiplo si è scelto di utilizzare uno spessore del campione pari a 0.02 cm. Questo valore è stato raggiunto tramite l'inserzione di un altro cilindro cavo di alluminio, creando di fatto una corona circolare. Il campione è stato illuminato da un fascio di neutroni della dimensione di $15*50 \text{ mm}^2$. Per ridurre le fonti di rumore tutte le superfici al di fuori dei 5 cm in cui è stato alloggiato il campione sono state schermate attraverso dei fogli di cadmio³. Sono state effettuate inoltre delle misure ancillari per la determinazione del contributo della cella vuota. La risoluzione sperimentale è stata misurata tramite la misura di un foglio di vanadio⁴.

Tutte le misure sono state effettuate almeno due volte, per confermare quanto osservato. Coppie omogenee di misure sono state sommate per aumentare la statistica del dato. Il tempo di acquisizione di ogni singolo *run* è stato pari a 30 minuti fornendo un numero totale di neutroni rilevati pari a $5*10^6$ unità usando 512 canali di tempo di volo e 362 angoli di scattering ($0.4^\circ < 2\vartheta < 138^\circ$).

Il contributo fornito dalla cella è stato sottratto tenendo conto dell'assorbimento del campione. Il valore di T (Trasmissione) assunto per ogni soluzione studiata è riportato nelle tabelle 4.1. Sono riportati inoltre tutti i parametri utilizzati per il calcolo della densità numerica.

³Materiale fortemente assorbente $\sigma_{abs} = 2520 \text{ bn}$

⁴Il vanadio è utilizzato per conoscere la funzione di risoluzione sperimentale, grazie alla sua sezione d'urto di scattering puramente incoerente e dalla forma gaussiana estremamente definita.

CH ₃ OD:D ₂ O T=298K				
X	T	ρ (g/ml)	m_{media} (u.m.a)	σ_{tot} (bn)
0.0	0.98704	1	20,03	19,515
0.2	0.97062	0,96	22,63	68,86
0.4	0.95653	0,93	25,24	118,22
0.6	0.94431	0,89	27,84	165,90
0.8	0.93361	0,84	30,45	216,92
1.0	0.92416	0,78	33,05	266,27

CD ₃ OH:H ₂ O T=298K				
X	T	ρ (g/ml)	m_{media} (u.m.a)	σ_{tot} (bn)
0.0	0.89243	1	18	170,14
0.2	0.90843	0,96	21,41	159,24
0.4	0.92376	0,93	24,82	148,34
0.6	0.93847	0,89	28,24	137,44
0.8	0.95259	0,84	31,65	126,54
1.0	0.96616	0,78	35,06	115,64

CH ₃ OH:H ₂ O T=298K				
X	T	ρ (g/ml)	m_{media} (u.m.a)	σ_{tot} (bn)
0.0	0.89243	1	18	170,14
0.2	0.89509	0,96	20,81	203,88
0.4	0.89751	0,93	23,62	237,62
0.6	0.89971	0,89	26,42	271,37
0.8	0.90172	0,84	29,23	305,11
1.0	0.90356	0,78	32,04	338,85

Tabella 4.1. Grandezze utilizzate per calcolare la trasmissione dei campioni studiati.

X frazione molare in metanolo, T trasmissibilità, ρ densità soluzioni acqua-metanolo, m_{media} peso molecolare medio, σ_{tot} sezione d'urto totale composta dalla sezione d'urto totale di scattering più il contributo fornito dalla sezione d'urto totale d'assorbimento calcolata per un neutrone con lunghezza d'onda pari a 5Å

La trasformazione da $I(t,\vartheta)$ in $I(Q,\omega)$ è stata effettuata attraverso le routine del programma LAMP [84], sviluppato presso l'ILL. La procedura di riduzione dei dati è stata la seguente:

1. Normalizzazione al monitor: il flusso di neutroni non è del tutto costante nel tempo e le misure potrebbero avere estensione temporale variabile. Occorre allora, trovare una costante di normalizzazione che renda i dati raccolti confrontabili fra loro. Si esegue dunque la cosiddetta *normalizzazione al monitor*. Il monitor è uno speciale detector posto prima del camera in cui è alloggiato il campione ed ha il compito di stimare il numero di neutroni incidenti sul campione. Attraverso questa operazione è allora possibile ottenere una costante di normalizzazione e dunque un dato omogeneo.
2. Eliminazione dei detector malfunzionanti: i detector possono subire fenomeni di deterioramento (quelli a basso angolo, ad esempio, possono subire danni a causa del maggiore numero di neutroni incidenti). Valutando l'integrale (proporzionale al numero di neutroni) del segnale del vanadio (dotato di segnale pressochè esclusivamente incoerente e dalla forma ben definita) per ogni angolo è possibile scovare quelli mal funzionanti ed eliminare i dati associati ad essi.
3. Sottrazione del contributo della cella: calcolata la trasmissione (vedi tabella 4.1 per dettagli), l'intensità raccolta è considerata la somma del contributo fornita dalla cella più il contributo fornito dal campione $I_{camp.+cel.}$, si sottrae allora il contributo fornito dalla cella vuota $I_{cel.}$ ridotto dalla trasmissione del campione, ottenendo l'intensità del solo campione $I_{camp.}$ come riportato sotto:

$$I_{camp.} = I_{camp.+cel.} - T * I_{cel.}$$

4. Ulteriori correzioni: il segnale subisce ulteriori trattamenti per migliorare la qualità. Queste sub-routine, tenendo conto della geometria effettivamente utilizzata, corregge il dato tenendo conto di ulteriori effetti. (vedi appendice B per maggiori dettagli).
5. Conversione $(t, \vartheta) \rightarrow (Q, \omega)$: Il dato è convertito nelle dimensione più comode per una successiva elaborazione, producendo un dato tridimensionale in energia, momento scambiato e intensità. L'energia è raggruppata a passi di 0.02 meV, i Q sono raggruppati con un passo uguale a 0.1 \AA^{-1} , tra 0.2 \AA^{-1} e 2.2 \AA^{-1} .

In figura 4.4 è riportato il dato grezzo così come lo si ottiene al passo 1) della procedura appena illustrata. È possibile osservare due contributi distinti nel segnale: a bassi tempi di volo il contributo fononico fornito dalla cella; a valori più elevati il segnale composto dal contributo della cella più quello fornito dal campione. In figura 4.5 è riportato il dato alla fine della procedura illustrata nel passo 5). Il dato risulta essere più pulito dal contributo fornito dalla cella e definito. È possibile osservare chiaramente il segnale elastico centrato ad $E=0$ e di intensità superiore rispetto al contributo quasi-elastico che si espande da questo punto.

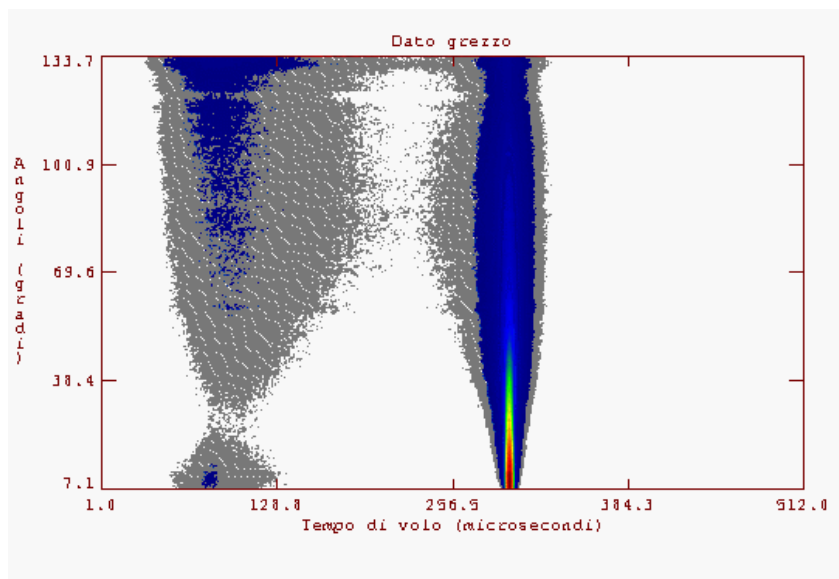


Figura 4.4. Esempio di dato grezzo ottenuto direttamente dallo strumento IN5. Soluzione $\langle CH_3 \rangle X=0.2$, tempo di volo vs angoli con contributo fornito dalla cella. A sinistra si nota il contributo fononico della cella ancora non sottratto.

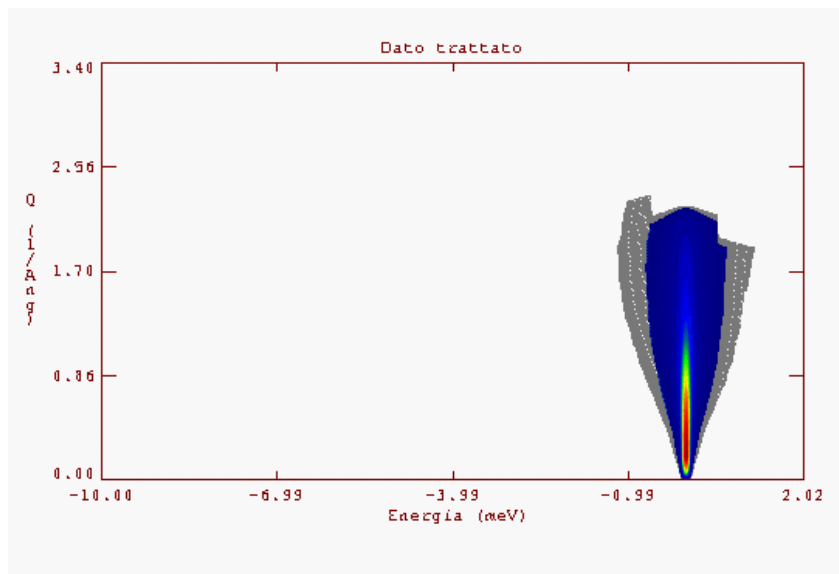


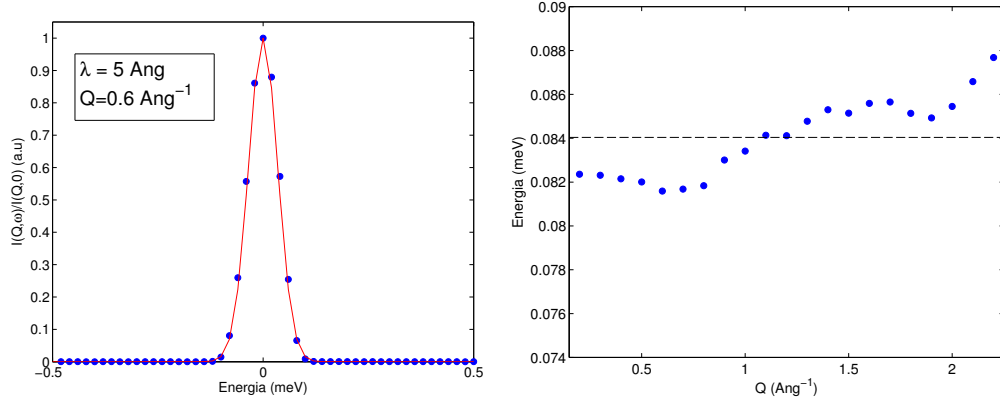
Figura 4.5. Esempio dato dopo tutta la procedura di riduzione. Soluzione $\langle CH_3 \rangle X=0.2$, energia vs Q. Si osserva la scomparsa del contributo fornito dalla cella e il picco elastico centrato a $E=0$ con l'intensità maggiore.

La risoluzione $R(Q, \omega)$ è stata misurata sperimentalmente utilizzando un foglio di vanadio spesso 0.2 cm ($T=0.76$). In figura 4.6a è riportato lo spettro raccolto (blu) del vanadio e il fit effettuato (rosso) attraverso una funzione gaussiana del tipo :

$$R(Q, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(Q)} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2[\sigma(Q)]^2}\right) \quad (4.2)$$

$$\Gamma = \sqrt{8\ln 2}\sigma(Q)$$

Γ è la *Full Width at Half Maximum* della gaussiana, una grandezza fondamentale per la successiva analisi dei dati. Il valore di Γ è pressochè costante al variare di Q ed è riportato in figura 4.6b. Mediamente il suo valore è di 0.084 meV che corrisponde a un tempo massimo di correlazione osservabile pari a 500 ps.



- (a) Segnale raccolto a $Q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$ per il vanadio. In blu il dato sperimentale e in rosso il fit. Il dato è stato normalizzato ad 1.
- (b) Andamento di Γ al variare di Q per funzione gaussiana di fitting del dato del vanadio. In blu è riportato il valore per ogni singolo punto dello spazio reciproco registrato, con la linea tratteggiata è riportato il valore medio.

Figura 4.6

4.1.3 Spettrometro TOSCA

Lo strumento TOSCA [85] presso la sorgente ISIS (Chilton, UK) è uno spettrometro a geometria indiretta, dove l'energia finale del neutrone è selezionata attraverso un analizzatore di grafite e un filtro di berillio.

Lo strumento è frutto della collaborazione tra il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), il dipartimento di fisica dell'università di Kent ed ISIS. Lo spettrometro è posizionato presso la stazione del target 1. TOSCA è sviluppato per ottenere spettri vibrazionali con numeri d'onda inferiori a 2000 cm^{-1} con una risoluzione sperimentale pari a circa 1.25% dell'energia trasferita, permettendo di ottenere informazioni molto dettagliate sullo spettro vibrazionale analoghe a quelle ottenute dalle tecniche Raman e IR. TOSCA misura la $I(Q, \omega)$ a un solo valore di Q ottenendo il massimo dell'intensità per l'energia responsabile della vibrazione studiata. In

figura 4.7 è riportato lo schema generale dello spettrometro, si osserva la presenza di un complesso sistema di detector *forward* e *backward* responsabili della misura dello spettro inelastico e la presenza di ulteriori detector responsabili della misura del segnale elastico, in grado di fornire informazioni generali sulle struttura del campione.

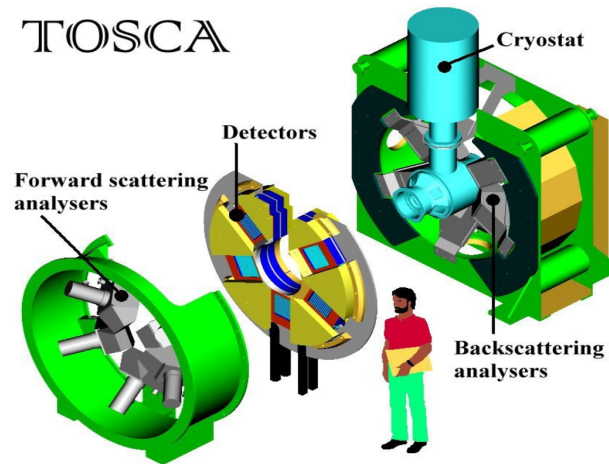


Figura 4.7. Modello tridimensionale strumento TOSCA presso ISIS (UK).

4.1.4 Presentazione dei dati raccolti presso TOSCA

Nel caso di questo esperimento la scelta delle soluzioni da studiare è stata limitata ai soli componenti puri e alle soluzioni per cui era noto la possibilità di ottenere facilmente un amorfo attraverso l'immersione della cella in azoto liquido. Le dimensioni della cella utilizzata sono state pari a 48*40 mm per un cammino ottico pari a 1 mm per i campioni contenenti $\langle OH : H_2O \rangle$, 2 mm $\langle CH_3 \rangle$ e 4 mm per la soluzione totalmente deuterata. In tabella 4.2 sono riportate le principali caratteristiche dei campioni studiati. Il dato mostrato nei prossimi capitoli è il risultato della media del segnale raccolto dai detector *forward* e *backward*.

Camp.	Met. (g)	Acqua (g)	Temp. (K)
X=1 CD ₃ OH	4.287	-	10
X=1 CH ₃ OH	3.02	-	10
X=1 CH ₃ OD	2.88	-	10
X=1 CD ₃ OD	5.8	-	10
X=0.93 CD ₃ OH	2.83	0.2	14
X=0.8 CD ₃ OH	2.665	0.345	14
X=0.8 CH ₃ OH	2.654	0.371	14
X=0.8 CD ₃ OD	6.705	0.905	10
X=0.8 CH ₃ OD	2.682	0.388	14
X=0.7 CH ₃ OD	2.388	0.62	13
X=0.7 CD ₃ OH	2.46	0.55	14

Tabella 4.2. Tabella principali caratteristiche dei campioni raccolti presso TOSCA.

4.2 Dinamica molecolare

L'avvento di calcolatori sempre più potenti ha permesso un rapido sviluppo delle tecniche computazionali, nonostante ancora oggi la simulazione di sistemi microscopici tramite la descrizione offerta dalla meccanica quantistica risulti essere molto dispendiosa dal punto di vista della potenza di calcolo necessaria, la modellizzazione tramite le leggi di Newton del moto delle molecole trova un'ampissima applicazione nei più svariati ambiti.

L'estensione spaziale e temporale dei fenomeni osservati tramite le tecniche di spettroscopia neutronica nel dominio quasi-elastico e in parte inelastico studiati in questo lavoro, coincidono molto bene con la porzione di spazio-tempo che è possibile simulare attualmente. Nel corso di questo paragrafo sarà offerto al lettore una brevissimo riassunto degli elementi necessari nel corso di una simulazione classica (maggiore dettaglio in testi di riferimento [86]) e il protocollo simulativo utilizzato.

4.2.1 Generalità

La dinamica molecolare consiste nella simulazione del moto delle molecole mediante l'integrazione delle equazioni del moto, permettendo di studiare la dinamica dell'evoluzione di un sistema fisico e chimico a livello microscopico.

Una trattazione accurata del problema dovrebbe coinvolgere la risoluzione dell'equazione di Schrodinger tempo dipendente che includa sia il moto dei nuclei che degli elettroni. La risoluzione completa di questa classe di equazioni coinvolgenti più di tre corpi è tuttavia troppo onerosa anche con le moderne risorse hardware.

Per simulare allora un sistema occorre introdurre l'approssimazione di Born-Oppenheimer che permette di fattorizzare il contributo nucleare da quello elettronico, considerandoli separabili. Questa approssimazione porta alla possibilità di risolvere le equazioni del moto sulla ipersuperficie dell'energia potenziale (PES) nel suo stato fondamentale, semplificando la risoluzione dell'equazione di Schrodinger al solo contributo elettronico e considerando i nuclei in posizioni fisse; nonostante questa approssimazione e altre di carattere teorico (per esempio uso della teoria DFT [87]) la risoluzione di

queste equazioni rimane un compito computazionalmente molto pesante.

Per sistemi classici è possibile utilizzare un'ulteriore condizione semplificatrice, riducendo il problema alla risoluzione delle equazioni del moto di Newton, le molecole sono descritte come particelle classiche e le interazioni tra le particelle esplicitate come semplici potenziali di interazione. Si parla allora di *Dinamica molecolare classica* (MD).

La dinamica molecolare classica, per i tempi capaci di simulare (nel ordine della decina di nanosecondi), la dimensione in cui essa è confinante (nel ordine dei centinaia di Angstrom) e il numero di particelle che è in grado di considerare esplicitamente ($\approx 10^6$) risulta essere uno strumento ideale per calcolare le grandezze di interesse scientifico per sistemi che vanno dai liquidi semplici fino ad aspetti del dominio macromolecolare. Una simulazione di dinamica molecolare, allora, consiste nel risolvere l'equazione di Newton per un sistema di M particelle (generalmente atomi) step-by-step

$$M_a \ddot{R}_a = F_a \quad a = 1, 2, 3 \dots N$$

dove M_a, R_a e F_a sono rispettivamente la massa, la posizione e la forza sperimentata dalla particella, con F_a espressa come:

$$F_a = -\frac{\partial V}{\partial R_a}$$

dove V è l'energia potenziale che dipende dal set completo delle $3M$ coordinate possedute dalle particelle.

V nel caso di simulazioni di dinamica molecolare classica allora può essere espressa come somma di potenziali di interazione semplici denominati genericamente *force fields*. Questi potenziali sono normalmente separati in due contributi definiti *bonded* e *non-bonded*.

$$V = V_{bond} + V_{non-bonded}$$

In particolare i potenziali V_{bond} sono scomposti in vari contributi

$$V_{bonds} = V_{bonds} + V_{angles} + V_{dihedrals} + V_{impr-dihedr}$$

- $V_{bonds} = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_{b_{i,j}} (b_{i,j} - b_{i,j}^0)^2$ rappresenta il legame covalente tra gli atomi i e j attraverso un potenziale armonico con costante di forza $k_{b_{i,j}}$, distanza istantanea $b_{i,j}$ e distanza di equilibrio $b_{i,j}^0$. Quando è necessario introdurre anarmonicità nel sistema questo potenziale può assumere forme più complesse.
- $V_{angles} = \sum_{angles} \frac{1}{2} k_{\vartheta_{i,j,k}} (\vartheta_{i,j,k} - \vartheta_{i,j,k}^0)^2$ rappresenta il potenziale di bending definito dall'angolo compreso dalla tripletta di atomi i, j, k . Anche questo potenziale è rappresentato da un potenziale armonico con costante di forza $k_{\vartheta_{i,j,k}}$, angolo istantaneo $\vartheta_{i,j,k}$ e angolo di equilibrio $\vartheta_{i,j,k}^0$.
- $V_{dihedrals} = \sum_{dihedrals} \frac{1}{2} k_{\varphi_{i,j,k,l}} [1 + \cos(n\varphi_{i,j,k,l} + \gamma)]$ tiene conto delle variazioni dell'angolo diedro tra 4 corpi, con φ_{ijkl} l'angolo definito dalla terna ijk e dal piano jkl .

- $V_{impr-dihe} = \sum_{angles} \frac{1}{2} k_{\xi_{i,j,k,l}} (\xi_{i,j,k,l} - \xi_{i,j,k,l}^0)^2$ definito come angolo improprio diedro, è spesso utilizzato per forzare gli atomi a rimanere sul piano e prevenire transizioni configurazionali.

I potenziali definiti $V_{non-bonded}$ sono di natura più complessa e rappresentano interazioni di tipo Coulombiano o di Lennard-Jones. La forma più usata è rappresentata dalla formula:

$$V_{non-bonded} = \sum_{pairs(i,j)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_r}{\epsilon_0 R_{i,j}} + \sum_{pairs(i,j)} \left(\frac{C_{i,j}^{12}}{R_{i,j}^{12}} - \frac{C_{i,j}^6}{R_{i,j}^6} \right)$$

dove il primo termine rappresenta il contributo coulombiano e il secondo un potenziale Lennard-Jones.

Un software di dinamica molecolare classica effettua allora ciclicamente l'integrazione delle equazioni di Newton per ogni particella tramite serie di Taylor. Per rendere le simulazioni accessibili computazionalmente e corrispondenti alla realtà che si vuole simulare sono applicati vari stratagemmi :

- Uso di opportuni algoritmi per l'integrazione delle equazioni del moto, come ad esempio l'algoritmo di Verlet [88] e il *leap-frog* [86].
- Imposizione di condizioni al contorno periodiche per simulare una porzione del sistema priva di effetti dovuti alla finitezza del sistema (il sistema è simulato all'interno di una box più grande costituita da copie identiche del sistema stesso ottenute per traslazione in tutte le tre dimensioni).
- Opportuni troncamenti delle interazioni a lungo raggio di natura *non-bondend* soprattutto per le interazioni Coulombiane attraverso tecniche come le somme di Ewald [89] o una delle sue evoluzioni come Particle Mesh Ewald [90]
- Limiti nei gradi di libertà del sistema in particolare per tutti quei moti non interessanti per i fini della ricerca intrapresa (potrebbe essere utile bloccare legami con frequenze di vibrazione molto elevate, comportando l'aumento della dimensione del passo di integrazione e rendendo possibile la simulazione per tempi più lunghi) gli algoritmi più comuni a tale scopo sono rappresentati dai metodi SHAKE [91] e LINCS [92].
- Utilizzo di opportuni algoritmi per il controllo della temperatura o della pressione, effettuando la simulazione negli *ensemble* termodinamici necessari attraverso algoritmi. Come quello definito da Nose-Hoover [93, 94] per il controllo della temperatura o da Parrinello-Rahman [95] per la pressione.

4.2.2 Protocollo simulativo soluzioni acqua-metanolo

Le traiettorie relative ad ognuna delle concentrazioni raccolte durante la campagna sperimentale sono state calcolate utilizzando 1000 molecole in proporzioni opportune, usando atomi standard. La sostituzione isotopica è stata effettuato a posteriori ed applicata solo in fase di elaborazione delle traiettorie. Per il metanolo è stato utilizzato il force-field OPLS-AA. Poichè come illustrato, le vibrazioni intra-molecolari

T=298K				
X	n H ₂ O	n MeOH	ρ (g/cc)	L box (Å)
0	1000	0	0.994	31.10
0.2	800	200	0.941	33.25
0.4	600	400	0.896	35.25
0.6	400	600	0.851	37.22
0.8	200	800	0.815	39.05
1.0	0	1000	0.778	40.90

Tabella 4.3. Riassunto delle caratteristiche principali delle simulazioni effettuate

CH ₃ OH (OPLS-AA)	$\sigma/\text{Å}$	$\varepsilon/(\text{kJ/mol})$	q/e
C	3.5	0.276144	+0.145
H _{metilico}	2.5	0.125520	+0.040
O	3.12	0.711280	-0.683
H _{idrossilico}	0	0	+0.418
H ₂ O (TIP4P/2005)	$\sigma/\text{Å}$	$\varepsilon/(\text{kJ/mol})$	q/e
O	3.1589	0.77491	0
H	0	0	0.5564
Q	0	0	-1.1128

Tabella 4.4. Parametri fondamentali della simulazioni

non sono registrate come un segnale distinguibile nel QENS è stato scelto di bloccare questo tipo di moto. Le molecole sono dunque rappresentate come corpi rigidi, in cui gli unici moti intra-molecolari permessi sono la torsione e il bending lungo l'asse C-O, con le distanze intramolecolari all'equilibrio ($r_{CH}=1.09$ Å, $r_{CO}=1.41$ Å, $r_{OH}=0.945$ Å).

Il potenziale TIP4P/2005 [96] è stato utilizzato per rappresentare l'acqua. Questa scelta è stata dettata dall'abilità che possiede questo *force-field* nel descrivere le proprietà dell'acqua liquida e del ghiaccio [97].

Questo modello possiede legami rigidi e quattro siti di interazione, tre atomi più un sito addizionale (Q) coplanare con l'ossigeno e l'idrogeno e localizzato sulla bisettrice dell'angolo H-O-H.

La distanza r_{OH} è fissata sul valore 0.9572 Å, l'angolo H-O-H 104.52° e la distanza r_{OQ} è 0.1546 Å.

L'intero set dei parametri di Lennard-Jones e le cariche parziali utilizzate durante la simulazioni sono date nella tabella 4.4. I parametri di Lennard-Jones per le interazioni tra diversi atomi sono stati ottenuti attraverso le regole $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{\frac{1}{2}}$ e $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{\frac{1}{2}}$

La simulazione è stata eseguita utilizzando il software DL_POLY 2.20 [98], con un *leap-frog algorithm* per integrare le equazioni del moto con un dt di 2 fs. Le interazioni di Lennard-Jones posseggono come valore di cut-off la lunghezza di 12Å, mentre le interazioni di tipo coulombiano sono state trattate usando il metodo delle somme di Ewald [89].

Il protocollo simulativo è composto da 3 fasi per le quali è sempre stato utilizzato il termostato di Berendsen [99]: 1) fase di equilibratura in ensemble NPT per 200ps,

2) fase di equilibratura in ensemble NVT per ulteriori 200 ps, 3) fase di simulazione propriamente detta in ensemble NVT di 2 ns.

L'elaborazione delle traiettorie nelle grandezze utili alla comprensione dei dati raccolti è stata effettuata tramite il software nMoldyn, sviluppato presso l'istituto Laue-Langevin [100]. Il programma fornito di interfaccia grafica è scritto in Python e usa come base il *Molecular Modeling Toolkit* (MMTK) [101]. Le librerie del software permettono di velocizzare enormemente il calcolo delle principali grandezze. In particolare sono state calcolate le seguenti grandezze:

- Spostamento quadratico medio (MSD): utilizzato per conoscere direttamente dalle simulazioni il coefficiente di diffusione, è stato usato per controllare la qualità delle nostre simulazioni.
- Fattore di struttura dinamico coerente ed incoerente: utilizzato per due diversi scopi:
 - Valutazione del funzione intermedia di scattering $F(Q,t)$ puramente incoerente.
 - Stima del contributo coerente presente nel sistema.
- Funzioni di distribuzione radiali (RDF): utilizzate per la determinazione della struttura locale del liquido e del numero di coordinazione della molecola osservata. In particolare sono state valutate le RDF dei centri di massa delle rispettive molecole per semplificare il problema.

1..1

Capitolo 5

Risultati

Questo capitolo è dedicato alla presentazione dei principali risultati, ottenuti tramite l'utilizzo di tecniche numeriche e neutroniche, sulla dinamica strutturale nelle miscele $\langle CH_3 \rangle = X * CH_3OD : (1-X) * D_2O$ e $\langle OH : H_2O \rangle = X * CD_3OH : (1-X) * H_2O$.

La deuteraazione selettiva rappresenta un artificio sperimentale comune nello scattering incoerente di neutroni. In questo modo diventa infatti possibile esaltare il contributo proveniente da alcune componenti (quelle idrogenate) e mascherare quello proveniente da altre (quelle deuterate). Nel nostro caso questa procedura ha reso possibile la separazione nell'intensità sperimentale del contributo del metile da quello dell'ossidrile, senza alterare la dinamica complessiva del sistema. Nei due casi però, la deuteraazione produce conseguenze assai diverse sull'informazione che si ottiene sperimentalmente. Mentre le misure sul campione $\langle CH_3 \rangle$ rappresentano un modo per focalizzarci quasi interamente sulla dinamica del solo metanolo, il caso del campione $\langle OH : H_2O \rangle$ è ben più delicato da analizzare, a causa della presenza di contributi provenienti da entrambe le molecole e pesati dalla relativa concentrazione. Entrambi i campioni contengono inoltre un contributo coerente, il cui peso varierà in funzione della concentrazione e che andrebbe idealmente eliminato. Questa correzione è ovviamente più complicata al crescere del peso delle componenti che danno origine a una diffusione coerente.

5.1 Dinamica molecolare

Abbiamo effettuato l'analisi di alcune proprietà statiche e dinamiche determinate a partire dalle traiettorie ottenute con la dinamica molecolare.

Questo tipo di analisi ha molteplici scopi. In primo luogo ha permesso di stimare il contributo coerente da sottrarre ai dati sperimentali. D'altra parte, le simulazioni permettono di investigare quantità non sempre accessibili con la misura, ad esempio quando si vogliono sondare alcuni intervalli spazio-temporali non esplorabili sperimentalmente. E, infine, forniscono grandezze che possono essere confrontabili con le analoghe quantità sperimentali. Per quest'ultimo scopo, abbiamo simulato dei sistemi aventi la stessa deuteraazione dei campioni sperimentali. La modellizzazione delle $F(Q, t)$ così ottenute, ha così permesso di ottenere delle quantità direttamente confrontabili con le analoghe grandezze sperimentali.

5.1.1 Funzione di distribuzione radiale

La grandezza fondamentale che descrive la disposizione delle molecole in un liquido è la $g(r)$ (RDF: *Radial Distribution Function*). Per un sistema composto da due particelle (ij), la $g(r)$ è definita come la probabilità di trovare una particella j a una distanza r da una particella i posta all'origine del sistema di riferimento. Il comportamento della funzione $g(r)$ in un liquido presenta un comportamento asintotico ben definito:

$$g(r) \rightarrow 0 ; r \rightarrow 0$$

$$g(r) \rightarrow 1 ; r \rightarrow \infty$$

Attraverso la $g(r)$ è possibile definire la densità microscopica del sistema. Nel caso ideale di un liquido monoatomico ed isotropico la densità microscopica è definita come $\rho_m = \rho g(r) dr$, dove ρ rappresenta la densità macroscopica. Comunemente si definisce numero di coordinazione N il numero di particelle che circondano la particella di riferimento in una corona sferica compresa tra r_{min} e r_{max} come:

$$N = n \int_{r_{min}}^{r_{max}} 4\pi r^2 g(r) dr$$

dove n è la densità numerica. In generale è più utile rappresentare il numero medio di vicini a un dato atomo a una distanza R (*running coordination number*)

$$N(R) = n \int_0^R 4\pi r^2 g(r) dr. \quad (5.1)$$

Nelle figure successive, sono presentate le funzioni di distribuzione radiali dei centri di massa (COM) delle soluzioni ottenute tramite l'elaborazione delle traiettorie. In figura 5.1 è riportata la $g(r)$ acqua-acqua delle soluzioni studiate.

Il primo picco relativo alla prima sfera è posizionato a $r=2.75 \text{ \AA}$, la posizione non subisce variazioni al variare della concentrazione, mentre l'intensità aumenta all'aumentare del metanolo. A distanze maggiori, si osserva la presenza di un secondo picco meno pronunciato che definisce la seconda sfera di coordinazione. Il secondo massimo della $g(r)$, per questa zona, è dipendente dalla concentrazione di metanolo, e si sposta da $r=4.45 \text{ (X=0.0)}$ a 5.25 \AA (X=0.8) . L'intensità di questo segnale diminuisce all'aumentare della concentrazione di metanolo, mostrando una minore propensione all'ordine nella seconda sfera di coordinazione.

In figura 5.2 viene riportato il $N(r)$ per la $g(r)$ acqua-acqua. Definita, per l'acqua pura, la prima sfera di coordinazione come la zona compresa tra $r=0 \text{ \AA}$ e 3.35 \AA , $N(r)$ assume il valore pari a 4.5 molecole, compatibile con quanto ritrovato sia sperimentalmente (4.7 nella referenza [102]) che computazionalmente (4.5 nella referenza [103]) e consistente con l'interpretazione tetraedrica della struttura dell'acqua a temperatura ambiente. Il valore assunto dal parametro $N(r)$ tra $r=0 \text{ \AA}$ e $r=5.65 \text{ \AA}$ diminuisce drasticamente passando da 25 molecole nel caso dell'acqua pura a 2.8 molecole nel caso della soluzione $X=0.8$.

La $g(r)$ metanolo-metanolo, in figura 5.3, mostra un comportamento molto diverso tra il metanolo puro e le sue soluzioni. Nel caso del metanolo puro si osserva la presenza di due picchi ben definiti e localizzati a $r=3.35 \text{ \AA}$ e $r=4.45 \text{ \AA}$. La $g(r)$

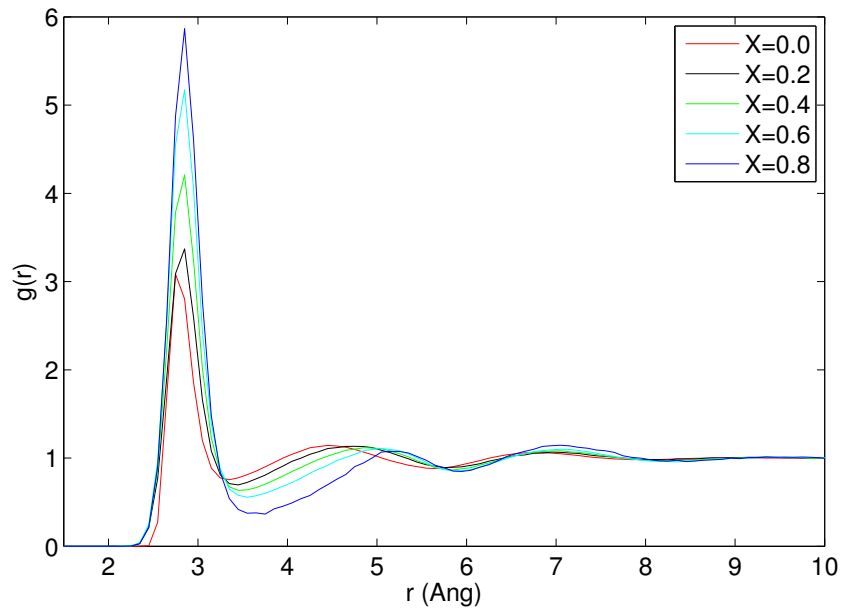


Figura 5.1. Valori assunti dalla $g(r)$ acqua-acqua in funzione di r dei centri di massa delle soluzioni studiate sperimentalmente.

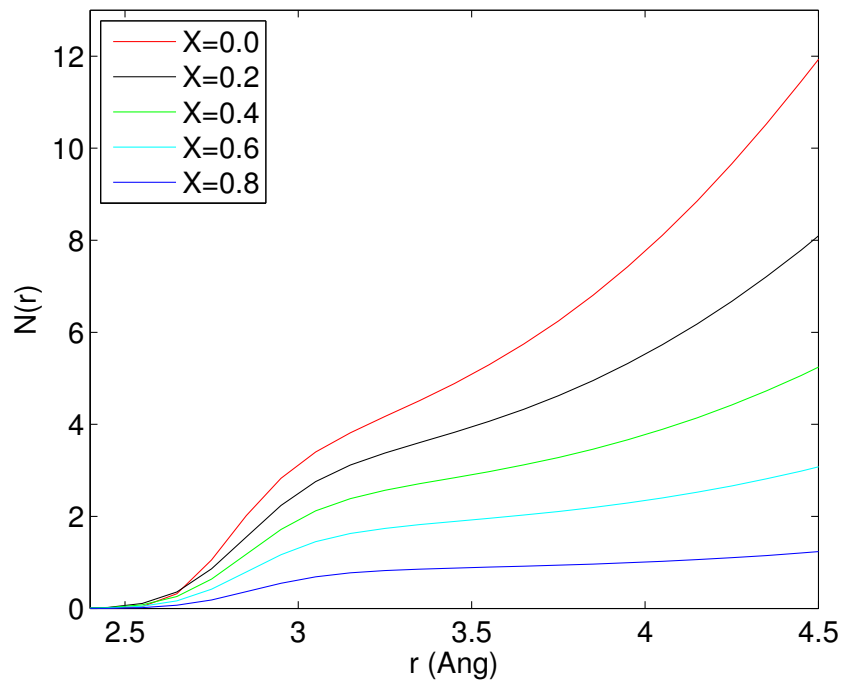


Figura 5.2. Valori assunti dal $N(r)$ acqua-acqua dei centri di massa in funzione di r delle soluzioni studiate sperimentalmente.

delle soluzioni possiedono un solo picco più ampio, a una distanza intermedia tra le precedenti e pari a $r=4.15 \text{ \AA}$, indipendentemente dalla quantità di metanolo presente. Le $g(r)$ metanolo-metanolo appare fortemente influenzata dalla presenza di poche molecole d'acqua, rimanendo poi invariata in funzione della concentrazione di acqua. In figura 5.4 è mostrato il valore assunto dal $N(r)$ per la $g(r)$ metanolo-metanolo. Nel metanolo puro la prima sfera di coordinazione è definita come la zona compresa tra $r=0 \text{ \AA}$ e $r=3.85 \text{ \AA}$; $N(r)$ assume il valore di circa 2.0 molecole, compatibile con i dati in letteratura [104]. Il valore assunto da $N(r)$ nel caso delle soluzioni tra $r=0 \text{ \AA}$ e $r=5.95 \text{ \AA}$ (prima shell) mostra un andamento direttamente proporzionale alla concentrazione di metanolo. Il minimo è assunto nella concentrazione $X=0.2$ con un valore uguale a 4.6 molecole e il massimo per $X=0.8$ con 11.3 molecole.

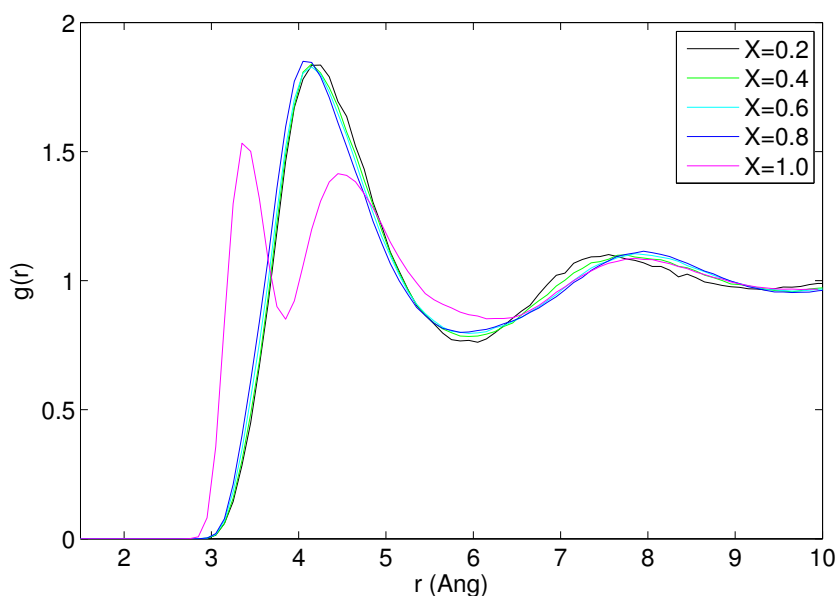


Figura 5.3. Valori assunti dalla $g(r)$ metanolo-metanolo in funzione di r dei centri di massa delle soluzioni studiate sperimentalmente.

La $g(r)$ metanolo-acqua è riportata in figura 5.5. La posizione e la forma del primo picco varia tra la concentrazione $X=0.2$ e le altre. Per la concentrazione $X=0.2$ si osserva un'elevata estensione della prima sfera di coordinazione che termina a $r=5.75 \text{ \AA}$. Il picco appare composto da due contributi differenti localizzati rispettivamente a $r=3.35 \text{ \AA}$ e $r=3.95 \text{ \AA}$ evidenziando una complessa organizzazione di queste distanze.

All'aumentare della concentrazione il secondo picco si attenua fino a scomparire all'aumentare della concentrazione di metanolo, effetto che riflette una diminuzione progressiva dell'ordine. La seconda sfera di coordinazione è pressoché costante per tutte le concentrazioni e il suo massimo è situato a $r=7.5 \text{ \AA}$ per la concentrazione $X=0.8$ è possibile osservare, inoltre la presenza di un piccolo bozzo centrato a $r=5.85 \text{ \AA}$. Il *running coordination number* mostra un andamento pressoché identico e indipendente dalla concentrazione fino a $r=3.85 \text{ \AA}$, successivamente i valori di $N(r)$ divergono possedendo i valori maggiori per la concentrazione $X=0.2$ e minori per la concentrazione $X=0.8$.

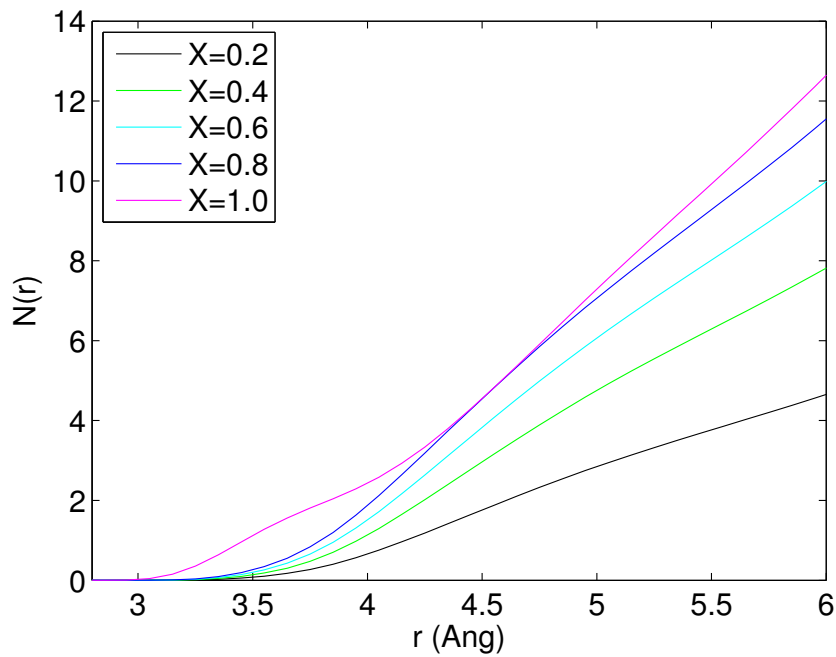


Figura 5.4. Valori assunti da $N(r)$ metanolo-metanolo dei centri di massa in funzione di r delle soluzioni studiate sperimentalmente.

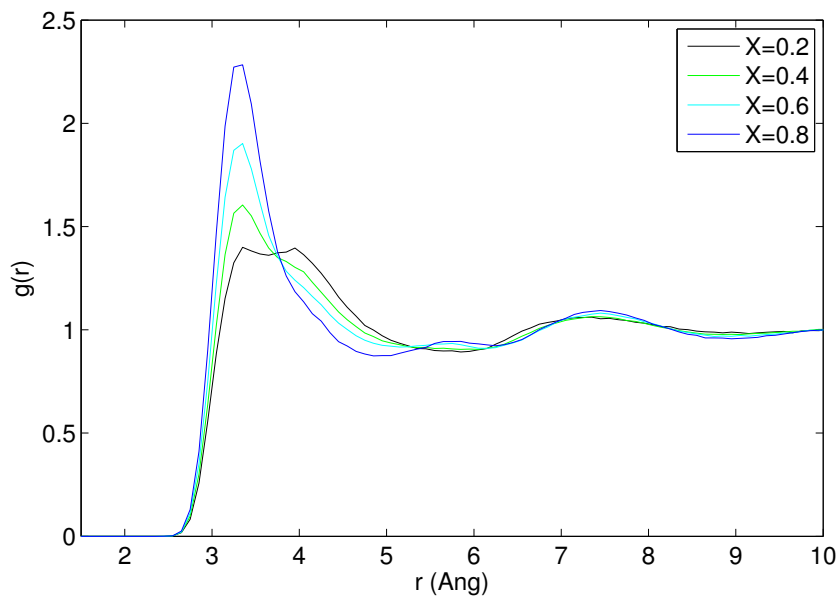


Figura 5.5. Valori assunti dalla $g(r)$ acqua-metanolo in funzione di r dei centri di massa delle soluzioni studiate sperimentalmente.

In figura 5.7 sono riportati il valore del numero dei primi vicini per le distanze tra i centri di massa acqua-acqua, acqua-metanolo, e metanolo-metanolo determinati integrando la 5.1.1 fino al primo minimo di $g(r)$. Si osservano per i tre sistemi delle deviazioni da un andamento lineare a $X=0.2$ e/o $X=0.8$, che potrebbero essere indice

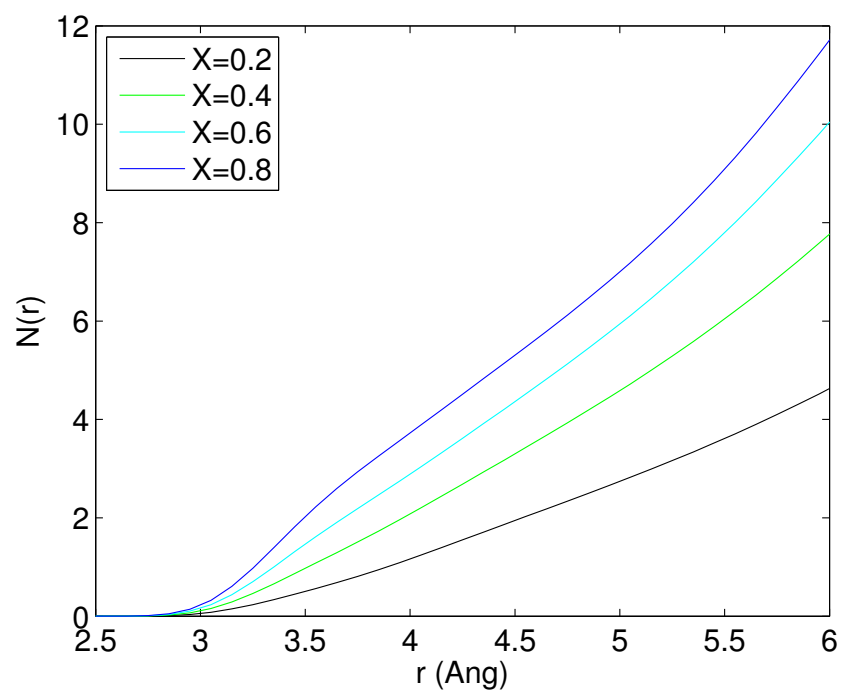


Figura 5.6. Valori assunti dal $N(r)$ acqua-metanolo dei centri di massa in funzione di r delle soluzioni studiate sperimentalmente.

di una possibile non idealità delle soluzioni a queste concentrazioni.

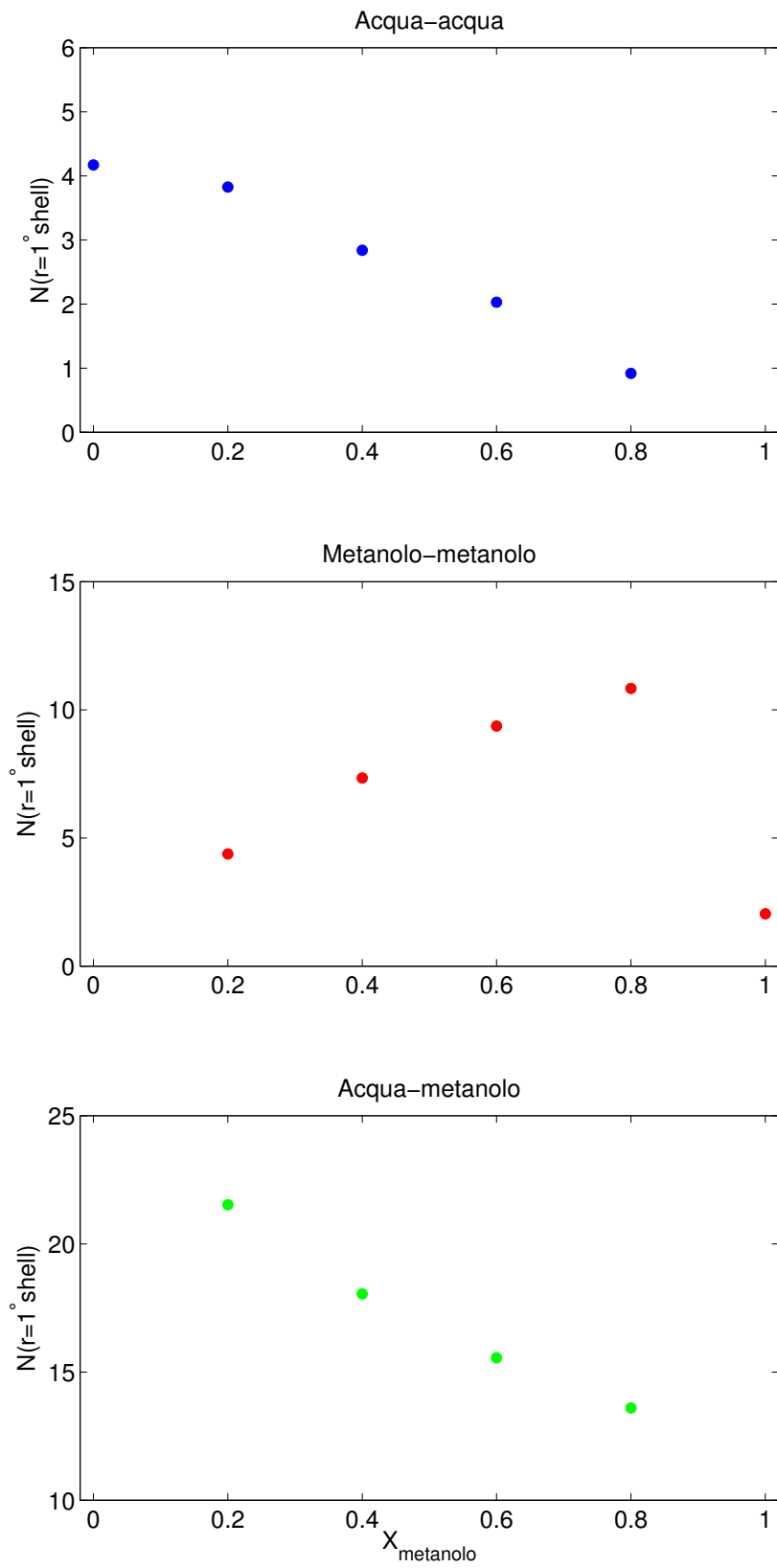


Figura 5.7. Valutazioni dei valori assunti dai numeri di coordinazione $N(r)$ nella prima shell per tutte le $g(r)$ mostrate in funzione della concentrazione.

5.1.2 Spostamento quadratico medio (MSD)

In meccanica statistica lo spostamento quadratico medio (MSD: *Mean Square Displacement*) è la misura più comune dell'estensione spaziale di un moto randomico, come quello di una particella in un liquido. Esso è definito nel caso monodimensionale come:

$$\text{MSD} \equiv \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle \quad (5.2)$$

dove $x(t)$ è la posizione della particella al momento t e x_0 è la posizione a $t = 0$. Attraverso la relazione di Einstein [105] è possibile conoscere il coefficiente di diffusione¹ della particella:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{MSD}}{6t} \quad (5.3)$$

Il MSD è direttamente ottenibile dalla analisi delle traiettorie. In figura 5.8 è riportato l'andamento di questa grandezza al variare della concentrazione (punti) e in linea continua sono mostrati i fit, i quali si sovrappongono ai valori delle simulazioni. Il coefficiente angolare della retta è proporzionale al coefficiente di diffusione secondo l'equazione 5.3. I valori dei coefficienti di diffusione ottenuti sono riportati in tabella 5.1.

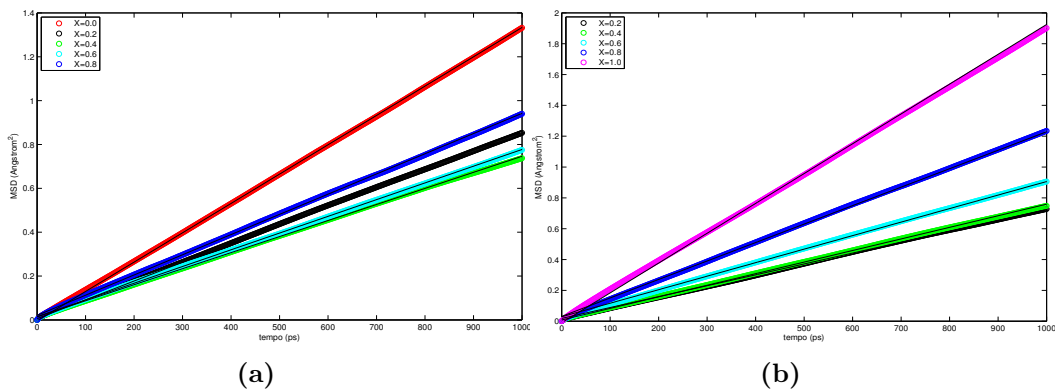


Figura 5.8. Valori assunti dal MSD relativi ai centri di massa dell'acqua (sinistra) e del metanolo (destra) al variare della concentrazione in funzione del tempo. Con i punti, il dato ottenuto tramite l'elaborazione delle traiettorie MD, in linea continua fit lineare del dato attraverso il modello presentato nell'equazione 5.3.

¹Il coefficiente di diffusione di materia è il potenziale scalare della velocità delle particelle nel mezzo all'interno del quale esse si trovano.

Conc.	D_{MSD} met. ($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	D_{MSD} acqua ($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
X=0.0	//	21.8
X=0.2	12.8	13.39
X=0.4	10.9	11.2
X=0.6	14.7	12.7
X=0.8	20	15.3
X=1.0	31.3	//

Tabella 5.1. Coefficienti di diffusione D ottenuti tramite l'analisi del MSD del centro di massa sia dell'acqua che del metanolo.

5.1.3 Modellizzazione della $F(Q,t)$

Le simulazioni di dinamica molecolare hanno permesso di determinare le funzioni intermedie di scattering (ISF: *Intermediate Scattering Function*) delle soluzioni indagate sperimentalmente. In particolare il nostro interesse era centrato sul calcolo della ISF puramente incoerente. Questa grandezza è accessibile solo tramite l'analisi delle traiettorie MD, mentre il dato sperimentale è sempre contaminato da un contributo coerente.

Abbiamo calcolato l'ISF tra $Q_{min}=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q_{max}=2.2 \text{ \AA}^{-1}$, con uno spacing uguale a quello sperimentale ($dQ=0.1 \text{ \AA}^{-1}$).

Le $F(Q,t)$ simulate sono state modellizzate tramite una funzione analoga a quella usata da Qvist [41] per l'acqua pura e descritta nel paragrafo 3.1.1:

$$F(Q, t) = [1 - C(Q)] * F_V(Q, t) + C(Q) * F_S(Q, t) \quad (5.4)$$

dove $F_V(Q, t)$ rappresenta la dinamica vibrazionale del sistema e $F_S(Q, t)$ la dinamica strutturale.

$F_S(Q, t)$ rappresenta la quantità di principale interesse in questa tesi. Analogamente a quanto visto per l'acqua nel paragrafo 3.1.1, $F_S(Q, t)$ viene scritta come la somma di due esponenziali:

$$F_S(Q, t) = C(Q) * [A(Q) \exp(-\frac{t}{\tau_{inter-bacino}}) + (1 - A(Q)) \exp(-\frac{t}{\tau_{veloce}})] \quad (5.5)$$

La funzione 5.5 descrive una dinamica contraddistinta da due tempi caratteristici. Il primo ($\tau_{inter-bacino}$), associato al moto diffusivo vero e proprio e interpretato come il tempo tipico tra due salti consecutivi tra i bacini dinamici. Il secondo tempo, τ_{veloce} , che viene messo in relazione con fluttuazioni strutturali più veloci dovuti a processi che si svolgono all'interno dei singoli bacini.

In figura 5.9 è mostrato l'ISF per la concentrazione in metanolo X=0.2 per entrambe le misture, insieme al corrispondente fit secondo il modello dell'equazione 5.5.

Il fit è eseguito a partire da un tempo minimo $\tau^* = 0.65 \text{ ps}$, e si estende per quasi quattro ordini di grandezza. Il valore di τ^* è stato scelto al fine di escludere dinamiche troppo veloci che non rientrano nella finestra accessibile dalla tecnica quasi-elastica, e che rientrano nella regione vibrazionale ($F_V(Q,t)$) da noi non esplorata.

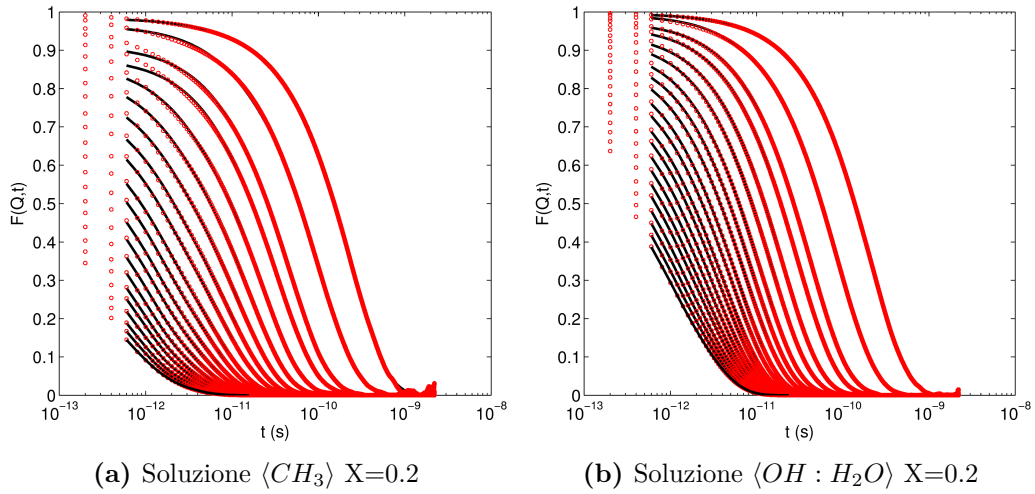


Figura 5.9. Valutazione dell'ISF ottenuta tramite nMoldyn (cerchi rossi) e del fit con il modello proposto da Qvist 5.5 (linea nera). $Q_{min}=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q_{max}=2.2 \text{ \AA}^{-1}$, ogni curva rappresenta un incremento in Q di 0.1 \AA^{-1} procedendo dall'alto verso l'alto.

Il limite superiore è stato scelto in modo escludere la regione dove $F(Q,t)$ è inferiore a 0.01 in quanto contraddistinta da un rumore troppo elevato.

In figura 5.10 è riportato il fit a due Q diversi ($Q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$, $Q=1.2 \text{ \AA}^{-1}$) per entrambe le soluzioni studiate. È chiaro che la descrizione della dinamica necessita la presenza di due tempi caratteristici. Per tempi $\tau > \tau^*$, $F_S(Q,t)$ può essere infatti accuratamente rappresentata da una somma pesata di due esponenziali, analogamente all'espressione 5.5. In figura 5.10 confrontiamo i dati delle simulazioni col fit (in nero) secondo il modello 5.5; sono riportati anche le due componenti: l'esponenziale relativo al moto inter-bacino che è caratterizzato da un tempo di decadimento lungo (ciano), e quello relativo alla dinamica veloce (verde), imputato alla complessa dinamica strutturale intra-bacino. È possibile osservare il diverso decadimento a zero del moto inter-bacino, che appare più rapido nel caso della soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$. I risultati di questi fit saranno discussi nei paragrafi successivi.

L'ipotesi di descrivere il moto delle particelle attraverso due esponenziali è ulteriormente confermata dalla visualizzazione (vedi figura 5.11) dell'evoluzione temporale del COM di una molecola di metanolo in una soluzione $X=0.8$. Il comportamento appare molto simile a quello riportato in figura 3.3 relativo allo studio di riferimento di Qvist sull'acqua. Si osserva infatti la presenza di zone preferenziali in cui il metanolo persiste per un tempo maggiore, definite anche qui come *bacini-dinamici*, prima di effettuare un salto nel bacino successivo.

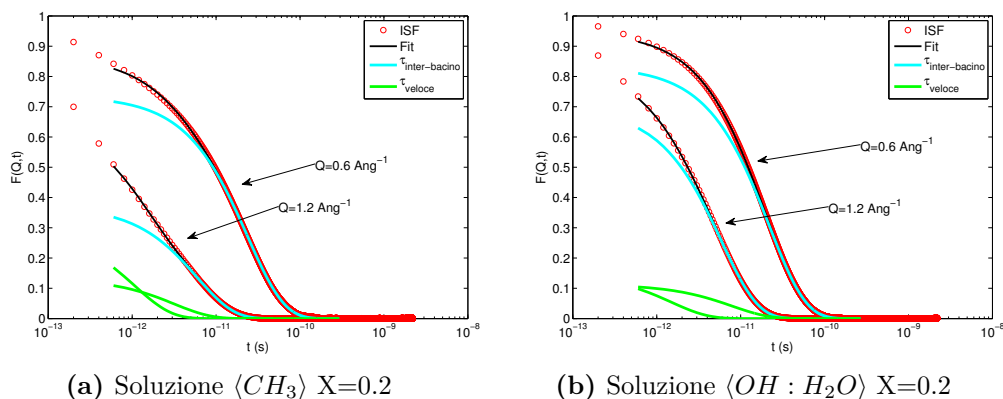


Figura 5.10. Valutazione dei contributi che costituiscono l'ISF ottenuta tramite la MD a due Q diversi $Q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$, $Q=1.2 \text{ \AA}^{-1}$. In rosso l'ISF, in nero il fit attraverso il modello 5.5, in ciano e verde i due esponenziali che costituiscono l'equazione 5.5. In ciano è riportato il tempo lento definito inter-bacino, in verde il tempo veloce definito *veloce*.

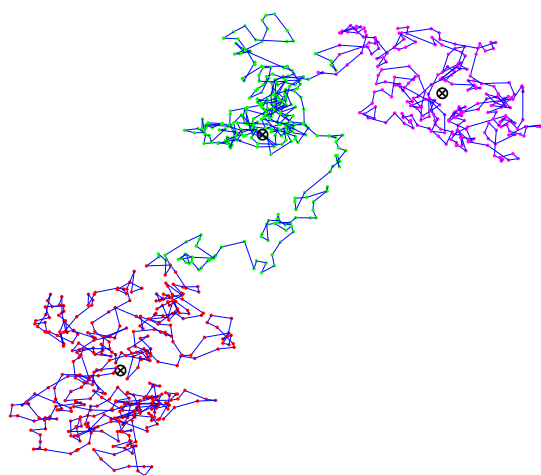


Figura 5.11. Traiettorie di 200 ps del centro di massa di una molecola di metanolo a 300K in una soluzione acqua-metanolo con frazione molare in metanolo pari a $X=0.8$. I *bacini dinamici* identificati tramite un *cluster algorithm* responsabili della descrizione offerta dal modello proposta da Qvist sono identificati tramite colori differenti.

5.1.4 Campione $X \cdot CH_3OD : (1-X) \cdot D_2O$

La soluzione $\langle CH_3 \rangle$, come ricordato più volte in precedenza (vedi anche figura 4.3) permette di studiare la dinamica del gruppo idrofobico delle soluzioni. Lo studio

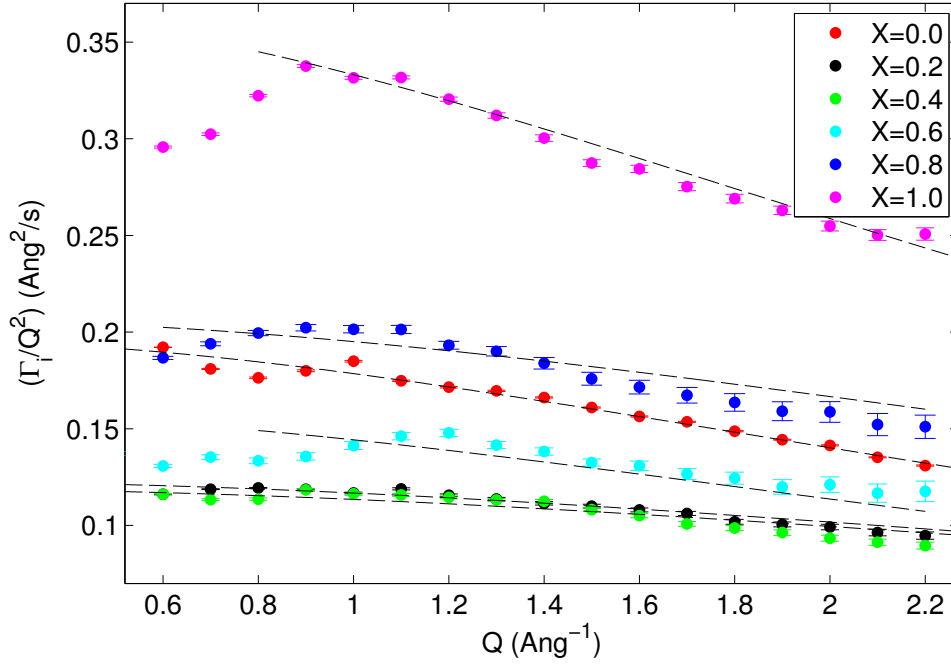


Figura 5.12. Andamento del parametro $\Gamma_{inter-bacino}/Q^2$ in funzione di Q per l'elaborazione dell'ISF delle soluzioni $X \cdot \text{CH}_3\text{OD}:(1-X)\text{D}_2\text{O}$. Con i punti sono riportati i valori ritrovati tramite l'equazione 5.5, con le linee tratteggiate i fit attraverso il modello diffusivo descritto dall'eq 5.6.

della dinamica della D_2O ($X=0.0$) è ben più complicato a causa dell'alto contributo coerente; questo sistema non rappresentava comunque l'oggetto specifico di questa indagine, ma solo un campione di riferimento. La descrizione dei dati sperimentali attraverso la funzione 5.5 ha permesso di determinare i seguenti parametri: $\tau_{inter-bacino}$, τ_{veloce} , $A(Q)$ e $C(Q)$. In questo modo si può caratterizzare la dinamica microscopica della miscela, come descritto in dettaglio nel paragrafo 3.1.1. Dato che $1/\tau_{inter-bacino} = \Gamma_{inter-bacino}$ (abbreviato su tutti i grafici ottenuti tramite l'ISF come Γ_i) è possibile risalire direttamente al coefficiente di diffusione tramite la formula 3.12. In figura 5.12 è riportata l'andamento del parametro Γ_i/Q^2

$$\frac{\Gamma_{inter-bacino}}{Q^2} = \frac{D}{1 + (\frac{Qd}{6})^2} \quad (5.6)$$

il cui limite per $Q \rightarrow 0$ è proprio D . Il grafico 5.12 evidenzia per le concentrazioni $X=0.6$, $X=0.8$, $X=1.0$ delle deviazioni per bassi Q tra il modello e i valori sperimentali. Questo potrebbe essere dovuto a una non perfetta descrizione delle $F(Q,t)$ ai Q e ai tempi più bassi. Il fit con la funzione 5.6 è stato effettuato tra $Q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q=2.2 \text{ \AA}^{-1}$ per le soluzioni con $X < 0.6$, mentre nel caso di $X \geq 0.6$ il fit è stato limitato tra $Q=1.0 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q=2.0 \text{ \AA}^{-1}$.

I coefficienti di diffusione ottenuti sono mostrati in figura 5.13 e riportati in tabella 5.3. In figura 5.13 è riportato anche il valore della stessa grandezza D ottenuta tramite la valutazione del MSD (vedi 5.3). Si osserva un ottimo accordo tra i due set di dati.

In tabella 5.3 è possibile valutare l'andamento della lunghezza d (*apparent jump length*) corrispondente alla lunghezza media di salto tra i bacini dinamici (per dettagli vedi paragrafo 3.1.1). Le simulazioni forniscono una lunghezza di salto del metanolo che diminuisce sensibilmente all'aumentare dell'acqua, suggerendo quindi un movimento meno vincolato all'aumentare dell'acqua. Per tenere conto che il campione $X=0.0$ non descrive ovviamente la dinamica del metanolo, i risultati trovati per questo sono riportati separatamente in tabella 5.3.

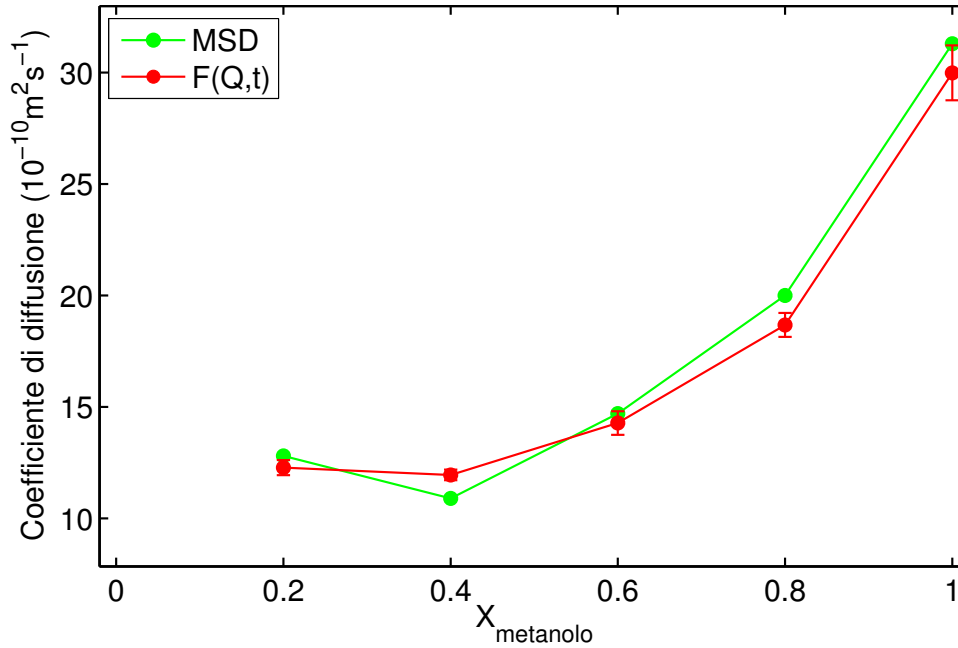


Figura 5.13. Valutazione dei coefficienti di diffusione ottenuti tramite l'equazione 5.6 per la soluzione $\langle CH_3 \rangle$. In verde la stessa grandezza ottenuta tramite il fit del MSD. I valori numerici sono riportati in tabella 5.1 e

$X^* \langle CH_3 \rangle$	D ($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	d (Å)	u_{rms} (Å)	a (Å)
$X=0.2$	12.28(0.12)	0.56(0.15)	0.85(0.01)	0.97 (0.01)
$X=0.4$	11.91(0.25)	0.54(0.19)	0.86(0.01)	1.03 (0.06)
$X=0.6$	14.28(1.1)	0.64(0.19)	0.83(0.06)	1 (0.02)
$X=0.8$	18.96(0.68)	0.60(0.14)	0.82(0.01)	1.22(0.02)
$X=1.0$	29.61(3.3)	0.74(0.14)	0.66(0.01)	1.1(0.01)

Tabella 5.2. Valori numerici dei coefficienti di diffusione D , lunghezze di salto apparente d, u_{rms} e a parametro del modello di fit dell'EISF per le soluzioni $\langle CH_3 \rangle$.

	D ($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	d (Å)	u_{rms} (Å)	b (Å)
D_2O	19.65(0.32)	0.78(0.14)	0.49(0.002)	0.59*

Tabella 5.3. Valori numerici dei coefficienti di diffusione D , lunghezze di salto apparente d, u_{rms} e b parametro del modello di fit dell'EISF per il caso della D_2O .

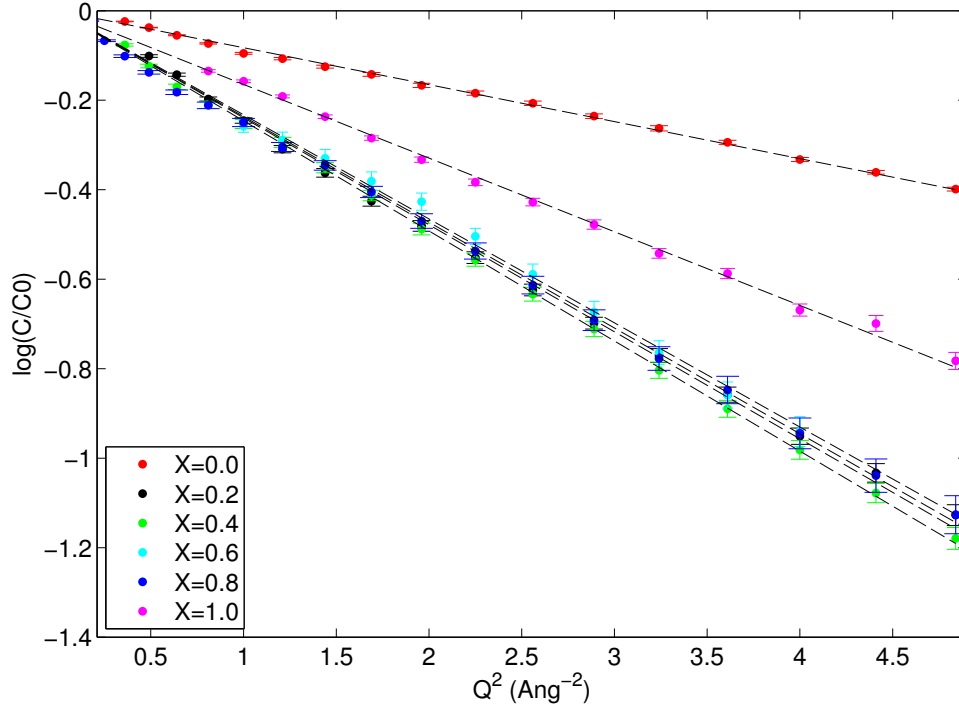


Figura 5.14. Plot del parametro $\log[C(Q)/C(0)]$ vs Q^2 ottenuto tramite il fit dell'ISF puramente incoerente per il sistema X^*CH_3 . Con i punti il dato, in linea tratteggiata il fit lineare tramite l'equazione 3.11.

Come si evince dall'equazione 5.5 è possibile ottenere informazioni anche su altri aspetti della dinamica delle soluzioni acqua-metanolo.

Il parametro $C(Q)$ è legato alla dinamica vibrazionale del sistema (fattore di Debye-Waller). Tramite l'approssimazione quasi-armonica è possibile conoscere l'ampiezza media delle vibrazioni presenti nel sistema dovute alla variazione stocastica del potenziale esercitato sulla particella. Questa grandezza è interpretabile come l'ampiezza della nuvola termica che la particella descrive durante il suo moto diffusivo definito nel paragrafo 3.1.1. In figura 5.14 è riportato l'andamento del parametro $\log[C(Q)/C(0)]$ al variare di Q^2 . Si osserva, come atteso, un comportamento lineare. Il valore di u_{rms} è riportato in tabella 5.2. Si osserva anche in questo caso un notevole cambiamento di questo parametro tra i componenti puri e le soluzioni.

L'assenza nelle simulazioni di moti vibrazionali ed effetti quantistici consiglia di considerare con estrema cautela le informazioni ottenute da questo parametro.

L'ampiezza relativa $A(Q)$ dell'esponenziale del tempo lungo ($\tau_{inter-bacino}$) nell'equazione 5.5 fornisce l'EISF del sistema. Si tratta di una stima del volume all'interno del quale è confinata la dinamica veloce nella scala temporale esplorata. Il parametro, come definizione dell'EISF, possiede un andamento asintotico (vedi paragrafo 2.7). Per $Q \rightarrow 0$ il valore assunto dall'EISF è pari a 1, per $Q \rightarrow \infty$ il suo valore è pari a zero in assenza di confinamento nella scala dei tempi esplorata.

In figura 5.15 sono mostrati i valori di $A(Q)$ confrontati con due modelli considerati di riferimento, adattati tramite un semplice fit. La linea tratteggiata rappresenta il modello *uniformly occupied sphere*, $([3j_1(Qb)/(Qb)]^2)$ dove j_1 è una

funzione di Bessel di ordine 1), la linea tratto puntinata rappresenta lo *spherical surface model* ($[j_0(Qa)]^2$), dove j_0 è la funzione sferica di Bessel di ordine 0.

Per il caso dell'acqua il modello più appropriato è risultato quello proposto da Qvist (*uniformly occupied sphere*), la lunghezza b possiede un valore pari 0.59 \AA come riportato in tabella 5.3. Il tentativo di utilizzare il modello *spherical surface model* non è stato fruttuoso (modello utilizzato da Texeira [69] per l'interpretazione del dato quasielastico dell'acqua pura). Per le soluzioni invece il modello più appropriato è risultato *spherical surface model*. Si osserva una espansione del parametro a all'aumentare della concentrazione, fino a coincidere con 1.1 \AA pari al valore della distanza C-H, confermando il fatto che stiamo osservando la rotazione stericamente impedita del gruppo metile, come mostrato in tabella 5.2.

I nostri dati suggeriscono, in questa prima fase un'evoluzione da una dinamica del gruppo metilico prevalentemente rotazionale per le soluzioni ricche in metanolo, a una dinamica che assume somiglianze via via maggiori a quella dell'acqua, che è molto ben descritta dal modello *uniformly occupied sphere*. Lo *spherical surface model* sottolinea la natura rotazionale, su una sfera di raggio a , del moto veloce del metanolo.

La forte dipendenza in Q dell'EISF è indice di un confinamento non particolarmente marcato. Si osserva che lo spazio presso il quale è confinato il moto, va leggermente estendendosi all'aumentare della concentrazione di metanolo.

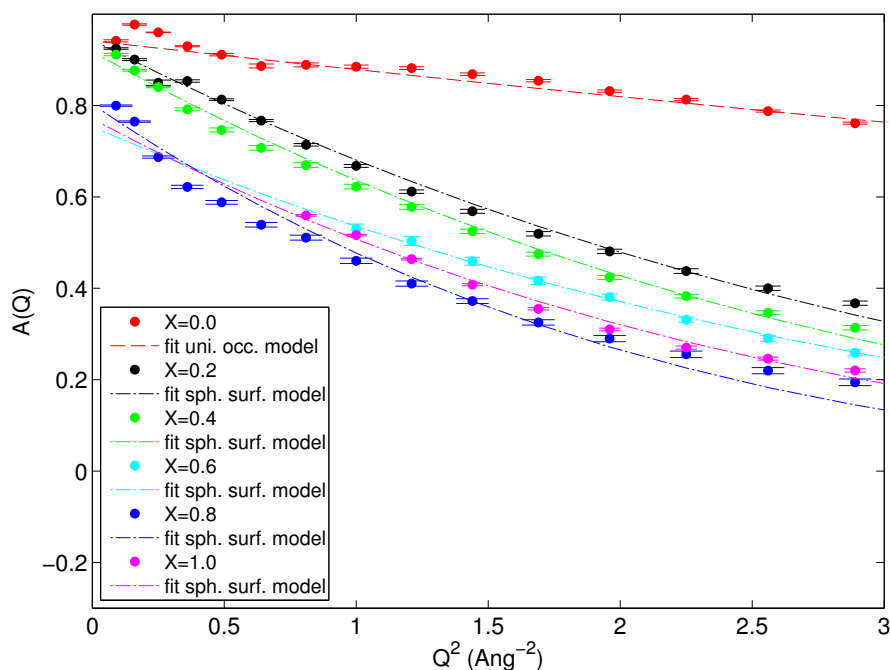


Figura 5.15. Dipendenza da Q^2 del parametro $A(Q)$ per la soluzione $\langle CH_3 \rangle$ ottenuto tramite il fit 5.5. I dati sono riportati con la tradizionale sequenza di colori, in linea tratteggiata è riportato l'andamento del fit effettuato tramite l'*uniformly occupied model* e con la linea tratto-puntinata l'andamento del fit effettuato tramite *spherical surface model*

5.1.5 Campione $X \cdot \text{CD}_3\text{OH} : (1-X) \cdot \text{H}_2\text{O}$

La soluzione $\langle \text{OH} : \text{H}_2\text{O} \rangle$ fornisce informazioni sulla dinamica sia dell'acqua che del gruppo ossidrilico in funzione della concentrazione, ed è quindi di più difficile interpretazione. Come illustrato in figura 4.3 il contributo incoerente di questa soluzione è principalmente dovuto alle molecole di acqua per $X < 0.4$ fino a invertire i pesi relativi delle due specie chimiche per $X > 0.8$. Per tutte le concentrazioni, comunque gli idrogeni coinvolti sono impegnati a costruire la rete di legami idrogeno. Questa composizione isotopica permette di seguire la dinamica associata al network dei legami idrogeno al variare della concentrazione. I parametri ottenuti tramite il fit con l'equazione 5.5 sono analoghi a quelli presentati nel paragrafo precedente per la soluzione $\langle \text{CH}_3 \rangle$.

$\Gamma_{inter-bacino}/Q^2$ è mostrato in figura 5.16. I dati sperimentali (punti) sono confrontati col risultato del fit (linea) secondo il modello 5.6. Per questo sistema il modello *jump diffusion* descrive meglio i dati sperimentali in un più ampio intervallo in Q a tutte le concentrazioni. Leggere deviazioni a bassi Q sono comunque presenti. Il fit è stato effettuato per tutte le soluzioni tra $Q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$.

I coefficienti di diffusione ottenuti a partire dalle $F(Q, t)$ sono mostrati in figura 5.17 e confrontati con i risultati corrispondenti trovati a partire dal MSD. L'accordo tra i due set di dati è ottimo. In tabella 5.4 sono riportati i valori di D e d ottenuti dal fit 5.6. Per l'acqua pura (H_2O) i risultati coincidono con quelli riportati da Qvist [41].

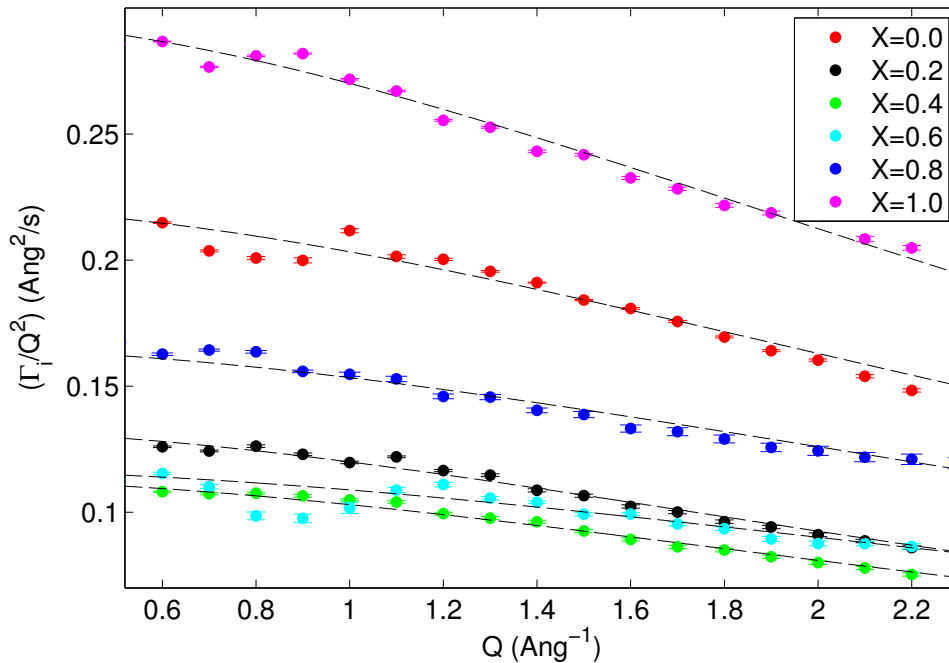


Figura 5.16. Andamento del parametro $\Gamma_{inter-bacino}/Q^2$ ($\Gamma_i \equiv \Gamma_{inter-bacino}$) in funzione di Q per l'elaborazione dell'ISF delle soluzioni $X \cdot \text{CD}_3\text{OH} : (1-X) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Con i punti sono riportati i valori ritrovati tramite l'equazione 5.5, con le linee tratteggiate i fit attraverso il modello diffusivo descritto dall'eq 5.6.

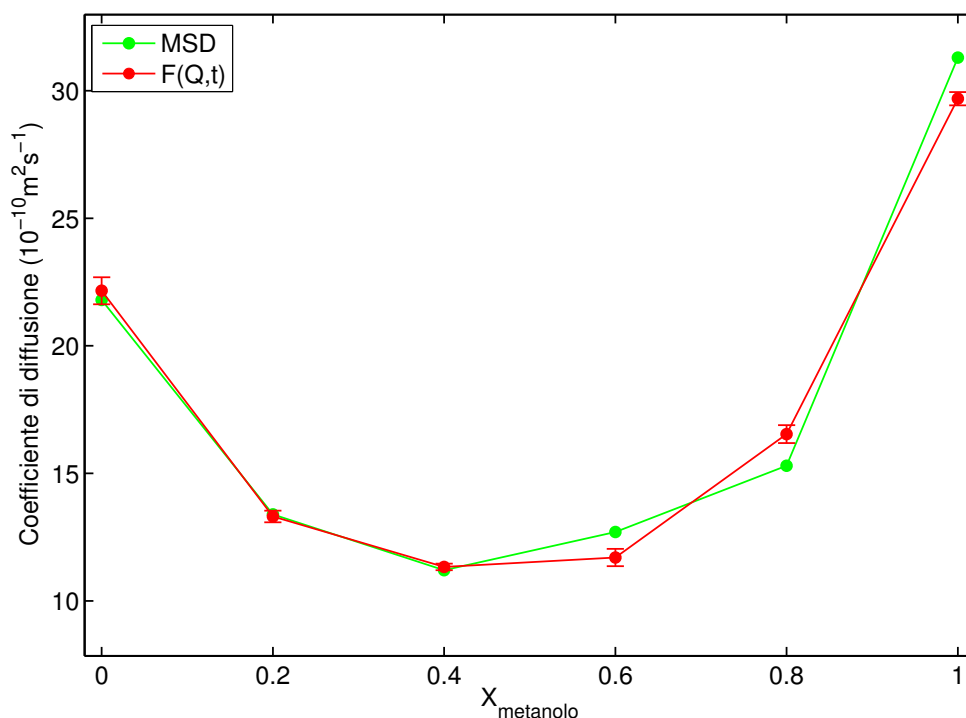


Figura 5.17. Valutazione dei coefficienti di diffusione ottenuti tramite le elaborazioni della traiettorie della dinamica molecolare per la soluzione $X \cdot \text{CD}_3\text{OH} : (1-X) \cdot \text{H}_2\text{O}$. In rosso i valori desunti dal fit tramite l'equazione 5.6 dell'ISF, in verde la stessa grandezza ottenuta tramite il fit del MSD. I valori numerici sono riportati in tabella 5.1

Il parametro $\log[C(Q)/C(0)]$ possiede, come previsto un andamento lineare rispetto a Q^2 , come si evince dalla figura 5.18 che riporta anche il fit lineare tramite l'equazione 3.11. Sottolineando ancora una volta le precauzioni nell'interpretazione di questo dato ottenuto tramite la dinamica molecolare classica, si osserva in figura 5.18 e in tabella 5.4 (u_{rms}) una marcata differenza tra la dinamica dei componenti puri e delle soluzioni.

L'andamento del parametro $A(Q)$ (vedi Fig.5.19) ha un comportamento diverso rispetto a quello della soluzione speculare. I modelli riportati in figura sono gli stessi di quelli illustrati nel paragrafo precedente. Si nota come la dinamica dell'acqua pura sia efficacemente descritta dal modello *uniformly occupied spherel*, possedendo un valore di $b = 0.59 \text{ \AA}$ identico alla precedente soluzione che studiava la D_2O . Il parametro b subisce un'espansione con l'aumentare della concentrazione di metanolo come riportato in tabella 5.2. È possibile inoltre osservare che l'EISF delle soluzioni $X=0.2$ e $X=0.8$, sono simili ai loro rispettivi componenti puri. Lo spazio di confinamento subisce un'espansione per le concentrazioni intermedie. I tentativi di utilizzare lo *spherical surface model* non hanno fornito risultati fisici.

$X^*\langle OH : H_2O \rangle$	D ($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	d (\AA)	u_{rms} (\AA)	b (\AA)
X=0.0	22.16(0.53)	0.73(0.15)	0.49(0.02)	0.59 (0.01)
X=0.2	13.31(0.23)	0.81(0.15)	0.56(0.03)	0.62 (0.01)
X=0.4	11.33(0.13)	0.78(0.14)	0.57(0.04)	0.64 (0.05)
X=0.6	11.70(0.34)	0.67(0.17)	0.57(0.04)	0.7 (0.1)
X=0.8	16.54(0.35)	0.68(0.15)	0.54(0.04)	1.04 (0.03)
X=1.0	29.69(0.26)	0.77(0.14)	0.42(0.04)	1.1 (0.08)

Tabella 5.4. Valori numerici dei coefficienti di diffusione D , lunghezze di salto apparente d , u_{rms} e del parametro b parametro del modello di fit dell'EISF per le soluzioni $X^*\text{CD}_3\text{OH}:(1-X)^*\text{H}_2\text{O}$.

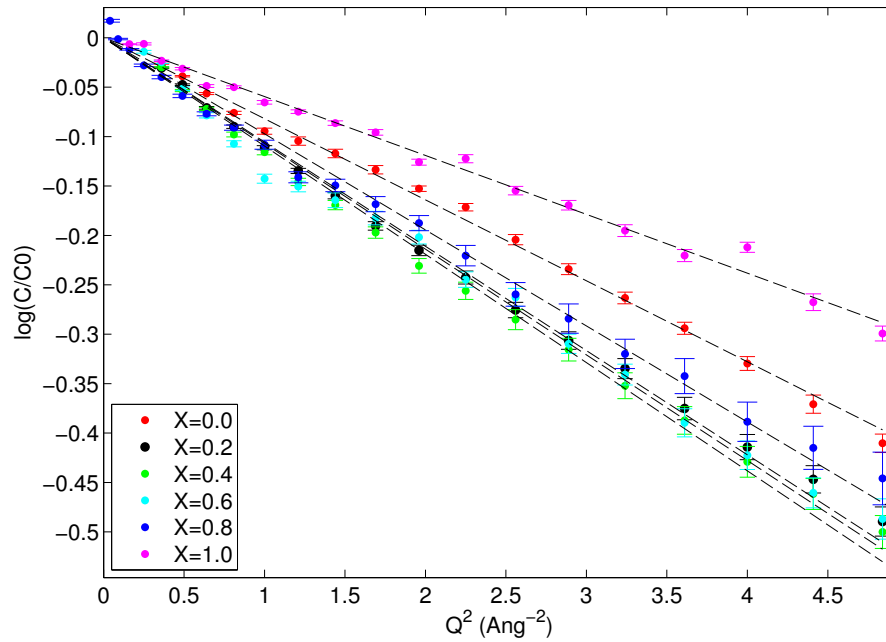


Figura 5.18. Plot del parametro $\log[\frac{C(Q)}{C(0)}]$ vs Q^2 ottenuto tramite il fit dell'ISF puramente incoerente del sistema $X^*\langle OH : H_2O \rangle$. Con i punti il dato, in linea tratteggiata il fit lineare tramite l'equazione 3.11.

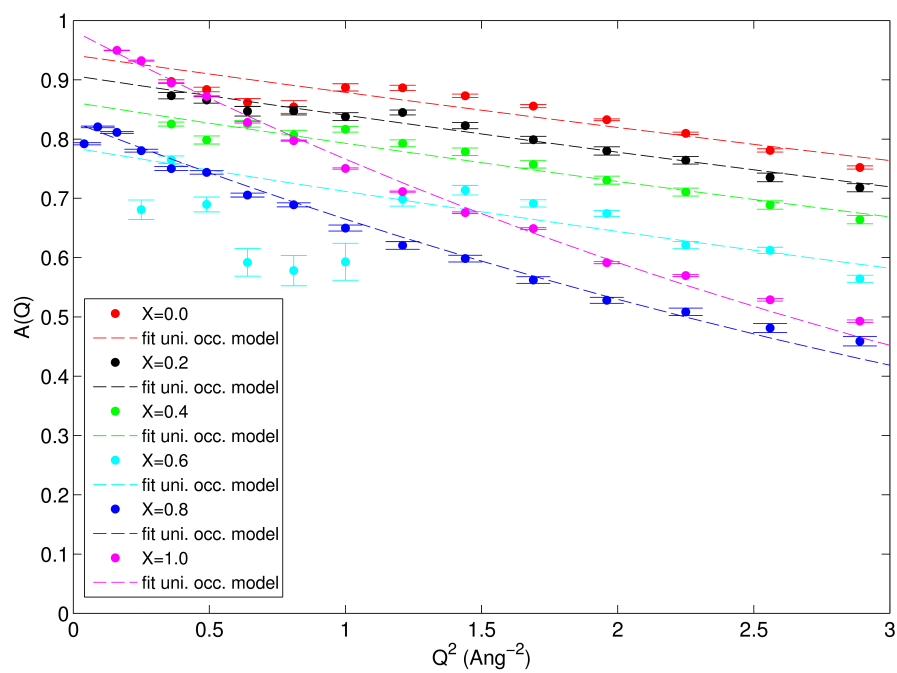


Figura 5.19. Dipendenza da Q^2 del parametro $A(Q)$ per la soluzione $\langle \text{OH} : \text{H}_2\text{O} \rangle$ ottenuto tramite il fit 5.5. dati sono riportati con la tradizionale sequenza di colori, in linea tratteggiata è riportato l'andamento del fit effettuato tramite l'*uniformly occupied model*.

5.2 Risultati ottenuti tramite il QENS

La gran parte del lavoro di tesi è stato incentrato sulla parte relativa all'analisi dei dati sperimentali. Discuteremo in quanto segue la procedura seguita per modellizzare tali dati.

5.2.1 Dati grezzi

Le misure ottenute presso la beam-line IN5, sono relative alle soluzioni $\langle CH_3 \rangle$ e $\langle OH : H_2O \rangle$ al variare della frazione molare del metanolo da $X=0.0$ a $X=1.0$ con passo pari a $dX=0.2$, in condizioni standard ($T=298$ K $P=1$ atm). I dati sono stati raccolti in varie sessioni sperimentali. Di seguito si presentano quelli relativi all'esperimento 6-02-520 tenuto dal 29/04/2013 al 02/05/2013 per un totale di 5 giorni. I dati sono stati trattati e convertiti nelle dimensioni Q e ω tramite la procedura illustrata nel paragrafo 4.1.2. L'utilizzo di una lunghezza d'onda pari a 5 \AA ha permesso di esplorare un spazio reciproco compreso tra 0.2 \AA^{-1} e 2.2 \AA^{-1} .

Nelle figure 5.20 e 5.22 sono riportati, a titolo di esempi della qualità delle misure, solo i dati raccolti relativi a $Q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q=1.2 \text{ \AA}^{-1}$. Lo stesso dato è riportato sia in scala lineare che in scala logaritmica, per meglio mostrare le code ad alta energia. La forma generale assunta dai dati è di tipo lorentziano, come previsto per un liquido. La funzione di risoluzione, riportata in linea tratteggiata, è sempre molto più stretta di tutti i dati sperimentali. Qualitativamente si può osservare come le curve relative ai componenti puri siano sempre più larghe di quelle relative alle miscele.

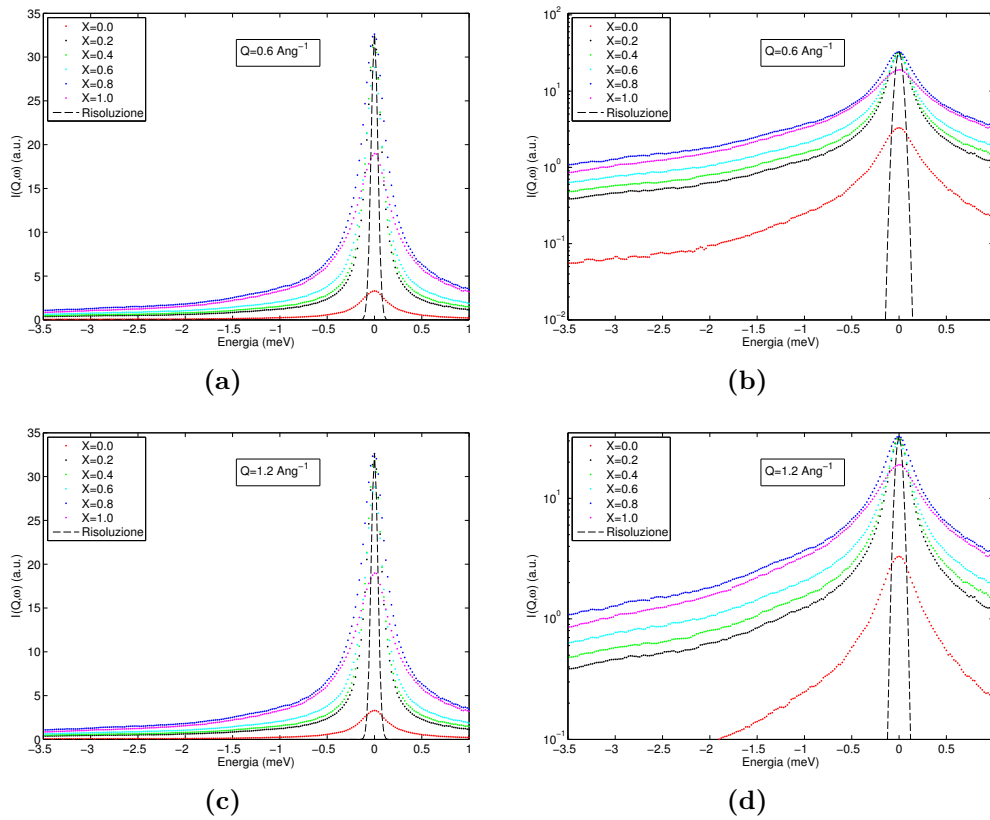


Figura 5.20. Spettri delle soluzioni $\langle \text{CH}_3 \rangle$ per tutte le concentrazioni. In alto $Q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$, in basso $Q=1.2 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensità in funzione dell'energia è riportata a sinistra su scala lineare e a destra su scala logaritmica. Con la linea tratteggiata è riportata la funzione di risoluzione (vanadio).

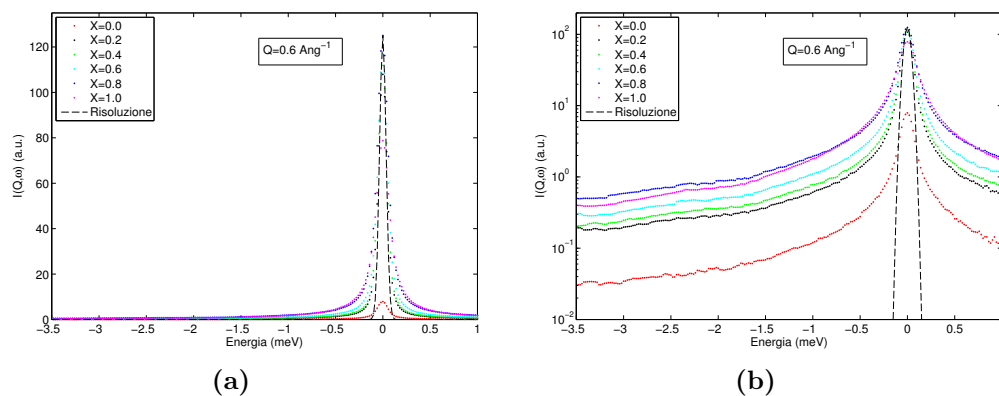


Figura 5.21

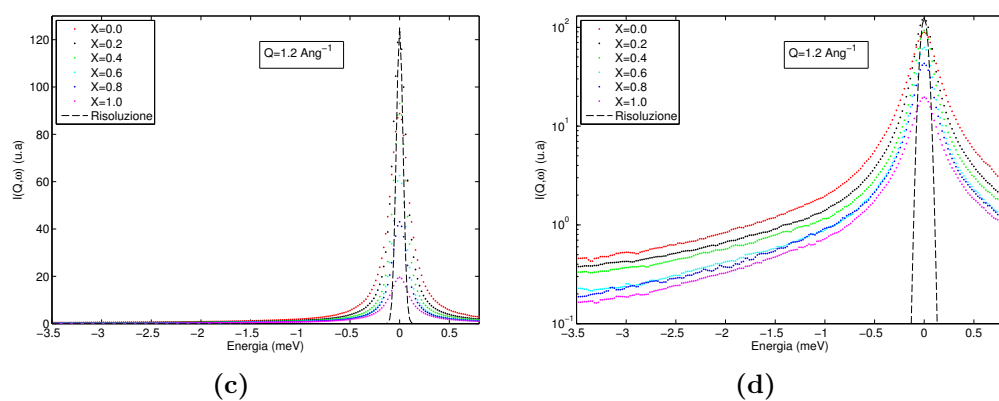


Figura 5.22. Spettri per le soluzioni $\langle \text{OH}:\text{H}_2\text{O} \rangle$ per tutte le concentrazioni. In alto $Q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$, in basso $Q=1.2 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensità in funzione dell'energia è riportata a sinistra su scala lineare e a destra su scala logaritmica. Con la linea tratteggiata è riportata la funzione di risoluzione (Vanadio).

5.2.2 Modellizzazione della $S(Q, \omega)$

Una delle difficoltà maggiori da affrontare nell'analisi di dati quasi-elastici risiede nel numero di lorentziane da inserire nelle funzione di fit. In linea di principio, i dati QENS andrebbero analizzati con un numero infinito di lorentziane. Operativamente, tale numero dipenderà dall'intervallo in energia nel quale vengono analizzati i dati, e il numero di lorentziane può dipendere da tale intervallo in quanto al crescere dell'energia aumentano i processi dinamici che entrano in gioco. Il compromesso tra numero di funzioni e intervallo di fit rappresenta pertanto uno degli aspetti maggiormente critici nell'analisi di dati QENS.

Naturalmente vale l'assunto fenomenologico espresso da Guglielmo da Occam per cui ogni ipotesi deve far uso del minor numero possibile di elementi (*Frustra fit per plura quod fieri potest per pauciora*) pena un'inutile complicazione. In un modello fisico, gli elementi presenti perderebbero la loro importanza fisica a vantaggio di una sterile rappresentazione matematica.

Analogamente al caso dell'acqua liquida pura studiata da Qvist et al. [41] attraverso QENS e le simulazioni, abbiamo utilizzato un modello che nella sua forma generale si scrive come:

$$I(Q, \omega) = S(Q, \omega) * R(Q, \omega) = \sum_{i=1}^N w_i V_i(Q, \omega) + V_{coe_{MD}}(Q, \omega) + B(Q, \omega) \quad (5.7)$$

Nell'equazione 5.7, V_i descrive i fenomeni incoerenti, $V_{coe_{MD}}$ rappresenta il contributo coerente (ottenuto tramite la dinamica molecolare), $B(Q)$ il background sperimentale del sistema, dovuto a tutti quei fenomeni che il QENS non è in grado di distinguere e alle fonti di rumore sperimentale ($B(Q)$ è una quantità indipendente dall'energia e si riduce $B(Q, \omega) = B(Q)$).

Le funzioni V_i sono dette funzioni di Voigt, w_i è un fattore legato all'EISF e fornisce il peso relativo di ogni contributo incoerente. La convoluzione di una lorentziana (diffusione) con una gaussiana (risoluzione) è una funzione di Voigt definita come:

$$V(Q, \omega) = L(Q, \omega) * R(Q, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(Q)} \Re[\exp(-Z^2) \text{Erf}(-iZ)] \quad (5.8)$$

dove L e Z sono :

$$L(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(Q)}{[\Gamma(Q)]^2 + \omega^2} \quad (5.9)$$

$$Z = \frac{\omega + i\Gamma}{\sqrt{2}\sigma} \quad (5.10)$$

\Re è la funzione di Faddeeva che è possibile calcolare numericamente attraverso un algoritmo FFT [107], Erf è la funzione degli errori. I modelli sono stati valutati tramite uno script Matlab [108] da noi sviluppato, le cui linee di codice principali sono riportate in appendice B. In particolare abbiamo modellizzato i dati con un contributo incoerente variabile da 1 a 3 lorentziane:

•

$$S(Q, \omega) = C(Q) * A(Q) * L_1(Q, \omega) + L_{coe}(Q, \omega) + B(Q) \quad (5.11)$$

$$S(Q, \omega) = C(Q) \{ A(Q)L_1(Q, \omega) + [1 - A(Q)]L_2(Q, \omega) \} + L_{coe}(Q, \omega) + B(Q) \quad (5.12)$$

$$S(Q, \omega) = C(Q) \{ A_1(Q)L_1(Q, \omega) + [1 - A_1(Q)] * [A_2(Q) * L_2(Q, \omega) + [1 - A_2(Q)] * L_3(Q, \omega)] \} + L_{coe}(Q, \omega) + B(Q) \quad (5.13)$$

Un esempio di fit con i modelli appena illustrati è mostrato in figura 5.23. In figura è riportato l'andamento delle curve di fit con il dato sperimentale nell'intervallo in energia tra -1 meV e 0.5 meV a $Q=1.2 \text{ \AA}^{-1}$.

Nonostante l'intervallo sia ridotto si può osservare come il modello dotato di una sola lorentziana 5.11 non sia in grado di riprodurre il dato ad alta energia. Anche quando è stato effettuato lo stesso fit per intervalli estremamente ridotti ($-0.5 \text{ meV} < \hbar\omega < 0.5 \text{ meV}$) il fit non ha fornito buoni risultati. Sulla base di questa osservazione abbiamo deciso di non prendere in considerazione il caso con una lorentziana.

Il confronto tra il modello con due e tre lorentziane evidenzia una sostanziale equivalenza nella qualità del fit ottenuto. Le curve in colore nero (modello 5.12) e in colore magenta (modello 5.13) in figura 5.23 sono pressocchè coincidenti. Il fit è sempre risultato confrontabile con quello ottenuto tramite il modello 5.12. La valutazione dei parametri del fit nel caso del modello composto da tre lorentziane è sempre risultata difficoltosa, nonostante i nostri tentavi tesi a limitare questo problema (bloccando, ad esempio, l'ampiezza della terza lorentziana a un valore medio costante). Queste valutazioni ci hanno portato ad escludere il modello 5.13

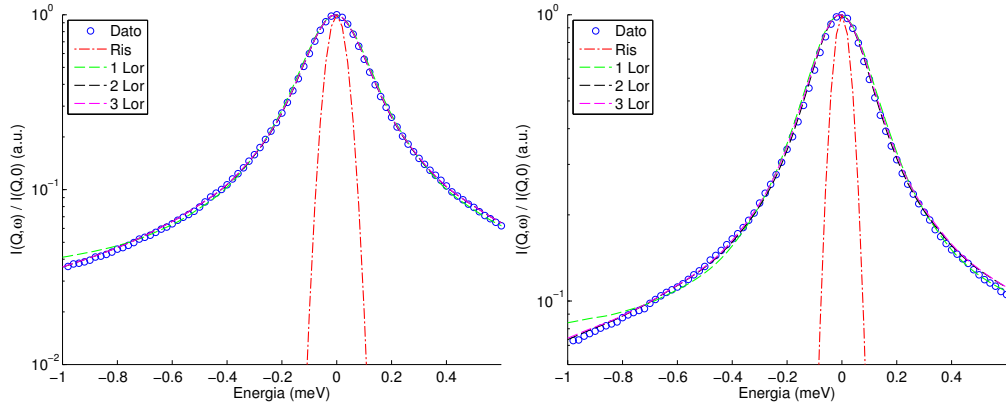


Figura 5.23. Fit con 3 modelli differenti a $Q=1.2 \text{ \AA}^{-1}$ per le soluzioni $\langle CH_3 \rangle$ e $\langle OH:2O \rangle$ per la frazione molare $X=0.6$ nell'intervallo energetico compreso tra -1.5 meV e 0.5 meV. In blu il dato sperimentale, in rosso la funzione di risoluzione, in verde il fit con il modello 5.11, in nero il fit con il modello 5.12, in magenta con il modello 5.13.

La valutazione del miglior modello in grado di descrivere il dato si è svolta di pari passo all'individuazione dell'intervallo energetico da esplorare. Gli intervalli energetici esplorati sono stati:

$$\begin{aligned}
 & -2.5 < \hbar\omega (\text{meV}) < 1 \\
 & -4.5 < \hbar\omega (\text{meV}) < 1 \\
 & -6.5 < \hbar\omega (\text{meV}) < 1
 \end{aligned}$$

In tutti questi intervalli il secondo modello è risultato il più adatto a descrivere il dato.

In figura 5.24 è riportato l'andamento del fit per i tre range energetici nel caso del metanolo puro. Dalla figura si osserva un fit della medesima qualità tra l'intervallo più stretto e quello intermedio, confermato anche dalla valutazione del χ^2 .

Il range più esteso invece è stato scartato in quanto, da come è possibile osservare dalla figura 5.24, non descrive accuratamente le code. Si è scelto quindi l'intervallo $-4.5 < \hbar\omega (\text{meV}) < 1$. A ulteriore conferma della scelta dell'intervallo di fit viene mostrato in figura 5.25, l'andamento della Γ della prima lorentziana, per le medesime soluzioni riportate in figura 5.24. La figura mostra una notevole robustezza del fit al variare dell'intervallo di fit. Le differenze osservabili per $Q^2 > 3$ contribuiscono poco alla determinazione di D . L'interpretazione fisica delle lorentziane responsabili del contributo incoerente, per analogia con quanto detto nel discutere le $F(Q,t)$, è basata sul concetto di bacino dinamico.

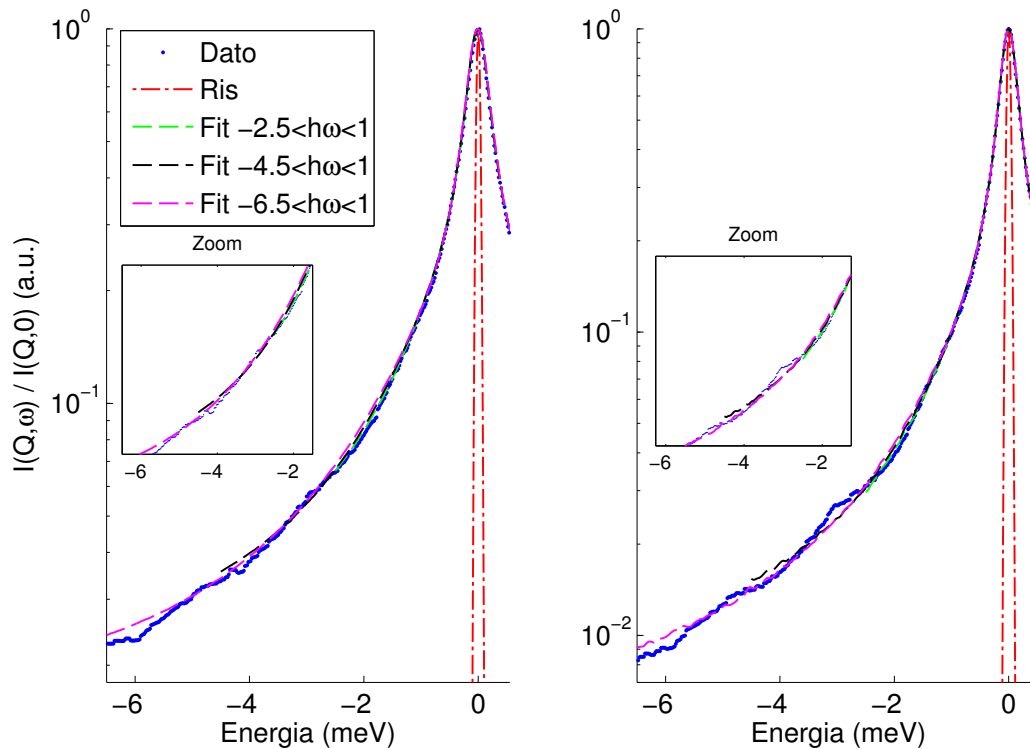


Figura 5.24. Fit su 3 diversi intervalli con due Lorentziane a $Q=1.2\text{\AA}^{-1}$ per la frazione molare $X=0.6$. A sinistra si riporta la soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$, a destra la soluzione $\langle CH_3 \rangle$. Nel riquadro è mostrato lo zoom della coda compresa tra -6.5 meV e -1.5 meV. In blu il dato sperimentale, in rosso la funzione di risoluzione, in verde il fit compreso tra -2.5 meV e 1 meV, in nero tra -4.5 meV e 1 meV, in magenta tra -6.5 meV e 1 meV.

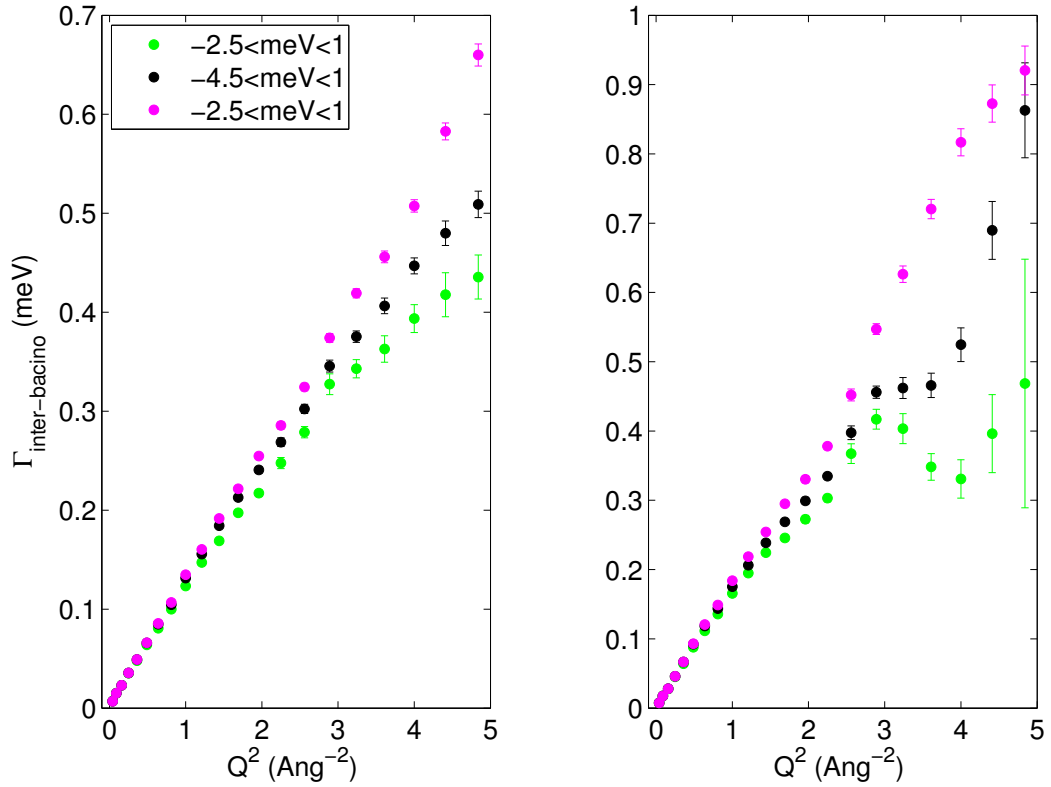


Figura 5.25. Confronto dell'andamento della $\Gamma_{inter-bacino}$ in funzione Q^2 ottenuta eseguendo il fit su diversi intervalli energetici per il metanolo puro. A destra sono riportati i valori relativi al CD_3OH , a sinistra per il CH_3OD . Si osserva la sostanziale equivalenza per bassi Q^2 e alcune deviazioni sono osservabili per alti Q^2 . L'effetto è dovuto all'ampiezza drasticamente maggiore dell'intervallo che fa sentire la sua importanza a Q^2 elevati. Questo fenomeno non pregiudica la determinazione delle grandezze associate a questo parametro.

Con il pedice *inter-bacino* è definito il moto puramente traslazionale attraverso una *jump diffusion model*, con il pedice *intra-bacino* si considerano i moti veloci.

Il modello utilizzato per fittare i dati, assume dunque la forma:

$$S(Q, \omega) = C(Q) \{ A(Q)L_{inter-bacino}(Q, \omega) + [1 - A(Q)]L_{veloce}(Q, \omega) \} + L_{coerente}(Q, \omega) + B(Q) \quad (5.14)$$

Il significato fisico di ogni parametro dell'equazione 5.14 è stato illustrato nel paragrafo 3.1.1.

Durante la procedura di fit i parametri dell'equazione 5.14 hanno subito le seguenti limitazioni:

1. $A(Q)$ è stato limitato tra 0 ed 1.
2. Γ_{veloce} possiede sempre un valore superiore rispetto $\Gamma_{inter-bacino}$.
3. $B(Q)$ è sempre positivo.

In figura 5.26 è riportato un fit con i vari contributi dell'equazione 5.14 posti in evidenza. In verde la lorentziana relativa al moto diffusivo, notevolmente più stretta rispetto a quella corrispondente al moto veloce intra-bacino (in ciano), in nero tratteggiato la lorentziana responsabile del contributo coerente, in magenta il valore del background costante in energia e in rosso è riportata la risoluzione sperimentale.

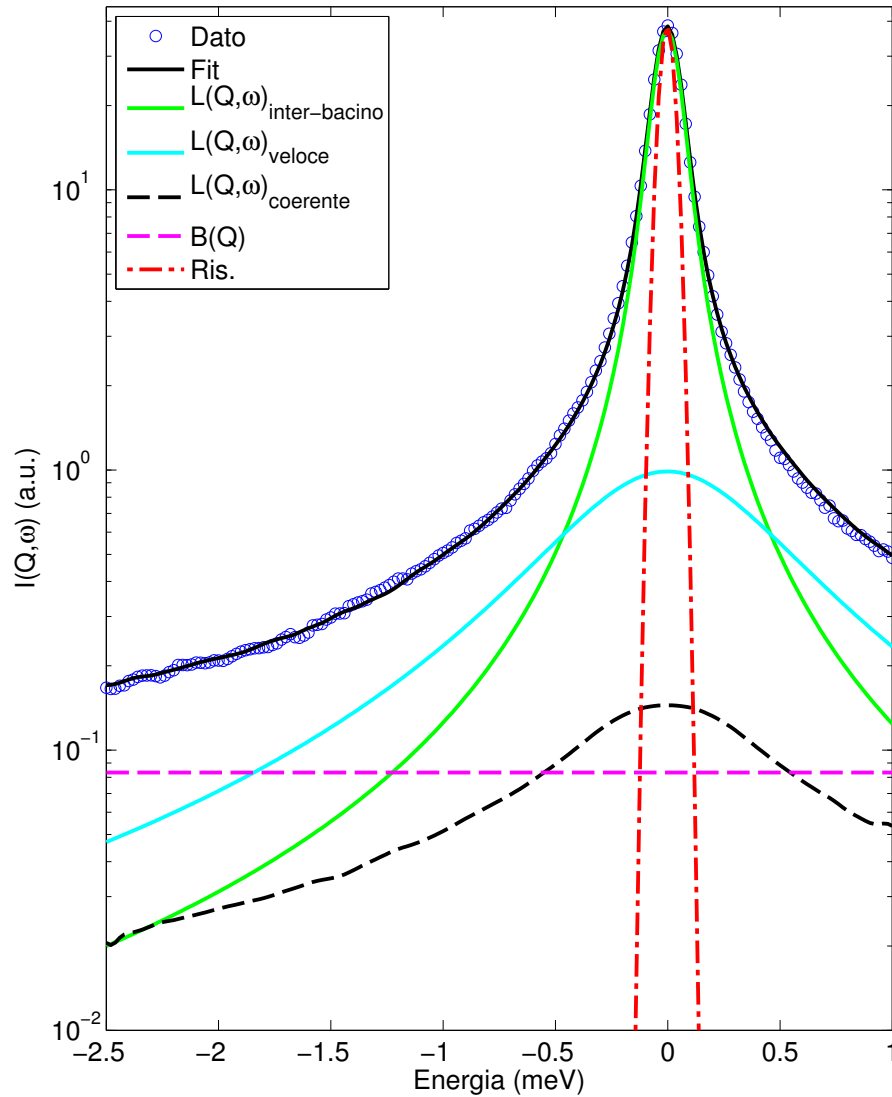


Figura 5.26. Illustrazione dei singoli contributi che costituiscono la funzione di fit 5.14 (nero continuo) sul dato sperimentale (punti blu) per il metanolo puro CD_3OH a $Q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Si osserva la maggiore ampiezza della Γ_{veloce} (ciano) rispetto alla Γ_{inter} (verde), la presenza del contributo coerente non fondamentale a questo Q (nero tratteggiato).

5.2.3 Campione $X \cdot \text{CH}_3\text{OD} : (1-X) \cdot \text{D}_2\text{O}$

Lo studio del campione $\langle \text{CH}_3 \rangle$ permette di concentrarci maggiormente sulla dinamica della componente idrofobica del sistema di nostro interesse. La presenza di D_2O introduce una difficoltà aggiuntiva nell'analisi dei dati, in particolare nella regione ad alti Q , dovuta all'importanza del contributo coerente il quale rappresenta, nello studio di dinamica incoerente in questione, un contributo non desiderato. Si osservi infatti in figura 5.27 il fattore di struttura statico della D_2O calcolato attraverso la dinamica molecolare e analogo a quello misurabile con i neutroni: per $Q \sim 2 \text{ \AA}$, la coerenza è massima e domina rispetto al contributo incoerente, che ha un valore costante e uguale a 1. Il contributo coerente viene preso in considerazione nella 5.14 dal termine L_{coe} ottenuto dalle simulazioni: ma è ovvio che nella regione del picco ($Q \sim 2 \text{ \AA}$), il dato incoerente è molto sensibile a questa sottrazione e di conseguenza, la bontà del fit risulta tipicamente meno buona in questa zona.

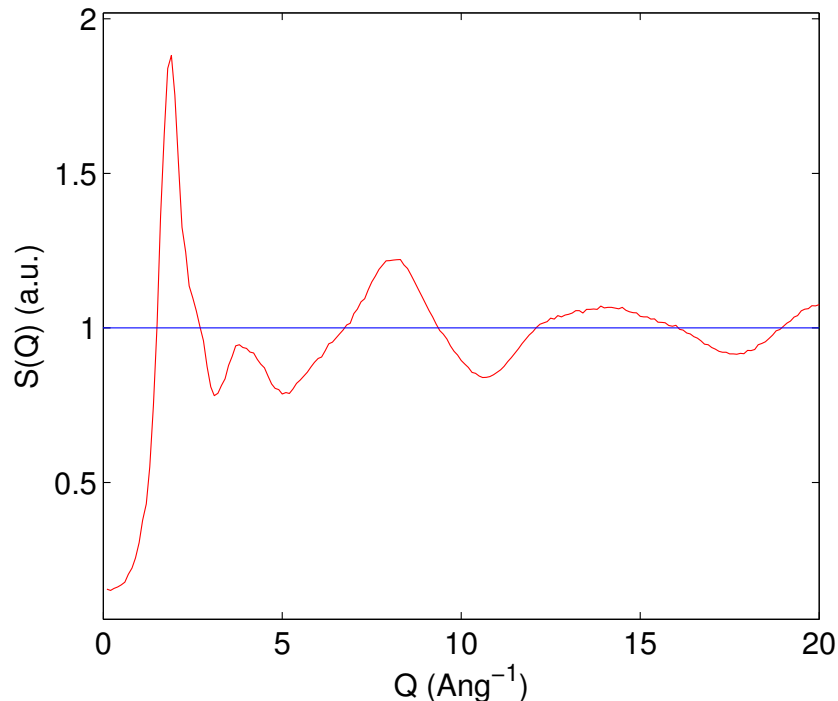


Figura 5.27. Valori assunti dal parametro $S(Q)$ in funzione di Q per l'acqua pesante a 250 K ottenuto tramite la dinamica molecolare. In rosso sono riportati i valori della $S(Q)$ coerente, in grado di fornire informazioni in merito alla disposizione spaziale delle molecole. In blu è riportato il valore della $S(Q)$ incoerente che da definizione è costante e pari ad 1.

La figura 5.28 mostra i dati di $\Gamma_{inter-bacino}$ in funzione di Q^2 alle concentrazioni studiate insieme ai risultati del fit ottenuti tenendo fissi tutti i parametri della eq.3.12 (*random jump diffusion*). Osserviamo nel caso $X=0.0$ (D_2O) uno scostamento significativo dal modello proprio a causa dell'importante contributo coerente presente ad alti Q .

Per aumentare la qualità del fit, sono stati effettuati numerosi tentativi per trovare dei criteri che permettessero di condizionare più efficacemente il parametro

(o i parametri) e ottenere fit maggiormente accurati.

L'andamento quasi lineare (eccetto ai Q inferiori), del parametro $B(Q)$ al variare di Q per tutte le soluzioni ci ha suggerito di imporre a tale parametro un andamento lineare; si tratta di una scelta che si effettua frequentemente con questo tipo di dati. In figura 5.29 sono riportati i valori di $B(Q)$ ottenuti dal primo fit (parametri liberi) insieme ai valori ottenuti attraverso un fit lineare tra 0.7 \AA^{-1} e 1.9 \AA^{-1} che abbiamo imposto in un secondo fit (linea tratteggiata). Questo secondo fit ha consentito di ottenere un discreto miglioramento della qualità dei dati di $\Gamma_{inter-bacino}$, riportati in figura 5.30.

Questi dati di $\Gamma_{inter-bacino}$ sono quindi stati modellizzati con un *random diffusion model*, i cui fit, effettuati tra $Q^2=0.04 \text{ \AA}^{-2}$ e 3.24 \AA^{-2} , sono anch'essi riportati in figura 5.30.

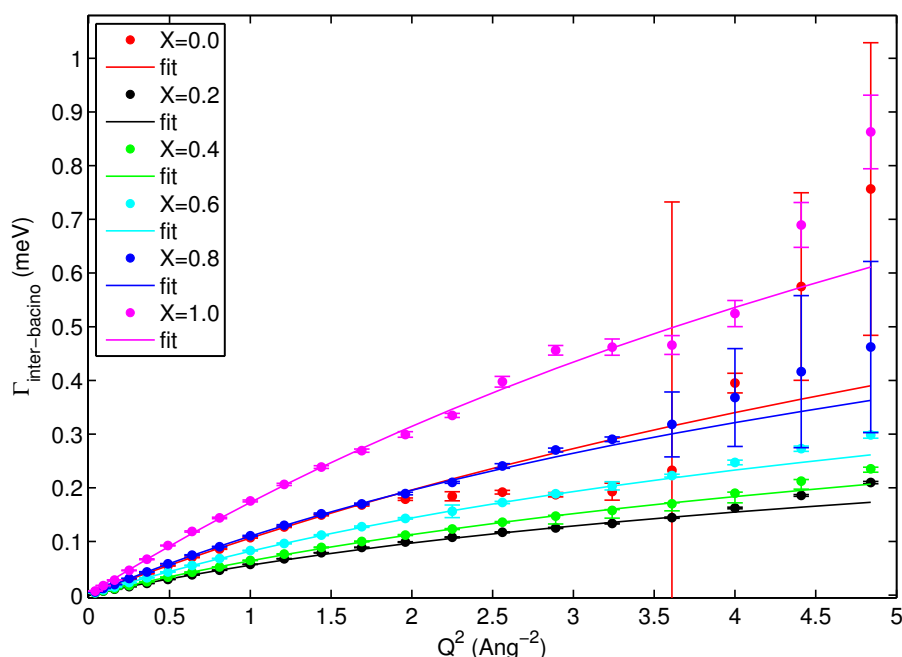


Figura 5.28. Con i punti è riportata l'ampiezza della $\Gamma_{inter-bacino}$ vs Q^2 per la soluzione $X \cdot \text{CH}_3\text{OD}:(1-X)\text{D}_2\text{O}$ con tutti i parametri dell'equazione 5.14 non limitati, le linee continue rappresentano il fit dell'andamento di $\Gamma_{inter-bacino}$ vs Q^2 attraverso il modello 3.12.

In figura 5.31 sono riportati i valori dei coefficienti di diffusione ottenuti sperimentalmente in questo lavoro, attraverso la dinamica molecolare (MSD e ISF) e l'NMR [109]. Per tenere conto dei fenomeni diversi osservati dal NMR rispetto al QENS abbiamo effettuato una media pesata attraverso la sezione d'urto incoerente di D . L'NMR registra il moto diffusivo proveniente esclusivamente da una molecola, nel caso specifico registrando il segnale proveniente dal ^{14}C . Nello spettro QENS di queste soluzioni il contributo incoerente proviene anche dagli atomi di deuterio dell'acqua complicando la dinamica osservata. Con questa strategia i dati QENS e NMR possiedono così un ottimo accordo.

Dalla osservazione del figura 5.31 si desume:

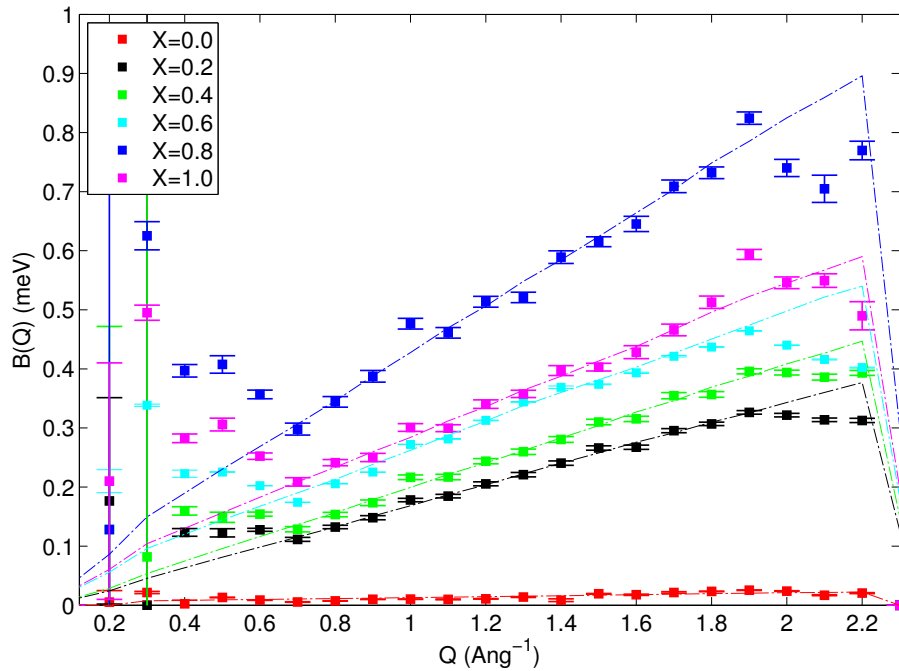


Figura 5.29. Valori del parametro $B(Q)$ vs Q per la soluzione $X \cdot \text{CH}_3\text{OD}:(1-X)\text{D}_2\text{O}$. Con i punti sono riportati i valori assunti da $B(Q)$ senza nessuna imposizione, con la linea tratteggiata si riportano i valori assunti dal background imponendo un comportamento lineare.

- Il coefficiente di diffusione della D_2O pura, ottenuto tramite l'analisi del dato QENS è affetto da un margine d'errore più grande a causa del ridotto spazio in Q^2 . Si noti che i coefficienti di diffusione di H_2O e D_2O scalano per un fattore uguale a $18/20$ pari al loro rapporto delle masse atomiche.
- È possibile notare una variazione della posizione del minimo per i coefficienti di diffusione tra le tecniche sperimentali e quelle computazionali. Questo fa supporre che nei pressi del minimo del coefficiente di diffusione si instaurano meccanismi estremamente complessi che non sono, dal punto di vista dinamico, adeguatamente descritti dalle nostre simulazioni.
- Per il metanolo puro è possibile osservare una notevole differenza tra i valori assunti dalle nostre elaborazioni e il dato NMR riportato in letteratura. Il fenomeno è dovuto alla diversa natura delle tecniche sperimentali.

In tabella 5.5 sono riportati i valori del coefficiente di diffusione D , della lunghezza di salto apparente d e dell' u_{rms} (illustrata nel seguito). La lunghezza di salto apparente d , riportata in tabella 5.5 non risulta molto accurata e i suoi valori sono affetti da un notevole margine di errore. L'andamento è diverso rispetto a quanto ritrovato con le simulazioni di dinamica molecolare (vedi tabella 5.3) e mostra una sostanziale omogeneità tra le soluzioni e il metanolo puro. Probabilmente questo è dovuto all'intervallo di fit su cui si è modellizzato la $\Gamma_{inter-bacino}$ attraverso il modello 3.12, non sufficientemente esteso.

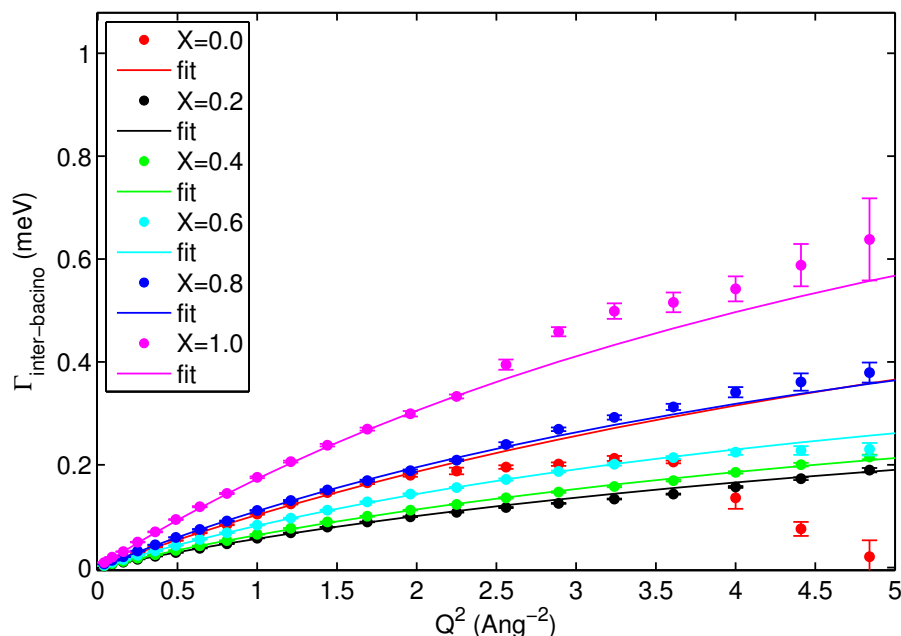


Figura 5.30. Con i punti è riportata l'ampiezza della $\Gamma_{inter-bacino}$ vs Q^2 per la soluzione $X \cdot CH_3OD : (1-X)D_2O$ con il parametro $B(Q)$ dell'equazione 5.14 limitato a un andamento lineare come riportato in figura 5.29, le linee continue rappresentano il fit dell'andamento di $\Gamma_{inter-bacino}$ vs Q^2 attraverso il modello 3.12.

Dall'equazione 5.14 è possibile ottenere oltre ai moti diffusivi lenti (inter-bacino) anche ulteriori informazioni sulle dinamiche presenti nelle soluzioni $\langle CH_3 \rangle$. Nelle figure successive sono riportati gli andamenti dei parametri: τ_L tempo di rilassamento intra-bacino (Fig.5.32), $A(Q)$ responsabile dell'EISF della soluzione (Fig.5.33), $\ln[C(Q)/C(0)]$ (Fig.5.34).

Il parametro τ_L è definito tramite l'equazione 3.13. In figura 5.32 è riportato il suo andamento tra 1 \AA^{-2} e 5 \AA^{-2} per tutte le concentrazioni. La soluzione $X=0.0$ possiede un andamento privo di significato fisico, riflettendo la difficoltà della determinazione di $\Gamma_{inter-bacino}$. L'andamento di τ_L appare pressochè costante in Q per le altre soluzioni. Un andamento leggermente più complesso può essere osservato per $X=0.2$, probabilmente dovuto a fenomeni di contaminazione del contributo coerente. L'andamento costante in Q di questo parametro è previsto nel caso di confinamento [41]. Nel contempo si osserva che il valore medio assunto da τ_L appare essere approssimativamente identico per tutte le soluzioni.

L'EISF del sistema, riportato in figura 5.33, possiede un andamento confrontabile con quello trovato con le simulazioni (vedi figura 5.15). In figura sono inoltre riportati i fit tramite i modelli standard discussi precedentemente.

Come per le simulazioni, si può apprezzare una miglior accordo della $A(Q)$ relativa alle soluzioni con il modello *spherical surface model*. La figura evidenzia un restringimento del volume di confinamento che varia in funzione della quantità di acqua presente nel sistema, compatibile con quanto ritrovato attraverso l'analisi della MD. L'acqua pura è efficacemente descritta dallo *uniformly occupied model*, con un valore di b confrontabile a quello ritrovato attraverso la dinamica molecolare.

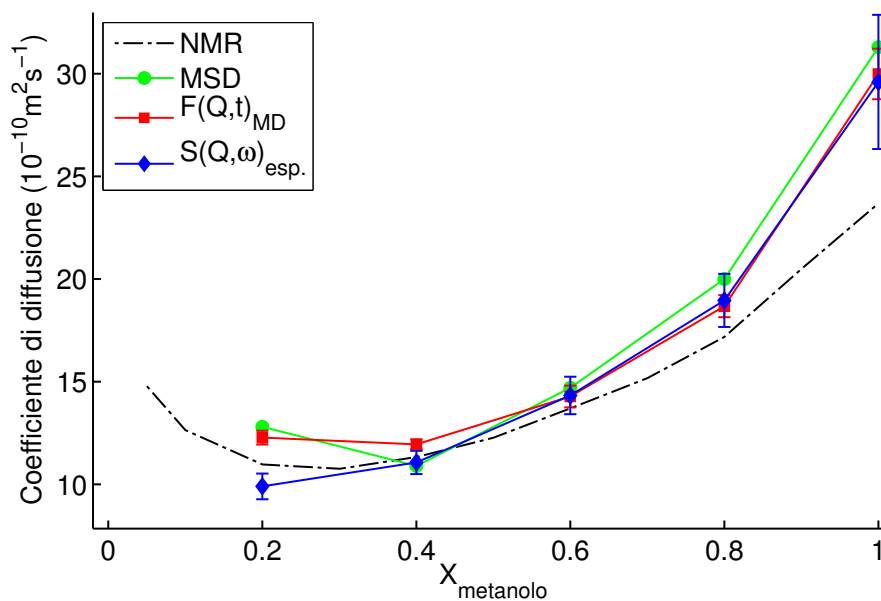


Figura 5.31. Valori dei coefficienti di diffusione ottenuti tramite diverse tecniche sperimentali e computazionali in funzione delle frazioni molari studiate delle soluzioni $X \cdot \text{CH}_3\text{OD}:(1-X)\text{D}_2\text{O}$. Sono riportati in blu e in nero i dati QENS e NMR; in rosso e in verde l'analisi dell'ISF e del MSD.

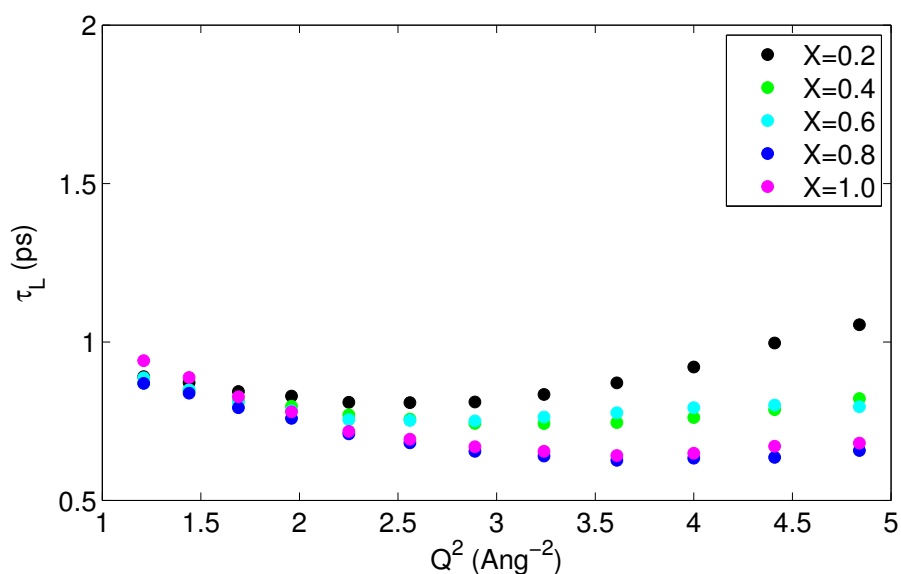


Figura 5.32. Valori assunti da τ_L in funzione di Q^2 , per le soluzioni $X \cdot \text{CH}_3\text{OD}:(1-X)\text{D}_2\text{O}$. Il caso della D_2O non è riportato in quanto il suo andamento è fortemente influenzato dal contributo coerente.

I valori dei fit sono riportati in tabella 5.5

Intuitivamente ciò può essere spiegato dal fatto che la rigidità della rete di legami idrogeno nelle componenti puri è molto diversa, essendo più lasca nel metanolo. Si

$X^*\langle CH_3 \rangle$	D ($10^{-10} m^2 s^{-1}$)	d (Å)	u_{rms} (Å)	a (Å)
0.0	17.38 ± 1.80	0.81 ± 0.61	1.5 ± 1.5	$0.52^* \pm 0.02$
0.2	9.90 ± 0.63	0.90 ± 0.26	0.75 ± 0.14	0.87 ± 0.02
0.4	11.07 ± 0.57	0.92 ± 0.18	0.75 ± 0.14	0.97 ± 0.02
0.6	14.33 ± 0.91	0.98 ± 0.17	0.84 ± 0.17	1.1 ± 0.02
0.8	18.96 ± 1.29	0.94 ± 0.20	0.72 ± 0.20	1.2 ± 0.02
1.0	29.60 ± 3.27	0.95 ± 0.32	0.73 ± 0.15	1.23 ± 0.02

Tabella 5.5. Valori numerici dei coefficienti di diffusione D , lunghezze di salto apparente d u_{rms} e a parametro del modello di fit dell'EISF (* per l'acqua pura si è utilizzato il modello *uniformly occupied model*, la lunghezza riportata è dunque b) per le soluzioni $X^*CH_3OD:(1-X)D_2O$.

capisce dunque come le rotazioni dei gruppi metili siano più libere nelle soluzioni a più alta concentrazione di metanolo.

Il fattore di Debye-Waller (DW) è riportato in figura 5.34. Con i punti è riportato $\ln[C(Q)/C(0)]$ al variare di Q^2 . Le linee rappresentano il fit del parametro DW ottenuto sperimentalmente (linea rossa continua) e ottenuto tramite l'ISF (linea nera tratteggiata). L'andamento sperimentale non è valutabile per $X=0.0$ (D_2O) a causa del forte contributo coerente. Si osserva una imperfetta sovrapposizione dei fit sperimentali e computazionali all'eccessiva semplificazione nella descrizione del potenziale (assenza di vibrazioni intra-molecolari, assenza di fenomeni quantistici).

I valori numerici di u_{rms} desunti da questi fit attraverso l'equazione 3.11 tra 0.25 \AA^{-2} e 4.4 \AA^{-2} sono riportati in tabella 5.5. Si osserva al di là del valore relativo alla D_2O , evidentemente privo di significato fisico, che il valore di u_{rms} non varia in funzione della concentrazione.

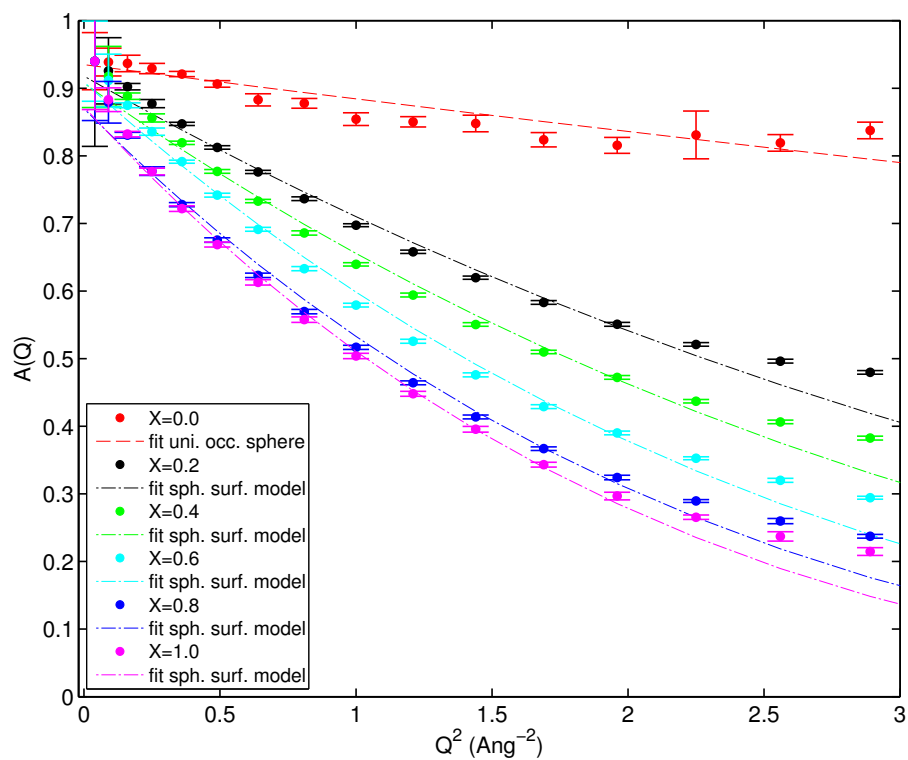


Figura 5.33. Evoluzione del parametro $A(Q)$, responsabile dell'EISF per la soluzione $X \cdot \text{CH}_3\text{OD} : (1-X) \text{D}_2\text{O}$, in funzione di Q^2 . I punti rappresentano i valori assunti da $A(Q)$, le linee tratteggiate i fit effettuati con i due modelli di riferimento.

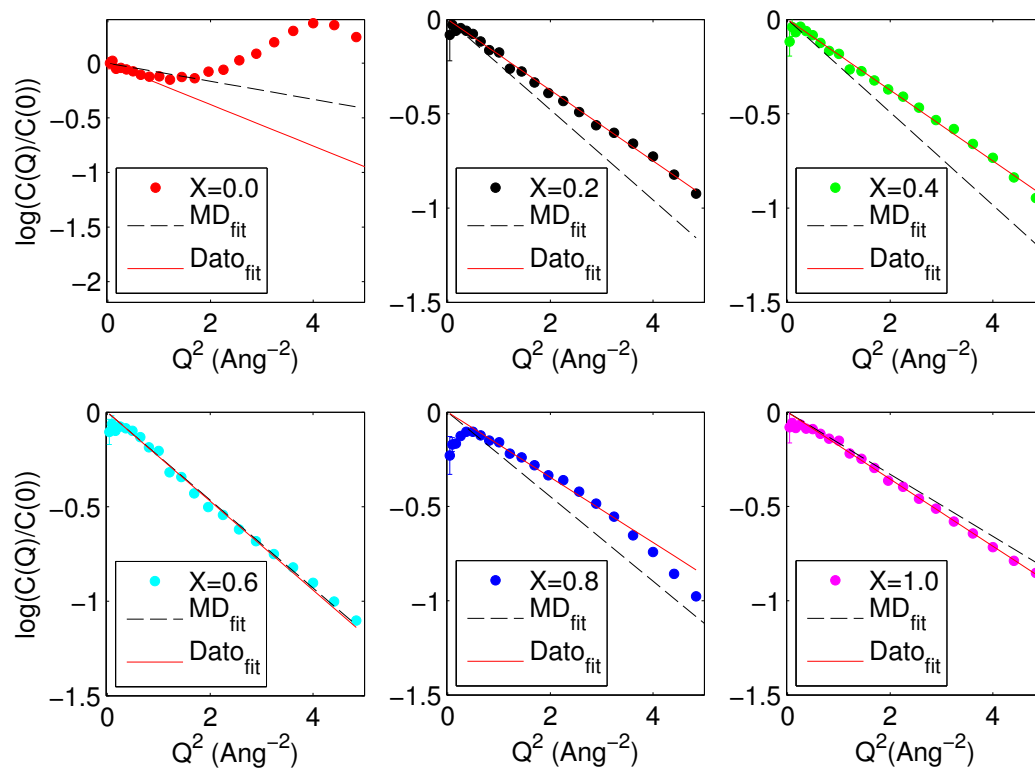


Figura 5.34. Evoluzione del parametro $\log[\frac{C(Q)}{C(0)}]$ in funzione di Q^2 per la soluzione $X \cdot \text{CH}_3\text{OD} : (1-X) \cdot \text{D}_2\text{O}$. Si riporta: con i punti i dati sperimentali, in linea rossa continua il fit dei dati sperimentali tramite l'equazione 3.11 e in linea tratteggiata il medesimo fit effettuato sull'ISF.

5.2.4 Campione $X \cdot \text{CD}_3\text{OH} : (1-X) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Lo studio della soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$ permette di esplorare gli aspetti dinamici che riguardano il legame idrogeno del nostro sistema. La valutazione del contributo incoerente in figura 4.3 evidenzia come per soluzioni inferiori a $X=0.6$ il segnale maggiore è dovuto agli idrogeni dell' H_2O , per $X=0.6$ il segnale proveniente dagli idrogeni dell'acqua ha la stessa importanza di quello dell'ossidrile mentre per $X>0.6$ il contributo incoerente viene esclusivamente dal idrogeno ossidrilico.

Il valore del background, così come per la soluzione precedentemente illustrata, è stato definito attraverso una retta definita dai valori assunti da $B(Q)$ nella regione compresa tra $Q=0.7 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q=1.9 \text{ \AA}^{-1}$.

In figura 5.35 sono riportati gli andamenti del parametro B nel caso libero (punti) insieme a quello rettilineo imposto. Il caso dell'acqua pura sarà illustrato separatamente confrontandolo con i risultati ottenuti da Qvist et al., [41].

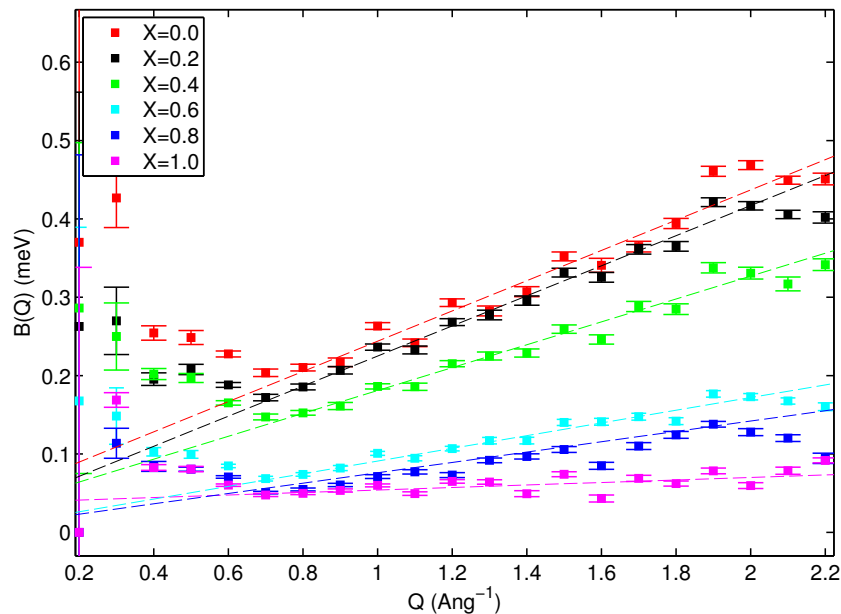


Figura 5.35. Valori assunti dal background dalle soluzioni $X \cdot \text{CD}_3\text{OH} : (1-X) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Attraverso i punti è riportato il valore assunto da $B(Q)$ nel caso di assenza di limiti, con la linea tratteggiata i valori imposti tramite il fit lineare nella zona $Q=0.7 \text{ \AA}^{-1} - 1.9 \text{ \AA}^{-1}$.

Tecnica	$D(10^{-10}m^2s^{-1})$	$d \text{ \AA}$
QENS	21.8	0.74
QENS _{Qvist}	20.2	0.73
MD _{F(Q,t)}	22.16	0.73

Tabella 5.6. Confronto dei coefficienti di diffusione D e delle lunghezze di salto apparente d ottenute attraverso i nostri risultati sperimentali e computazionali e riportati in riferimento [41].

Acqua pura

Il comportamento dell'acqua liquida a temperatura ambiente è stato ampiamente discusso nell'articolo [41]. In questo paragrafo illustreremo come i risultati da noi raggiunti si confrontano con quelli presenti in letteratura.

Attraverso la funzione di fit 5.14 sono state ottenute informazioni in merito alla dinamica microscopica del sistema, in particolare: la dinamica inter-bacino definita dalla $\Gamma_{inter-bacino}$, il fattore di Debye-Waller, l'EISF del sistema e il tempo delle fluttuazioni intra-bacino τ_L . Tutte le grandezze possiedono solo lievi variazioni rispetto ai dati di letteratura.

In figura 5.36 è riportato l'andamento di $\Gamma_{inter-bacino}$ ottenuta dai nostri dati, sperimentali e computazionali, in confronto con i risultati ottenuti in referenza [41] in funzione di Q . Si è scelto di normalizzare il valore di $\Gamma_{inter-bacino}$ al prodotto DQ^2 per evidenziare maggiormente le discrepanze dal modello di jump-diffusion utilizzato. I differenti valori così ottenuti di D e d , riportati anche in tabella 5.6, sono in ottimo d'accordo tra loro.

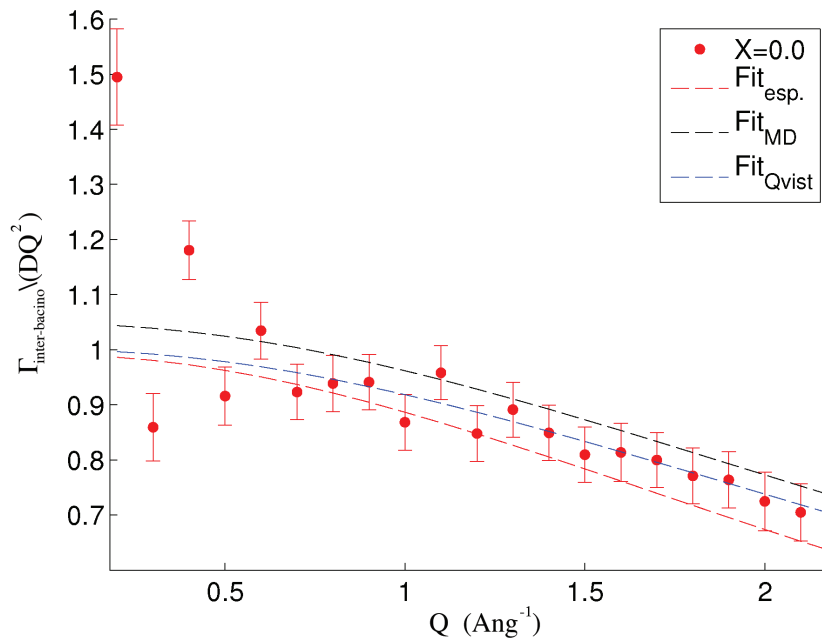


Figura 5.36. Valori assunti da $\Gamma_{inter-bacino}/DQ^2$ per l'acqua pura per i tre set di dati.

Il grafico 5.37 permette di apprezzare l'andamento posseduto da $\ln[C(Q)/C(0)]$ vs Q^2 . Attraverso il fitting lineare con l'equazione 3.11 si è ottenuto il valore u_{rms} . I valori ottenuti sperimentalmente sono compatibili, e pari a 0.56 \AA per le nostre elaborazioni (vedi Tab.5.7) contro 0.60 \AA della referenza [41]. Leggermente sottostimata appare invece il nostro dato ottenuto dall'elaborazione dell'ISF e riportato in tabella 5.4.

I valori del parametro $A(Q)$ (EISF) sono riportati in figura 5.38. I tre set di dati (QENS, MD, ref. [41]) possiedono lo stesso andamento indicando che l'*uniformed occupied sphere model* descrive bene il confinamento del moto veloce, confermando l'interpretazione basata sui bacini dinamici. L'ottima corrispondenza tra simulazioni e dinamica molecolare è da imputare alla natura classica di questa grandezza.

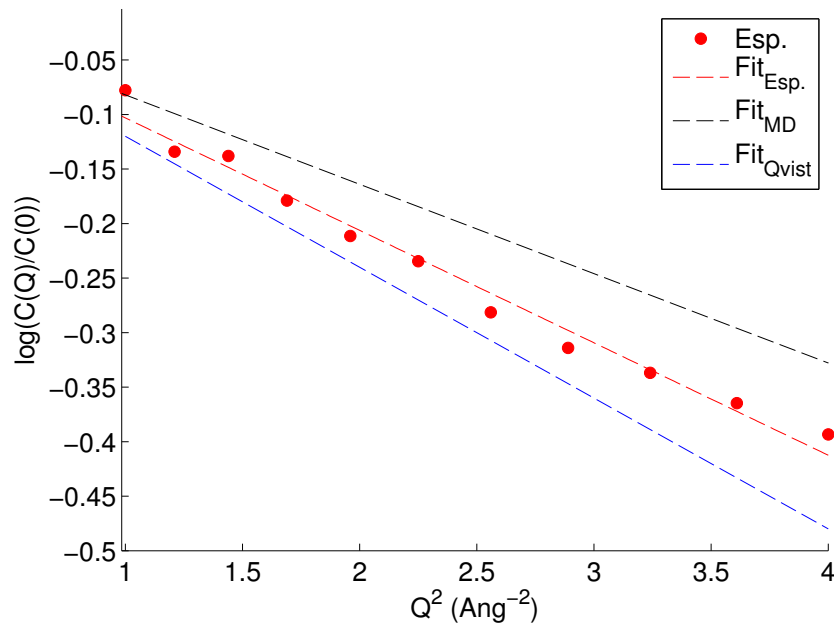


Figura 5.37. Evoluzione del parametro $\ln[C(Q)/C(0)]$ vs Q^2 per i tre set di dati. Attraverso un fitting lineare si ottiene il fattore di Debye-Waller dell'acqua pura.

L'andamento del tempo di fluttuazione intra-bacino τ_L è riportato in figura 5.39. Si osserva un andamento simile tra i tre dati presentati.

L'andamento pressochè costante è ritenuto indice di confinamento [41]. Una molecola d'acqua secondo questa interpretazione, persiste un tempo τ_L in un bacino dinamico la cui forma è definita dall'EISF, prima di effettuare un salto nel bacino dinamico successivo e dare così luogo alla diffusione.

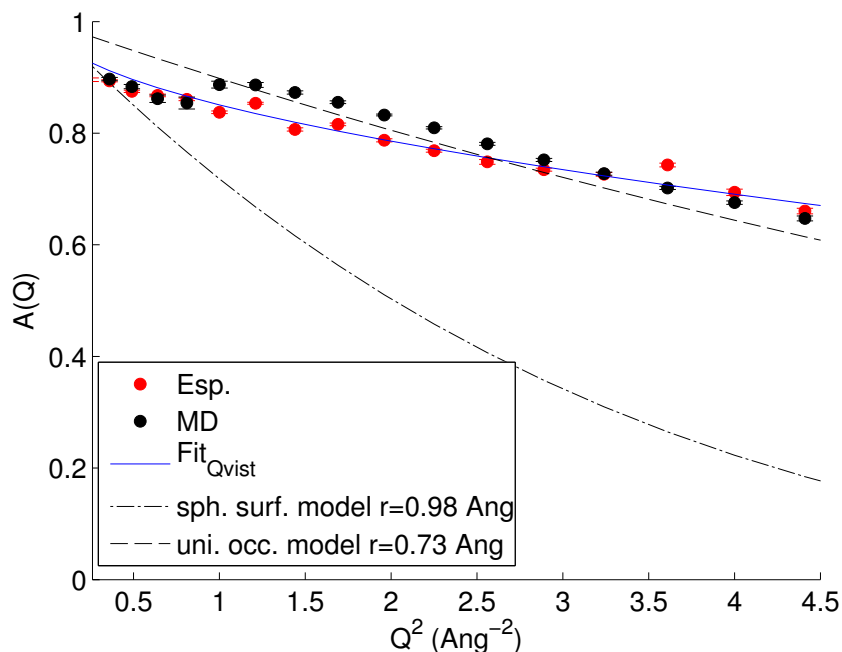


Figura 5.38. Evoluzione del parametro $A(Q)$ responsabile dell'EISF vs Q^2 per i tre set di dati relativi all'acqua pura.

Soluzioni $\langle OH : H_2O \rangle$

Nel corso di questo paragrafo saranno illustrati i risultati relativi alla soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$, ottenuti fittando i dati sperimentali con l'equazione 5.14.

In figura 5.40 è riportato l'andamento della $\Gamma_{inter-bacino}$ al variare di Q^2 , imponendo a $B(Q)$ l'andamento lineare descritto precedentemente e riportato in Fig. 5.35. I dati sperimentali di $\Gamma_{inter-bacino}$ hanno un comportamento che è riprodotto in maniera eccellente dal modello di fit (eq. 5.14). Per il metanolo puro ($X=1.0$) si osserva una leggera differenza tra i dati e il fit a Q maggiori.

I valori dei coefficienti di diffusione sperimentali sono riportati in figura 5.41 e in tabella 5.7 in funzione della concentrazione.

In figura 5.41 i valori di D sono confrontati con i dati sperimentali NMR [109] e con due set di valori che abbiamo ottenuto a partire dalle traiettorie simulate: il primo ottenuto analizzando il MSD (eq. 5.3) il secondo analizzando la funzione intermedia di scattering $F(Q,t)$ (eq. 5.5). Osserviamo un ottimo accordo tra le varie stime per le concentrazioni inferiori a $X=0.4$. I risultati computazionali risultano sistematicamente maggiori di quelli sperimentali; la causa può essere imputata al contributo dell'idrogeno ossidrilico non accuratamente descritto dalle simulazioni. Il comportamento della lunghezza di salto apparente d , i cui valori sono riportati in tabella 5.7 possiedono un andamento complesso, sono osservabili valori molti diversi tra i componenti puri e le soluzioni e tra quest'ultime appaiono maggiori per le concentrazioni $X=0.2$ e $X=0.4$.

In figura 5.42 è riportato l'andamento del tempo di rilassamento intra-bacino al variare di Q^2 nell'intervallo tra 1 \AA^{-2} e 4 \AA^{-2} . Il tempo di rilassamento τ_L di questo sistema riflette la dinamica relativa alla formazione/rottura del legame

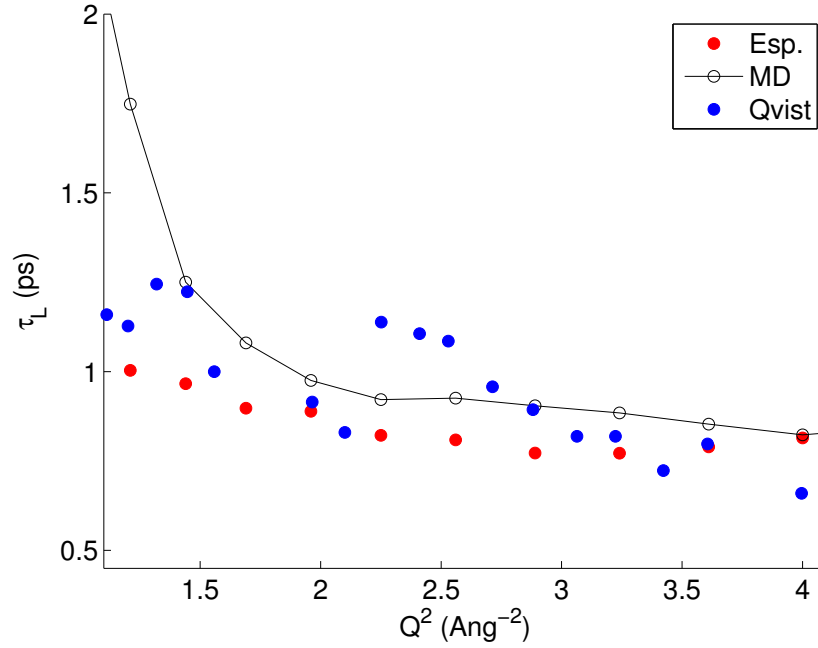


Figura 5.39. Valori del parametro τ_L vs Q^2 per il caso dell'acqua pura per i tre set di dati presentati.

X	D ($10^{-10}m^2s^{-1}$)	d (Ang)	u_{rms} (Ang)	b (Å)
0.0	21.18 ± 0.98	0.74 ± 0.11	0.55 ± 0.15	0.61 ± 0.02
0.2	12.70 ± 0.56	0.89 ± 0.10	0.54 ± 0.15	0.71 ± 0.02
0.4	11.65 ± 0.59	0.86 ± 0.11	0.45 ± 0.19	0.79 ± 0.04
0.6	12.62 ± 0.67	0.80 ± 0.13	0.41 ± 0.13	0.93 ± 0.04
0.8	15.30 ± 0.26	0.72 ± 0.05	0.33 ± 0.16	1.03 ± 0.01
1.0	21.50 ± 1.3	0.49 ± 0.28	0.29 ± 0.29	1.01 ± 0.06

Tabella 5.7. Coefficienti di diffusione D e lunghezze di salto apparente d, u_{rms} e b parametro della funzione di fit di $A(Q)$ per la soluzione $X*CD_3OH:(1-X)H_2O$.

idrogeno, che risulta leggermente superiore a quella relativa alla dinamica intrabacino del campione $\langle CH_3 \rangle$. In particolare per la concentrazione $X=0.2$ il tempo di rilassamento è quello più lungo a tutti i valori di Q . Questo comportamento è coerente con l'osservazione che alla concentrazione $X=0.27$ è stato riscontrato l'instaurarsi di regimi bipercolativi [32] (estensione infinita del network del legame idrogeno nel caso dell'acqua.) quanto da noi trovato è compatibile alla formazione di un reticolo più definito da parte delle molecole d'acqua. Si conferma quanto suggerito da Laage [40]: l'acqua durante il suo moto orientazionale per salti ampi [2], troverebbe in alcune concentrazioni maggiore difficoltà a trovare l'orientazione appropriata a causa della complessità topologica della soluzione che si instaura a $X=0.2$ [33], comportando un allungamento del tempo τ_L .

In figura 5.43 è riportato l'EISF. Oltre al dato sperimentale, abbiamo graficato il fit effettuato con il modello *uniformly occupied model* già utilizzati nel caso dell'acqua [41]. Osserviamo che, almeno da un primo fit, nel range in Q^2 analizzato lo *uniformed*

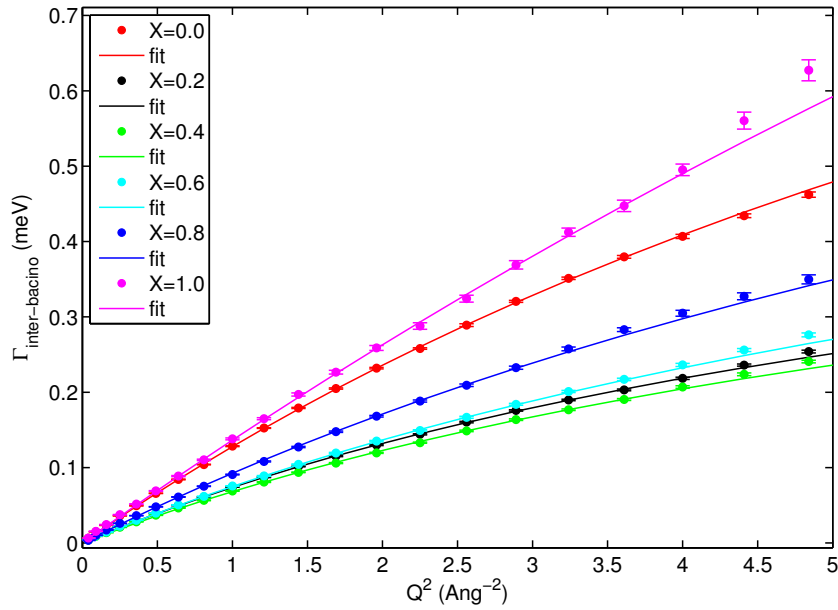


Figura 5.40. Valori assunti dalla $\Gamma_{inter-bacino}$ per la soluzione $X^*(OH : H_2O)$ in funzione di Q^2 .

occupied model è quello che descrive in maniera più accurata la realtà sperimentale. La variazione dell'EISF con la concentrazione sembra suggerire una discontinuità alle concentrazioni $X=0.4$ e $X=0.6$. I risultati della modellizzazione sono riportati in tabella 5.7. Si osserva un'espansione del parametro b in funzione della concentrazione.

La dinamica vibrazionale media del sistema $CD_3OH:H_2O$ è descritta dal parametro $C(Q)$ normalizzato a $C(0)$ (vedi Fig. 5.44). In figura 5.44 oltre ai dati sperimentali è riportato il fit lineare (rosso) e il dato ottenuto dall'elaborazione dell'ISF (nero-tratteggiato). Si osserva che all'aumentare della concentrazione di metanolo l'accordo tra i risultati MD e il dato sperimentale diminuisce sensibilmente. I valori di u_{rms} sono riportati in tabella 5.7. L'interpretazione di tali dati appare difficile a questo stadio, particolarmente per le soluzioni $X=0.8$ e $X=1.0$, a causa del forte contributo coerente. I relativi valori numerici sono riportati in tabella 5.7.

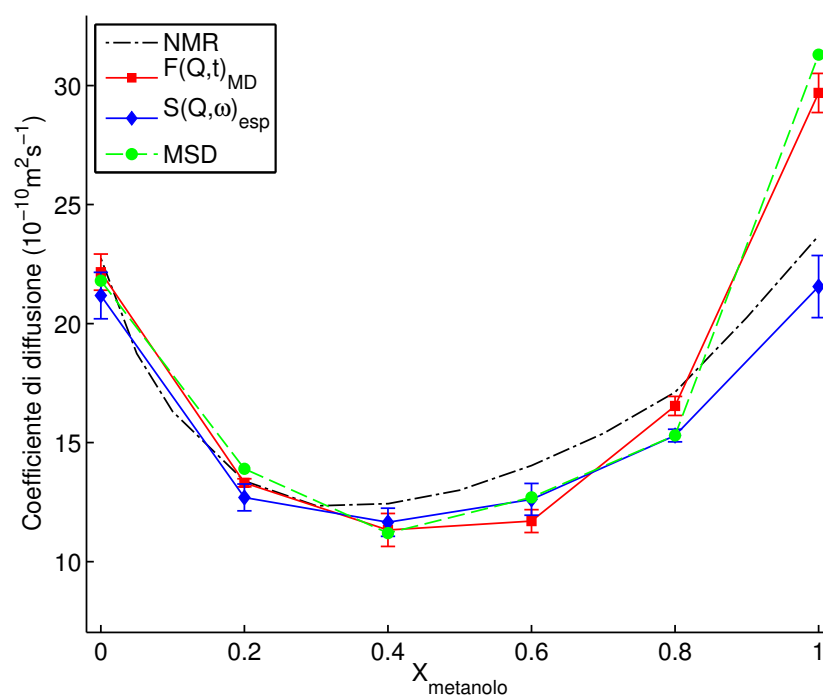


Figura 5.41. Confronto dell'andamento dei coefficienti di diffusione per la soluzione $X^*(OH : H_2O)$ ottenuti attraverso l'elaborazione del segnale QENS (blu), ISF (rosso), MSD (verde), NMR (nero).

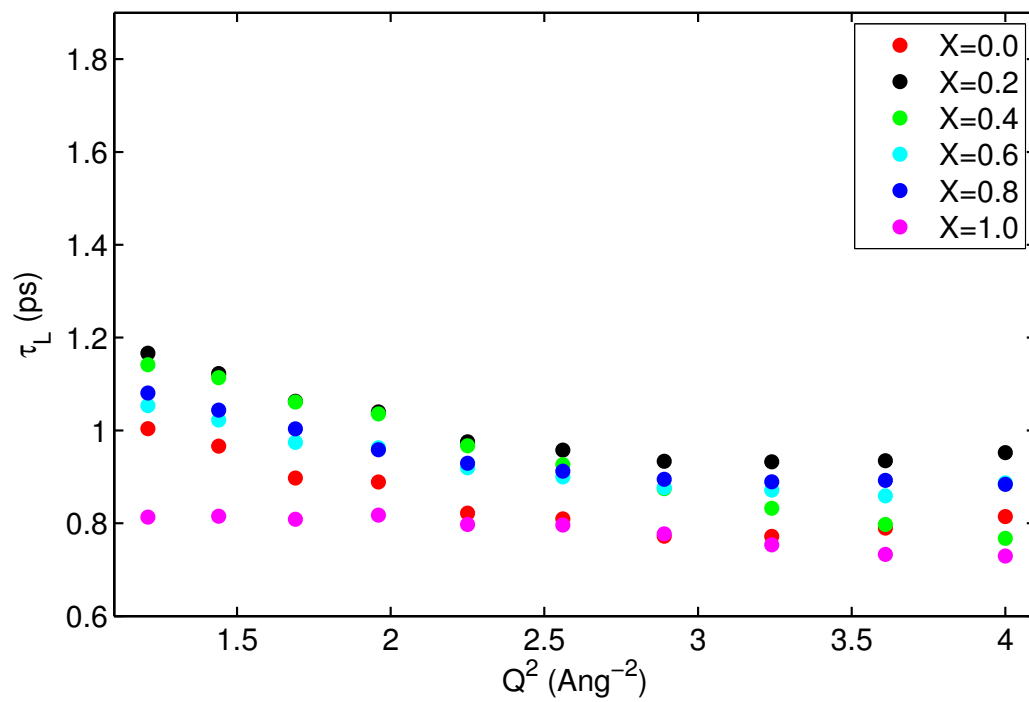


Figura 5.42. Tempo di rilassamento intra-bacino τ_L in funzione di Q^2 ottenuto come $1/\Gamma_{inter-bacino} - \Gamma_{intra-bacino}$ per la soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$.

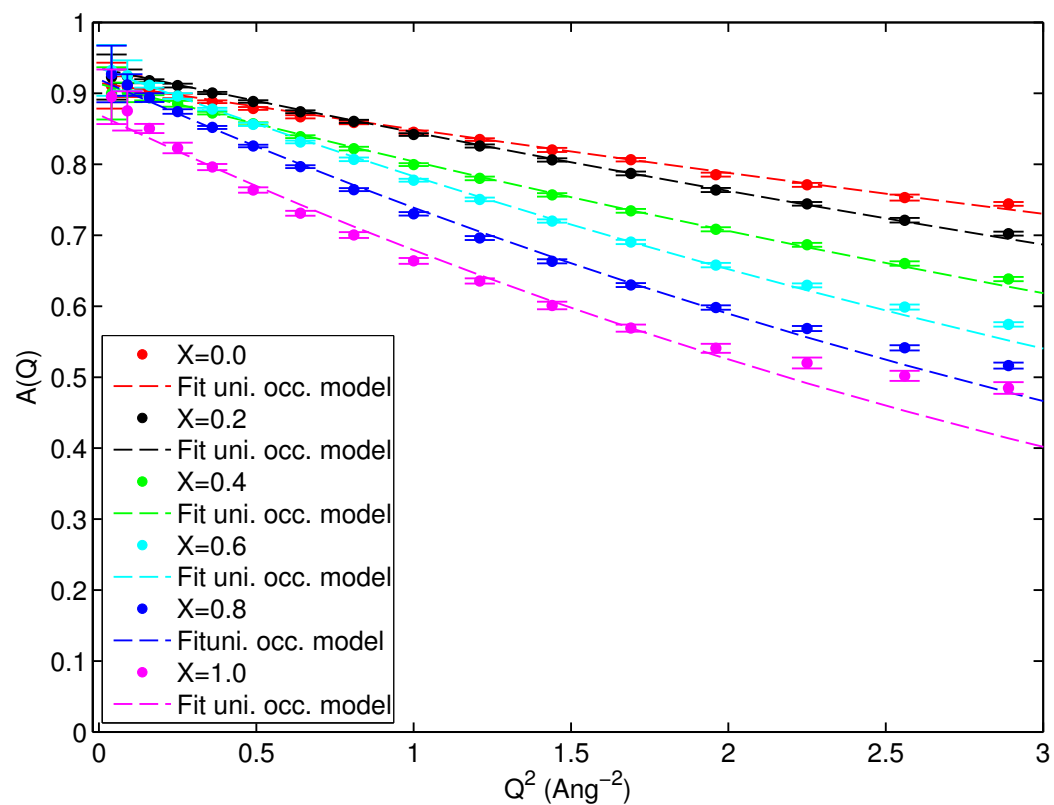


Figura 5.43. Evoluzione dell'EISF del sistema della soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$. Con i punti i dati sperimentali, in linea tratteggiata il fit con il modello proposto.

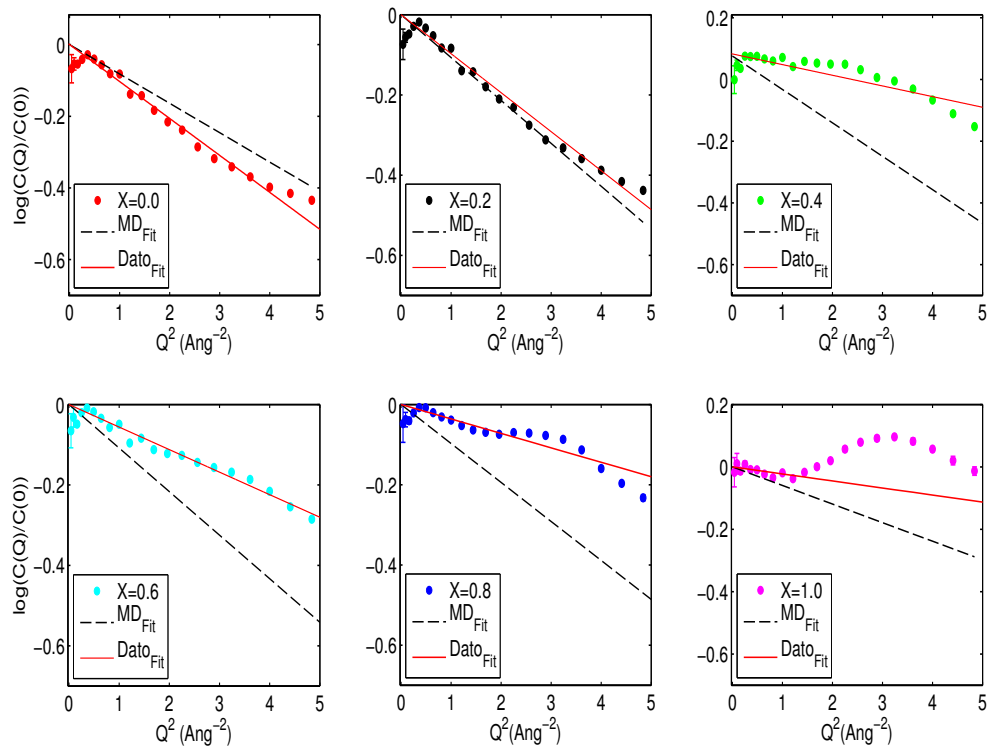


Figura 5.44. Evoluzione del parametro $\log[\frac{C(Q)}{C(0)}]$ in funzione di Q^2 per la soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$. Con i punti i dati sperimentali, in linea tratteggiata le rette di fit.

5.3 Risultati ottenuti tramite l'IINS

La spettroscopia inelastica incoerente di neutroni è uno strumento ideale per studiare la dinamica vibrazionale in sistemi aventi un legame idrogeno, poichè non è direttamente perturbata dagli effetti elettronici [110], semplificando, almeno in parte, la comprensione dello spettro.

Oggetto dell'esperimento da noi effettuato presso la beam-line TOSCA (ISIS, UK) è stato lo studio della dinamica vibrazionale in soluzioni ricche in metanolo. Essendo il segnale proporzionale alla sezione d'urto incoerente, una corretta sostituzione isotopica mette in risalto con un peso differente le diverse parti che costituiscono le soluzioni. Tenuto conto anche dello scambio tra gli idrogeni dell'acqua e del gruppo ossidrilico, abbiamo scelto di studiare le seguenti soluzioni: $X^*CD_3OH:(1-X)H_2O$, $X^*CH_3OD:(1-X)D_2O$, $X^*CD_3OD:(1-X)D_2O$ (vedi tabella 4.2), insieme ai campioni puri che rappresentano la misura di riferimento fondamentale. Lo studio della dinamica vibrazionale in un liquido è altamente complicata dalla presenza del Debye-Waller: si è preferito, in questo primo esperimento, studiare il sistema amorfo, in maniera tale da ottenere un sistema avente la stessa struttura della miscela liquido di interesse. L'amorfo di una soluzione acqua-metanolo ricca in metanolo viene ottenuto facilmente in laboratorio immergendo il sistema in azoto liquido: tale procedura deve essere relativamente rapida per evitare una separazione di fase, ma non comporta difficoltà particolari. I sistemi puri invece non sono amorfizzabili con tecniche convenzionali, tenuto anche conto dei grandi volume (\sim cc) necessari coi neutroni.

L'analisi di questi dati è ancora in una fase preliminare, e siamo attualmente impegnati a effettuare delle simulazioni DFT (Density Functional Theory) di singole molecole e loro clusters che permettano di generare spettri simulati da confrontare con quelli sperimentali. In quanto segue, ci limitiamo pertanto a riportare gli spettri grezzi, a osservare qualitativamente le modifiche dello spettro vibrazionale della dinamica del gruppo metile e del legame idrogeno e a fare alcuni assegnamenti delle frequenze caratteristiche osservate.

In figura 5.45 sono riportati gli spettri relativi ai campioni composti da metanolo puro per le varie deuterezioni utilizzate. Si osserva facilmente che la zona di interesse è ristretta a numeri d'onda inferiori a 1500 cm^{-1} . L'intensità differente posseduta da ogni campione è dovuta alla massa diversa che posseggono i campioni. In figura 5.46 è riportata l'area compresa tra 20 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} scalata attraverso un fattore arbitrario per un più semplice confronto.

Attraverso il confronto con i dati riportati in letteratura [111] abbiamo effettuato una prima assegnazione dei picchi più intensi. Attraverso una tabella 5.8 sono riportati le assegnazioni proposte per i diversi gradi di deuterezione.

La presenza di una fase cristallina è evidenziata attraverso la presenza di picchi ben definiti a bassi numeri d'onda ($< 200\text{ cm}^{-1}$). Il confronto con i dati presenti in letteratura conferma l'ipotesi [112]. Per i movimenti traslazionali e librazionali e per le torsioni, lo shifting a frequenze più basse è pari all'effetto dovuto al rapporto di massa. Tra 290 cm^{-1} e 344 cm^{-1} nella figura 5.46 si osserva le vibrazioni associate ai moti reticolari gruppo -OH.

La zona dei moti intra-molecolari, in particolare dei bending (compresa tra 500 cm^{-1} e 800 cm^{-1}) è ricca di picchi, rendendo molto difficile il compito dell'asseg-

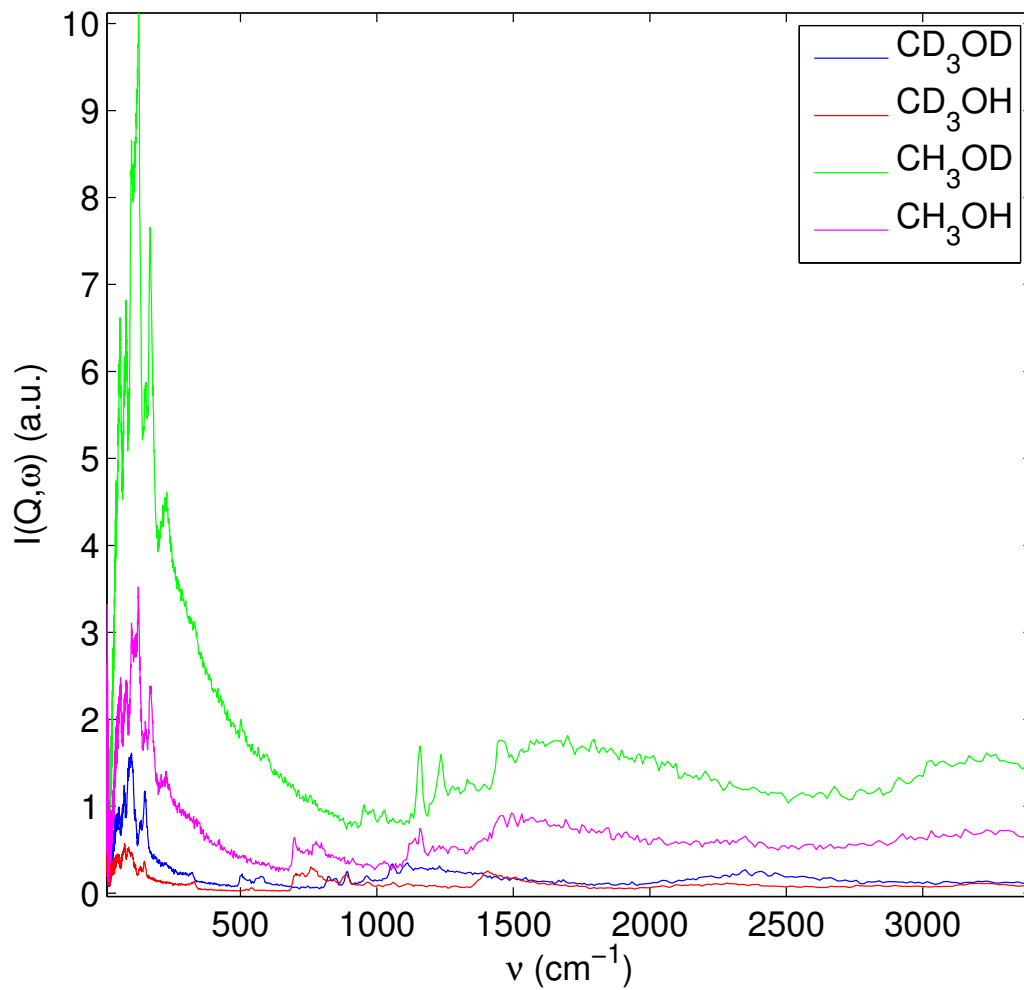


Figura 5.45. Panoramica generale degli spettri IINS dei campioni di metanolo puro.

	CH ₃ OH	CH ₃ OD	CD ₃ OH	CD ₃ OD
traslazioni-librazioni	81	60	55	74
torsioni gruppo -CH ₃	125	125	93	101
bending fuori dal piano -OH	689		708	
bending fuori dal piano -OD		505-575 ?		//
bending nel piano -OH	1456	959		
rocking -CH ₃	1158-1140	1158	884	831 892
stretching C-O	1021	1027	967	962

Tabella 5.8. Frequenze fondamentali (cm⁻¹) del metanolo puro con diversi gradi di sostituzione isotopica in fase solida ottenute tramite lo strumento TOSCA.

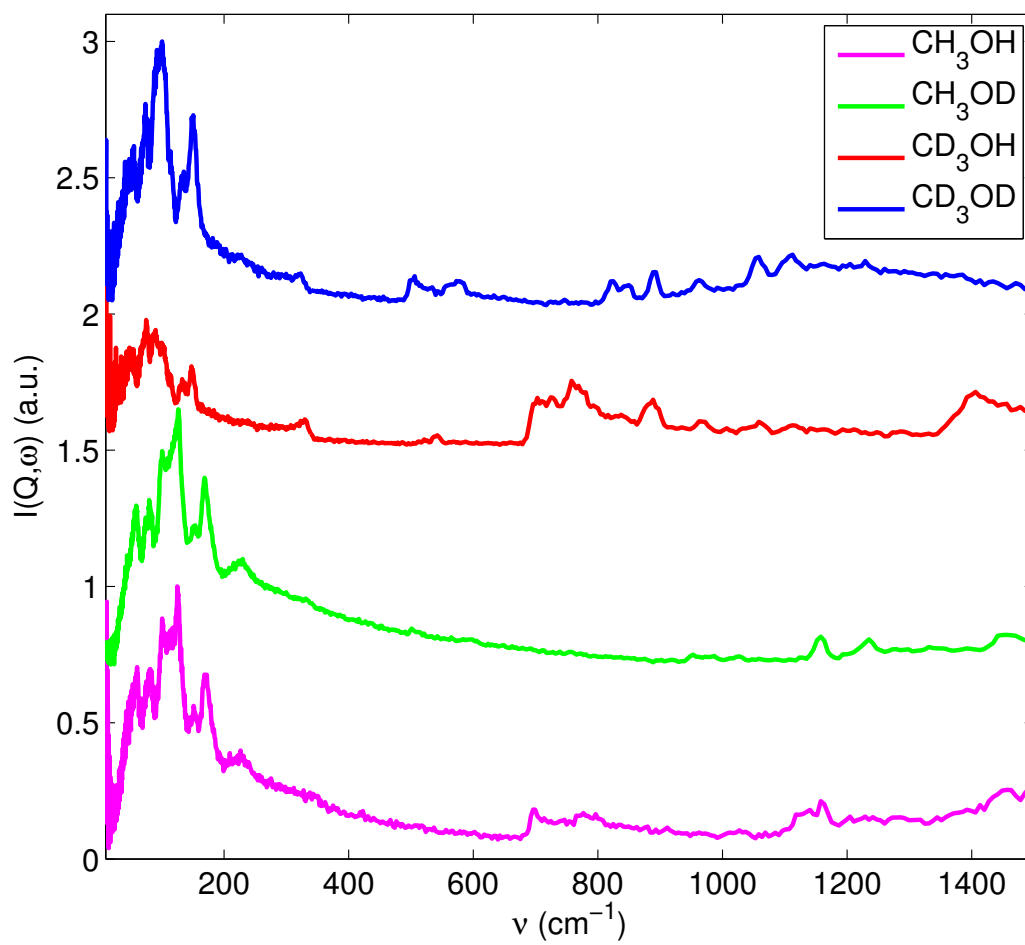


Figura 5.46. Zoom tra 20 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} degli spettri IINS dei campioni di metanolo puro scalate attraverso un fattore arbitrario per un più semplice confronto.

nazione senza l'utilizzo di appropriate simulazioni. È interessante osservare che l'assegnazione proposta fa uso sia dell'assegnazione relativa alle forme cristalline che quella relativa alla forma amorfa del metanolo, evidenziando una struttura estremamente complessa. Questa osservazione è ulteriormente confermata dalla presenza di fenomeni di splitting delle bande. Gli shift elevati, maggiori del rapporto di massa tra le varie deuterazioni, per le componenti di bending e rocking, fa supporre un forte accoppiamento dei moti intra-molecolari. Lo stretching del C-O è localizzato a frequenze intorno ai 950 cm^{-1} e non possiede un'intensità elevata. L'interesse in questo stretching risiede nella possibilità di utilizzarlo come sonda indiretta del legame idrogeno è meglio risolvibile per i campioni più deuterati, risultando compatibile con lo shift dovuto al rapporto delle masse.

Le soluzioni studiate hanno coinvolto le frazioni molari comprese tra $X=0.7$ e $X=0.94$ come riportato in tabella 4.2. L'aggiunta di acqua, seguita da un rapido quenching in azoto liquido, causa l'amorfizzazione del sistema. Lo spettro vibrazionale è profondamente influenzato dalla modifica dell'ordine locale. In figura 5.47, 5.48, 5.49 sono riportati, separatamente in base alla deuterazione, gli spettri relativi alle soluzioni e ai componenti puri. Si osserva che i picchi a basse energie, associati ai moti reticolari, si fondono, diventando indistinguibili, indice della presenza di un amorfo. Questo fenomeno avviene anche per la concentrazione $X=0.94$ registrata nel caso del CD_3OH .

Il confronto tra i componenti puri e le soluzioni indica che solo alcuni modi intramolecolari (rocking e bending del metile) sopravvivono nelle due fasi. Il confronto tra il metanolo puro CH_3OD e la soluzione $X*\text{CH}_3\text{OD}:(1-X)*\text{D}_2\text{O}$ descrive la variazione della dinamica vibrazionale associata al gruppo metile. I picchi individuabili nelle soluzioni e nel componente puro non subiscono sostanziali variazioni nei numeri d'onda. Il rocking del gruppo metile rimane pressochè invariato a 1158 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} . Una leggera differenza è possibile osservarla nel caso del bending asimmetrico del $-\text{CH}_3$, attestato a 1449 cm^{-1} per il caso del metanolo puro e shiftato di 22 numeri d'onda in più nella soluzione $X=0.8$.

Nella soluzione $\text{CD}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (vedi figura 5.48) ci aspettiamo una modifica maggiore del reticolo dei legami idrogeno. Queste soluzioni conservano un maggior numero di picchi. Moti reticolari discretamente definiti (703 cm^{-1}) si conservano all'aumentare della frazione molare di acqua. I picchi relativi ai bending fuori dal piano e nel piano dei gruppi $-\text{OH}$ subiscono variazioni energetiche in funzione della concentrazione. I bending nel piano possiedono un andamento complesso, il loro valore si attesta a 1406 cm^{-1} nel caso del metanolo puro. Per $X=0.93$ e $X=0.8$ il modo sembra spostarsi a frequenze più alte e precisamente a 1427 cm^{-1} e 1434 cm^{-1} , mentre per la concentrazione $X=0.7$ tale frequenza ritorna quella del metanolo puro. Almeno a livello qualitativo quindi, osserviamo un comportamento discontinuo per $X=0.8-0.9$.

I bending fuori dal piano, localizzati a frequenze più basse perdono definizione all'aumentare della quantità d'acqua, mostrando un allargamento delle frequenze. Anche per questa soluzione il rocking del gruppo del $-\text{CD}_3$ localizzato a 883 cm^{-1} per il metanolo puro, non appare subire variazioni al variare della quantità d'acqua.

La soluzione totalmente deuterata $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$ permette di osservare la variazione della posizione dello stretching del legame C-O, un utile segnale indiretto

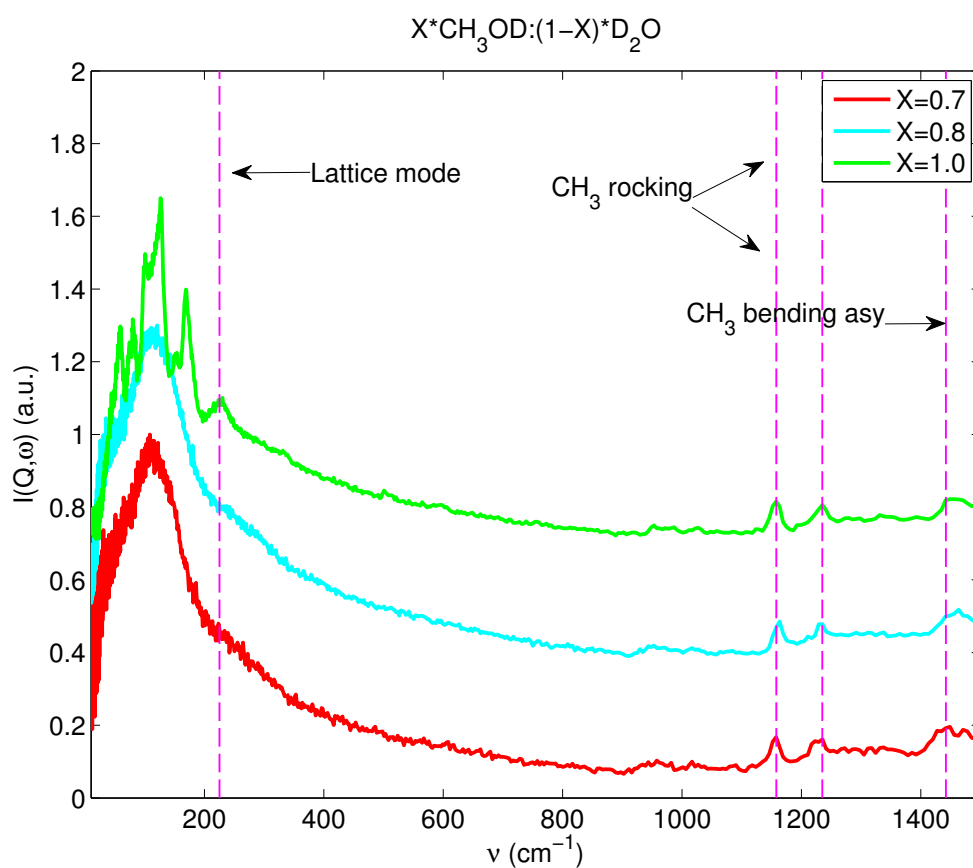


Figura 5.47. Zoom tra 20 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} degli spettri IINS delle soluzioni a base di CH_3OD e il CH_3OD puro.

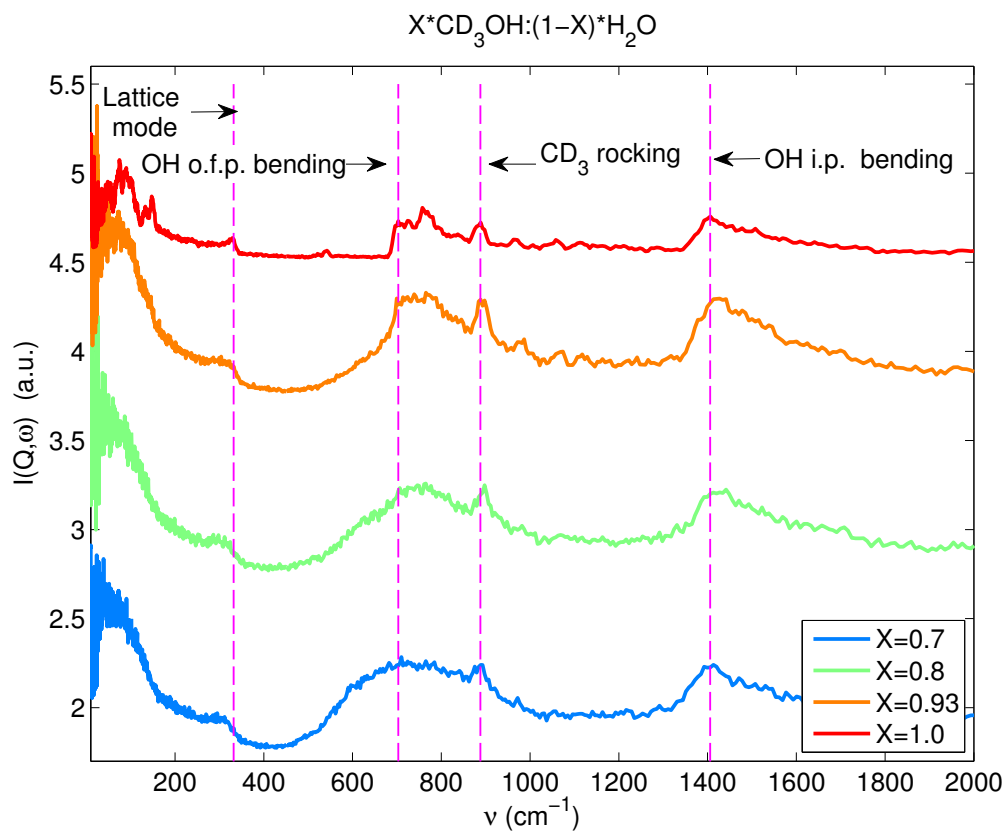


Figura 5.48. Zoom tra 20 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} degli spettri IINS delle soluzioni a base di CD_3OH e il CD_3OH puro.

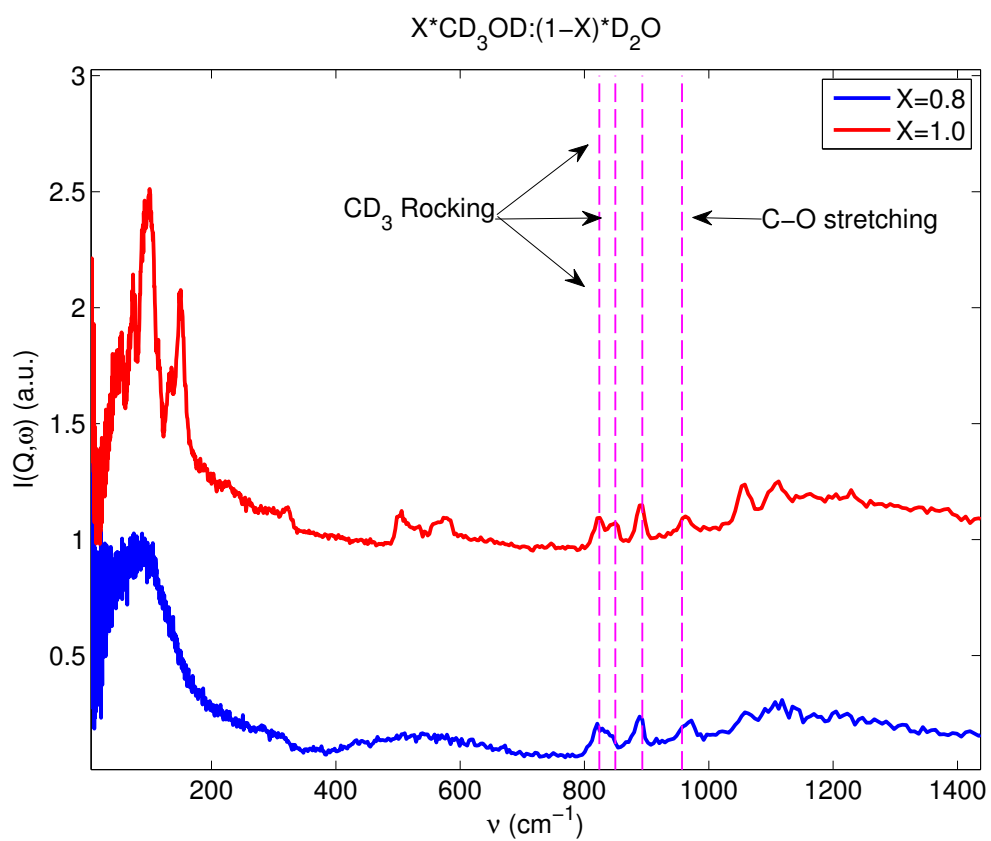


Figura 5.49. Zoom tra 20 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} degli spettri IINS delle soluzioni a base di CD_3OD e il CD_3OD puro.

della variazione del legame idrogeno [113] segnalando una variazione della forza di questa. La sua posizione varia da 962 cm^{-1} a 972 cm^{-1} è indice di una perdita di forza del legame idrogeno. La posizione dei rocking del gruppo metile cambiano anch'esse aggiungendo acqua ($X=0.8$) al metanolo puro ($X=1.0$): le due eccitazioni a energie inferiori (849 cm^{-1} , 824 cm^{-1}) sembrano fondersi in una unica (820 cm^{-1}), mentre l'energia della terza eccitazione diminuisce (da 893 a 888 cm^{-1}). La perdita di definizione di questi picchi è ulteriore indice di un aumento del disordine del sistema.

Capitolo 6

Conclusioni

L'oggetto di studio di questo lavoro di tesi è stata l'indagine della dinamica microscopica delle soluzioni acqua e metanolo. L'aspetto prototipico, che possiedono queste soluzioni nel descrivere l'interazione tra una molecola anfifilica (metanolo) e l'acqua, possiede notevoli implicazioni oggetto di ricerca da parte della comunità scientifica. L'interazione tra acqua e molecole anfifiliche è infatti, alla base di numerosi fenomeni fisici di interesse biologico o industriale. Il metanolo rappresentando la più semplice molecola anfifilica disponibile è un candidato ideale per provare a comprendere questo genere di interazioni.

Lo studio delle soluzioni acqua-metanolo ha origini antiche [24], risalenti ai primi del 900. Le notevoli deviazioni dal comportamento di miscela ideale, una su tutte il valore dell'entropia di mescolamento, hanno esercitato una grande interesse presso la comunità scientifica. La descrizione microscopica di questi fenomeni tuttavia risulta ancora lontana dall'essere raggiunta. Sia dal punto di vista statico che da quello dinamico.

La statica di questi sistemi è tuttora controversa e per semplificare può essere suddivisa in due macrocategorie. Una prima che vede una forte strutturazione da parte dell'acqua nei pressi della molecola anfifilica, trovando affinità con la struttura posseduta dall'acqua nello stato solido, in cui il lavoro di Frank [26] è il capostipite, ed una seconda categoria che individua in queste soluzioni una sorta di micro-segregazione di fase senza tuttavia individuarne una forte strutturazione [29].

Quest'ultima interpretazione, ottenuta tramite l'uso della diffrazione dei neutroni e supportata dall'utilizzo di un'attenta analisi delle simulazioni di dinamica molecolare [32] sembra essere la più appropriata a descrivere le variazioni delle principali grandezze termodinamiche e dinamiche.

Con questi presupposti, il lavoro di tesi ha esplorato la dinamica microscopica di singola particella delle soluzioni acqua-metanolo attraverso l'uso di neutroni. I neutroni risultano essere la sonda spettroscopica ideale per questi campioni, unendo alla spiccata sensibilità nei confronti degli atomi di idrogeno, la possibilità di seguire il contributo fornito da una singola molecola.

I regimi energetici studiati sono stati due: il primo definito *quasi-elastico* e il secondo *inelastico*. Il regime quasi-elastico permette di ottenere informazioni in merito a fenomeni che riguardano la scala temporale estesa tra qualche decimo di picosecondo e le centinaia di picosecondi. In questa finestra temporale è per cui

possibile studiare fondamentalmente i fenomeni diffusivi. Il regime inelastico invece ha permesso di iniziare ad esplorare i fenomeni relativi al dominio delle vibrazioni inter ed intra molecolari.

In particolare si è seguita la dinamica *incoerente* del sistema. La natura nucleare dell'interazione neutrone-nucleo, rende possibile studiare il contributo di una singola particella alla dinamica del sistema. Questo fenomeno è particolarmente evidente negli atomi di idrogeno. La sostituzione di un atomo di idrogeno con un atomo di deuterio è una tecnica potente per mettere in evidenza una parte piuttosto di un'altra di un sistema oggetto di studio.

Nel caso dello regime *quasi-elastico* abbiamo studiato le soluzioni $\text{CH}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$ e $\text{CD}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ in funzione della concentrazione a temperatura e pressione ambiente, effettuando le misure presso lo strumento IN5 dell'istituto Laue-Langevin di Grenoble. Le due soluzioni hanno permesso di seguire la dinamica della parte idrofobica nel primo caso e nel secondo, i fenomeni relativi alla parte coinvolta nella formazione del network dei legami idrogeno in funzione della concentrazione. Utilizzando i risultati ottenuti tramite la dinamica molecolare per confermare quanto trovato.

L'analisi della parte incoerente dello spettro quasi-elastico ha permesso di proporre un modello interpretativo della dinamica microscopica dietro ai fenomeni diffusivi delle soluzioni acqua-metanolo.

La nostra interpretazione, partendo da un modello proposto per l'acqua pura [41], postula l'esistenza di due contributi registrabili correttamente nella scala temporale esplorata: uno responsabile di un moto lento ed uno più veloce. Abbiamo definito nel corso della nostra trattazione questi moti come: *moto inter-bacino* e *moto veloce*.

La molecola oggetto di studio persiste in luogo denominato *bacino-dinamico*, prima di effettuare un salto in luogo adiacente. Il *moto inter-bacino* è responsabile della diffusione per salti, il *moto veloce* invece, descrive la complessa dinamica che avviene all'interno di questi luoghi, per definizione confinati. In aggiunta a queste due dinamiche è presente una dinamica più veloce che non è possibile descrivere integralmente tramite lo strumento utilizzato ed è definita *vibrazionale*.

Le analisi effettuate permettono di affermare che:

- Il moto delle particelle in soluzione è fortemente influenzato dalla presenza reciproca di altre entità in soluzione, in maniera differente a secondo che si ponga l'attenzione sulla parte idrofobica o idrofilica del sistema. La deuteroazione selettiva ha permesso di esaltare il contributo proveniente dal metile da quello dell'ossidrile e dell'acqua (vedi figura 4.3 e paragrafo 4.1.2 per dettagli). La strategia applicata per ottenere i coefficienti di diffusione dalla ampiezza della loretziana più stretta è risultata per entrambe le soluzioni appropriata.

Qualche difficoltà è stata osservata per alti Q nelle concentrazioni in cui il contributo coerente è più importante, nonostante questo, l'accordo con i dati presenti in letteratura è buono. Queste osservazioni sono state confermate ulteriormente dalla dinamica molecolare tramite la valutazione della $F(Q,t)$ puramente incoerente. Il *jump diffusion model* utilizzato per queste soluzioni è risultato sempre appropriato. Nell'immagine 6.1 è riportato l'andamento posseduto da tutti i coefficienti di diffusione ritrovati in confronto con i risultati ottenuti tramite l'NMR. È riportato inoltre, l'andamento della soluzione

totalmente idrogenata $X \cdot \text{CH}_3\text{OH} : (1-X) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Questa soluzione fornisce informazioni simili alla soluzione $\langle \text{OH} : \text{H}_2\text{O} \rangle$ fino a $X=0.2$, per i valori superiori, alla soluzione $\langle \text{CH}_3 \rangle$. Come atteso, i risultati di D ritrovati sono compatibili con questa evidenza.

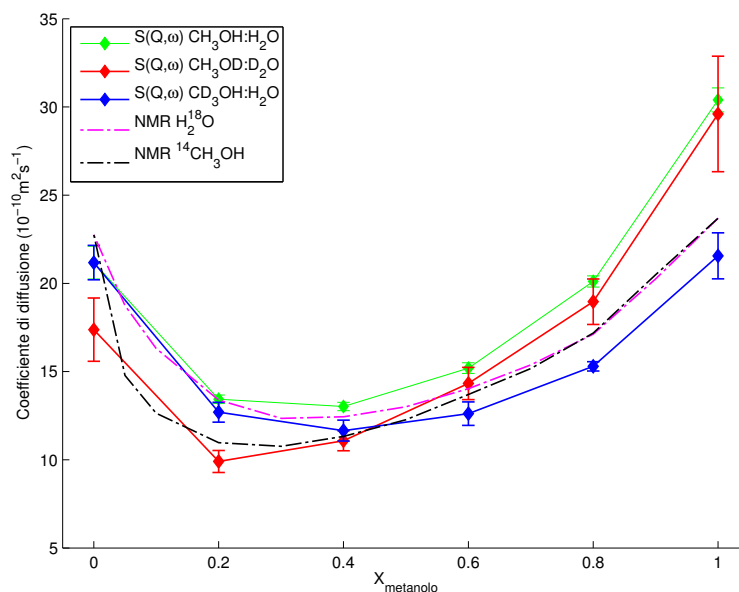


Figura 6.1. Confronto tra i coefficienti di diffusione ottenuti tramite QENS e NMR.

- La diffusione tramite salti è caratterizzata da una lunghezza d . La valutazione di questa lunghezza non è semplice e il suo valore è per tutte le soluzioni sensibile di un discreto margine di errore. I nostri risultati sperimentali e computazionali mostrano che sia l'acqua che il metanolo hanno questa lunghezza dipendente dalla concentrazione. In particolare essa sperimentalmente è minore per il caso dell'acqua, possedendo un valore medio pari a circa 0.7 \AA e maggiore per il metanolo con un valore medio pari a 0.9 \AA . Il metanolo, formando legami inter-molecolari più deboli, ha la possibilità di effettuare salti più lunghi; al contrario l'acqua creando legami più stabili risulta maggiormente impedita nei movimenti. È interessante notare che non si giunge alle stesse conclusioni osservando i risultati di d ottenuti dalla elaborazione dell'ISF. Questo fenomeno potrebbe essere giustificato a causa dell'assenza dei moti intra-molecolari e degli aspetti quantistici delle nostre simulazioni.
- Il tempo passato all'interno del bacino dinamico è fornito dalla valutazione del parametro τ_L , la valutazione di questo parametro è stata resa possibile grazie alla notevole qualità assunta dalla determinazione della lorentziana responsabile dei moti veloci. L'osservazione dell'andamento di questo parametro sia che esso sia in merito alla soluzione che coinvolge la parte idrofobica sia in quella idrofila, mostra un andamento pressochè costante in Q , particolarmente evidente per le soluzioni $X=0.4$ nel caso della soluzione $\langle \text{CH}_3 \rangle$, compatibile con una maggiore strutturazione da parte di queste soluzioni nelle concentrazioni presso le quali sono osservate le maggiori anomalie termodinamiche. È interessante osservare che il tempo τ_L per $Q=1.3 \text{ \AA}^{-1}$ (scelto in quanto in-

termedio tra quelli da noi esplorati) possiede un valore diverso tra le due soluzioni studiate, l'acqua sembra persistere per un tempo maggiore all'interno dei bacini dinamici, probabilmente a causa del meccanismo di diffusione, che coinvolgendo il legame idrogeno, risulta molto più complesso. Al contrario il gruppo metile appare più libero. Se si relaziona questo tempo caratteristico con la formazione di un legame idrogeno nel caso della soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$, il grafico potrebbe confermare quanto affermato da Galamba [114], tramite lo studio della dinamica molecolare. Il rallentamento della dinamica da parte dell'acqua potrebbe essere dovuto a una maggiore forza dei legami idrogeno e/o ad effetti di volume escluso. L'aumento del volume escluso impedirebbe una veloce formazione della giusta configurazione atta a creare un legame idrogeno. L'aumento del volume escluso potrebbe essere collegato con l'insorgere di forme *cluster-like* da parte del liquido.

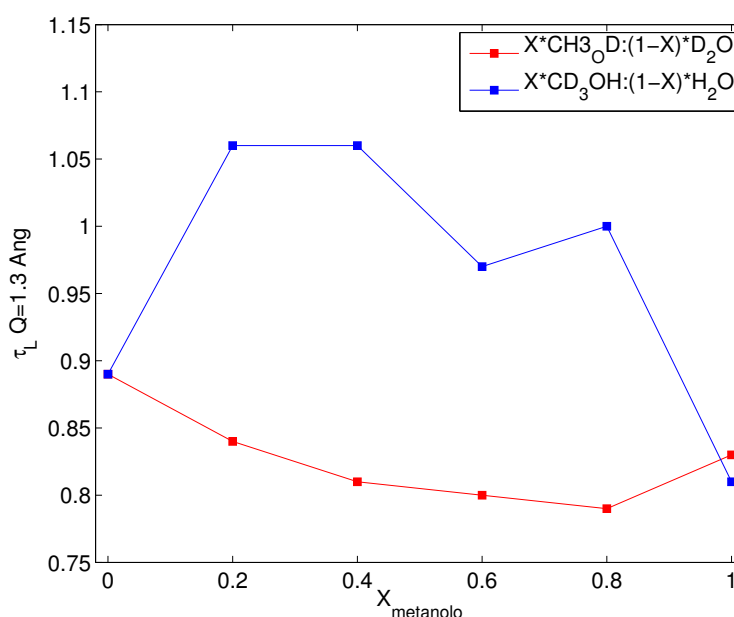


Figura 6.2. Valori assunti dalla grandezza τ_L per $Q=1.3\text{\AA}$. In blu i valori assunti per la soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$ e in rosso per la soluzione $\langle CH_3 \rangle$.

- Il moto diffusivo avviene per salti discreti tra luoghi denominati *bacini dinamici* dalla forma complessa e l'EISF potrebbe essere utilizzata per conoscerne il loro volume. L'EISF come presentato nei capitoli precedenti può essere interpretato fisicamente come il pattern di diffrazione di tutte le posizioni che una singola molecola coinvolta in un processo diffusivo fornisce all'esperimento [55]. Nel lavoro qui illustrato, abbiamo utilizzato due modelli utilizzati ampiamente in letteratura. Essi non descrivono in toto la geometria (per Q elevati si sono osservate discostamenti), presso cui avviene il moto veloce, mettendo in evidenza la natura estremamente complessa di queste strutture. È in ogni caso interessante osservare, che le due particelle analizzate mostrano comunque un confinamento differente. Il metanolo più dipendente in Q mentre l'acqua sembra meno affetta dalla variazione del vettore di scattering. Inoltre dalla valutazione tramite modelli semplici dell'EISF sembrerebbe che questi

spazi si espandano seguendo la concentrazione ma in maniera differente. In figura 6.3 sono mostrati i parametri ritrovati a (*spherical surface model*) utile per descrivere l'EISF del metanolo e b (*uniformly occupied model*) utile per descrivere la parte idrofilica della soluzione. I dati ottenuti dall'analisi delle simulazioni e dal dato sperimentale mostrano un buona livello di coerenza tra loro. Essi evidenziano una variazione in funzione della concentrazione, che devia da un andamento direttamente proporzionali alla frazione molare.

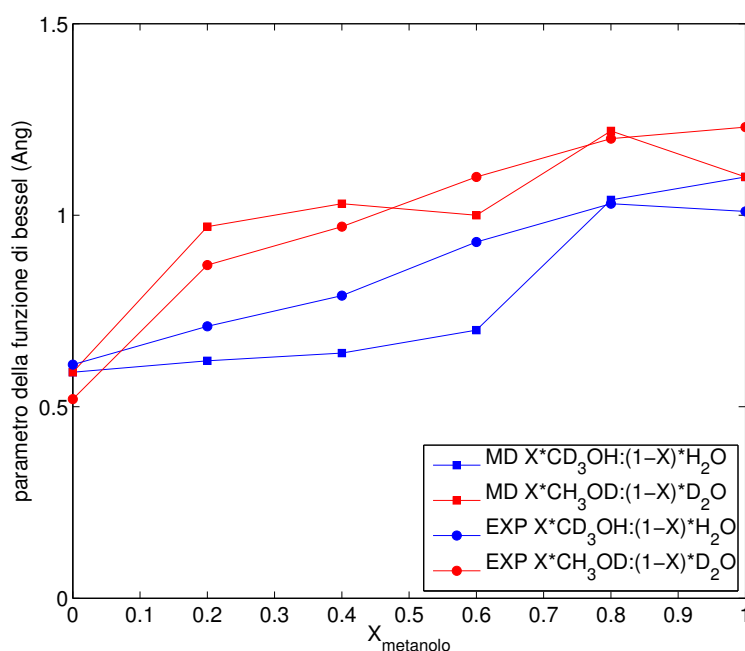


Figura 6.3. Valori assunti dai parametri dei modelli utilizzati per interpretare l'andamento di $A(Q)$ in funzione della concentrazione. In blu i valori assunti per la soluzione $\langle OH : H_2O \rangle$ e in rosso per la soluzione $\langle CH_3 \rangle$.

- Sebbene la spettroscopia quasi-elastica si focalizzi fondamentalmente sulla dinamica diffusiva, essa registra in maniera indistinta anche tutte le altre dinamiche più veloci presenti nel sistema. Il parametro $C(Q)$ ha avuto lo scopo di tenerne conto della dinamica vibrazionale. Genericamente essa è collegata al fattore di Debye-Waller e rappresenta la nuvola termica che la particella crea durante la diffusione a causa della variazione aleatoria del potenziale che la circonda. L'approssimazione quasi-armonica utilizzata per descrivere questo contributo è risultata dal punto di vista qualitativo genericamente valida. L'aspetto quantitativo invece è risultato di più difficile valutazione, particolarmente nei casi in cui la presenza di un forte contributo coerente ha causato delle deviazioni dall'andamento lineare previsto. La conclusione a cui siamo giunti è che la dinamica della parte idrofilica del sistema, possieda una estensione spaziale minore; al contrario della parte idrofobica che risulta possedere un ampiezza media di queste vibrazioni più ampia.

Lo spettro vibrazionale riportato nel paragrafo 5.3 ha riguardato specificatamente il metanolo puro con diversi gradi di deuteroazione e le soluzioni ricche in questo componente, registrando fino a una frazione molare pari a $X=0.7$, come riportato

in tabella 4.2. La finestra energetica studiata estesa fino a 1500 cm^{-1} mostra un notevole ricchezza di bande. I modi più intensi sono dovuti ad aspetti reticolari. Gli spettri sono stati analizzati solo da un punto di vista qualitativo confrontando con quanto già riportato in letteratura, analisi più complesse sono in corso. La preliminare assegnazione dei picchi mette in evidenza una notevole complessità da parte dell'organizzazione del metanolo puro, che appare possedere un certo grado di polimorfismo. Sono state infatti registrate bande appartenenti alle due fasi solide in cui si organizza e anche alcune attribuibili alla forma amorfa. Modiche quantità di acqua causano la scomparsa dei picchi reticolari, evidenziando la formazione di un amorfo con conseguente perdita dell'ordine a lungo raggio. Le prime preliminari conclusioni portano ad affermare che il gruppo $-\text{CH}_3$ è meno influenzato dalla presenza di acqua, rimanendo sostanzialmente inerte anche per la concentrazione $X=0.7$. L'aggiunta d'acqua sembrerebbe non avere un enorme influenza sulle interazioni del gruppo metile, compatibilmente con quanto previsto da Dixit [29]. Al contrario, il gruppo $-\text{OH}$ sembra essere maggiormente influenzato, osservando le variazioni associate alla posizione e alla forma dei picchi ad esso assegnati. È interessante notare che alcuni modi sono più sensibili rispetto ad altri. Sembrerebbe dunque, che anche piccole quantità di acqua modifichino il network dei legami idrogeno.

Il presente di lavoro di tesi ha mostrato la ricchezza, ma anche le difficoltà, del tipo di ricerca svolta, che si è rivelata tanto ambiziosa quanto stimolante. Lo studio della dinamica appare, almeno per questi sistemi, un obiettivo più complesso di quello della struttura, non solo in virtù del numero ben maggiore di parametri coinvolti, e quindi dell'intrinseca maggior difficoltà nella modellizzazione dei dati, ma anche per ragioni pratiche: esperimenti di scattering inelastico necessitano di tempi ben più lunghi di quelli di tipo strutturale. Nonostante ciò, abbiamo compiuto i primi passi in questa attività, passi che si sono rivelati promettenti e incoraggianti. Grazie a dati sperimentali e simulati di buona qualità e globalmente, in buon accordo tra loro, abbiamo potuto validare un protocollo di ricerca. La validazione di entrambi i set di dati indica anche che (i) i due potenziali usati danno buoni risultati anche quando, fatto non scontato, si simulano le miscele e (ii) i modelli utilizzati descrivono bene i dati sperimentali; in entrambi i casi si ottengono coefficienti di diffusione in ottimo accordo coi dati in letteratura.

L'analisi dei dati è molto avanzata nel caso dei dati QENS, molto meno per gli esperimenti di dinamica vibrazionale. In entrambi i casi, si osserva un andamento che suggerisce la presenza di anomalie, se non discontinuità, del comportamento del sistema per concentrazioni simmetriche quali $X=0.2$ e $X=0.8$. Questo emerge osservando, ad esempio, il numero di coordinazione calcolato con le simulazioni, oppure la variazione dell'EISF sperimentale; tendenze analoghe appaiono anche per le lunghezze di salto, ma le barre di errore non consentono di sbilanciarci troppo. Sia l'andamento del tempo di residenza τ_l , per quanto delicata sia la sua determinazione, che le stesse analisi preliminari dei dati di TOSCA, suggeriscono la maggior propensione del metanolo a muoversi più liberamente dell'acqua che è strutturata in un network più rigido.

Quelle enunciate sono delle tendenze, che per essere confermate o smentite necessitano di ulteriore lavoro. Per quanto riguarda le simulazioni, intendiamo

innanzitutto effettuare dei calcoli a concentrazioni intermedie per evidenziare i trend che abbiamo trovato. Inoltre effettueremo delle simulazioni in altri stati termodinamici oltre a quelli già simulati. Da un punto di vista sperimentale, abbiamo infatti recentemente effettuato anche delle misure in funzione della temperatura e della pressione. Come visto anche nel caso dell'acqua [41], è necessario infatti investigare la dinamica delle miscele anche in altri stati termodinamici per avere un quadro poiù chiaro della dinamica. Siamo inoltre molto fiduciosi di poter ottenere delle preziose informazioni dalle misure di dinamica vibrazionale, cosa che confidiamo avvenga in seguito alle simulazioni DFT attualmente in corso d'opera. Una volta caratterizzato lo stato amorfo, potremo quindi cercare, compito ancor più ambizioso, di caratterizzare la dinamica vibrazionale nella fase liquida.

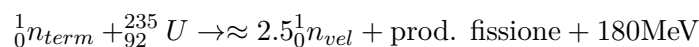
Appendice A

Tecniche di produzione dei neutroni

La produzione dei neutroni è confinata fundamentalmente presso grossi siti frutto di enormi investimenti finanziari e collaborazioni internazionali.

A.1 ILL: neutroni da sorgente continua

Il principale metodo per la produzione di neutroni risulta l'uso di reattori nucleari nei quali indurre la fissione di una massa critica di ^{235}U :



La reazione sopra riportata mostra che quando un neutrone collide con un isotopo di uranio arricchito produce ≈ 2.5 neutroni, dei quali 1 è utilizzato per auto-alimentare la reazione a catena, ≈ 0.5 è perduto per fenomeni di assorbimento e 1 è in grado di uscire dal nocciolo del reattore (luogo in cui avviene la reazione) ed essere utilizzato per i fini sperimentali. La differenza fondamentale tra un reattore termico (utilizzato per produrre energia elettrica) e uno utilizzato per scopi scientifici risiede nello spostare la reazione sopra riportata a favore dei neutroni diminuendo al massimo la produzione di calore. La costruzione del reattore RHF cuore dell'istituto Laue-Langevin è datata 1967 e la sua prima divergenza (inizio della reazione a catena) fu ottenuta nel 1971; frutto della intesa franco-tedesca e successivamente con il fondamentale contributo del Regno Unito e di altri paesi europei, ad oggi esso è il reattore che possiede le performance migliori per scopi scientifici.

Il cuore del nocciolo è rappresentato dal materiale combustibile, circa 10Kg di uranio arricchito sotto forma di barre di UAl_x ; il reattore RHF, con un flusso di $1.5 * 10^{15} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e una potenza di 58MW, è considerato leader mondiale tra le sorgenti neutroniche.

Intorno ad esso circa 40 strumenti vengono forniti di neutroni dotati di varie energie: necessarie allo studio di diverse branche della fisica. I neutroni sono convogliati agli strumenti tramite *beam tubes* che partendo dal nucleo del reattore arrivano nelle immediate vicinanze degli strumenti, nello sviluppo di questi oggetti insieme agli strumenti necessari per il rilevamento dei neutroni (*detectors*) l'istituto Laue-Langevin trova un'altra sua punta di eccellenza.

Il principale problema posseduto da questo genere di facility risiede nella sicurezza e nella connessa sensazione che ne possiede l'opinione pubblica. In questa ottica dopo i tragici fatti di Fukushima l'istituto ha compiuto dei grandi lavori di ulteriore messa in sicurezza dell'impianto in accordo con la comunità internazionale e con lo stato francese. Questi lavori che hanno impiegato un anno di tempo hanno impegnato gli stati aderenti per un esborso totale di circa 30 milioni di euro, l'alto costo di gestione e manutenzione comporta una grande attenzione nella scelta dei lavori ammessi alla fase sperimentale, prova ne è data dal grande impatto che i lavori selezionati ritrovano nell'editoria scientifica.

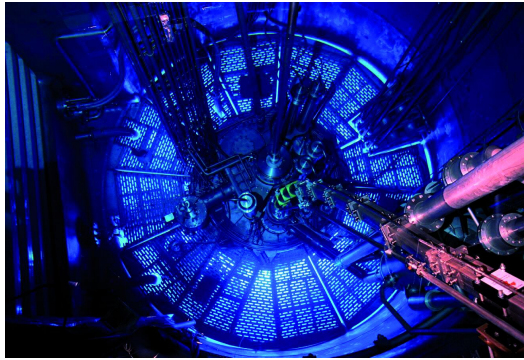


Figura A.1. Il reattore RHF visto dall'interno

A.2 ISIS: neutroni da sorgente pulsata

La generazione di neutroni tramite reazione di spallazione risulta essere l'alternativa alla produzione di neutroni tramite reazioni di fissione.

Con spallazione si intende il processo in cui un atomo di un metallo pesante bombardato tramite brevissimi ($200 \mu s$) impulsi di protoni veloci innesca un processo intra-nucleare durante il quale un nucleo eccitato in uno stato più energetico rilassa al suo stato standard attraverso l'emissione di nucleoni (particelle sub-atomiche), essenzialmente neutroni.

Questo processo genera un grande numero di particelle che auto-sostengono il meccanismo rendendola di fatto una reazione a catena.

Il risultato della reazione schematicamente sopra riportata è rappresentato da intensi impulsi di neutroni (principale differenza tra i neutroni ottenuti tramite reattore nucleare e sorgente di spallazione risiede proprio nella natura pulsata che possiedono queste sorgenti al contrario delle prime che risultano essere continue).

Uno dei vantaggi fondamentali di questa tecnica risulta essere l'assenza di materiale fissile e i problemi ad esso connessi, ciò ha comportato un grande interesse presso la comunità internazionale che ha dato il via allo sviluppo di nuove sorgenti di questo tipo sparse per il globo.

La sorgente britannica ISIS con sede a Chilton in Inghilterra, pionera in questo campo, rappresenta una delle più avanzate sorgenti di spallazione.

Il processo di produzione di neutroni tramite una reazione di spallazione prende inizio all'interno di una LINAC (*Linear particle accelerator*), nel quale un sorgente

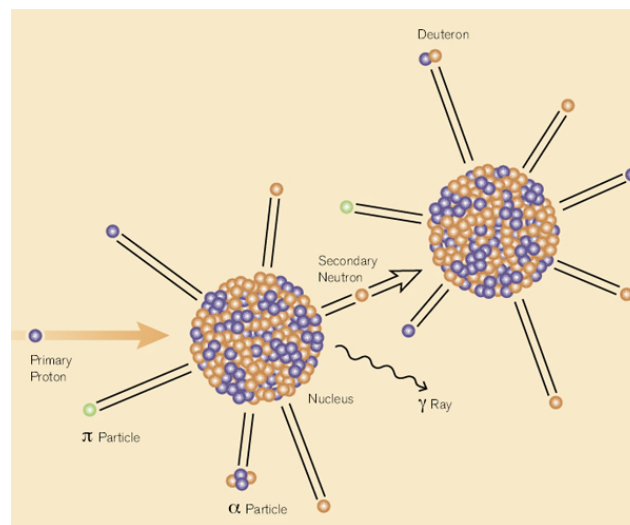


Figura A.2. Rappresentazione schematica di una reazione di spallazione cort. SNS

di ioni H^- (un protone e due elettroni), ottenuti tramite un processo di scarica, sono accelerati e separati in pacchetti ottenendo particelle viaggianti a circa il 37% della velocità della luce.

La produzione di protoni che risulteranno il proiettile della reazione di spallazione vera e propria avviene all'interno del sincrotrone, collegato al LINAC, in cui gli ioni H^- perdono i due elettroni tramite il passaggio su un sottile strato di alluminio diventando dunque un fascio di protoni. Una volta raggiunto il numero sufficiente (2.8×10^{13}) e accelerati a circa l'84 % della velocità della luce sono inviati a collidere con i target dando luogo alla reazione di spallazione vera e propria.

Il *target* rappresenta il cuore della facility come ISIS, nel caso in questione è costituito da una massa di tungsteno della dimensione di un mattone che a causa del intenso bombardamento con protoni veloci produce un grande flusso di neutroni senza un'eccessiva produzione di calore.

I neutroni così prodotti vengono successivamente rallentati a velocità utili allo studio della materia condensata tramite opportuni moderatori e convogliati agli strumenti tramite *beam tubes*.

Una caratteristica peculiare di ISIS risulta essere la sua abilità di generare anche neutroni freddi, attraverso la recente implementazione di un ulteriore *target*, e muoni, un altro tipo di particella elementare utile per studi specifici sulla fisica delle superfici.

Appendice B

Listato programma di fit

B.1 Listato programma trattamento del dato sperimentale

```

1 *****
2 *****Campione 8(D2O)2(CH3OD)*****
3 *****
4
5 s='1 18,294 297,360 362' ; Detector malfunzionanti
6 n=15 ; numero di gruppi
7 t=0.97062 ; Trasmissione campione
8 v=0.76388; Trasmissione vanadio
9
10 ;====Parametri per safocrr sub routine correzione
11 a=9.9 ; Raggio interno cella (mm)
12 b=10.0 ; Raggio esterno cella (mm)
13 c=0.56 ; Sezione d'urto totale di assorbimento (barns)
14 d=68.86 ; Sezione d'urto totale di scattering (barns)
15 r=0.96 ; Densita' (g/cm^3)
16 m=22.63 ; Massa atomica totale
17
18 ;====Lettura, rimozione dei detector malfunzionanti, normalizzazione al
19 monitor: vanadio
20 w1=rdrun('Vanadium.hdf') ; LAMDA 5A
21 w1=in5_remove_spectra(w1,badSpectra=s)
22 w1=normalise(w1,/monitor)
23
24 ;====Lettura, rimozione dei detector malfunzionanti, normalizzazione al
25 monitor: cella
26 w2=rdrun('EC.hdf')
27 w2=in5_remove_spectra(w2,badSpectra=s)
28 w2=normalise(w2,/monitor)
29
30 ;====Lettura, rimozione dei detector malfunzionanti, normalizzazione al
31 monitor: campione
32 w3=rdrun('Sample.hdf')
33 w3=in5_remove_spectra(w3,badSpectra=s)
34 w3=normalise(w3,/monitor)
35
36 ;====Sottrazione cella al vanadio
37 w4=w1 v*w2

```

```

35 e4=sqrt(e1^2+(v*e2)^2);errori sul vanadio
37 ;=====Correzioni geometriche sul vanadio
w5=in5_safcorr(w4, rin=9.9, rout=10.0, sigma_a=14.03, sigma_s=5.205, rho
    =5.96, Mass=50.941, / verbose)
39 ;=====Sottrazione cella al campione
41 w6=w3 t*w2
e6=sqrt(e3^2+(t*e2)^2) ; errori sul campione
43 ;=====Correzioni geometriche sul campione;
45 w8=in5_safcorr(w3, rin=a, rout=b, sigma_a=c, sigma_s=d, rho=r, Mass=m, /
    verbose)
47 ;=====Normalizzazione al vanadio, ulteriore correzione efficienza
    detector
w10=in5_vnorm(w5, w5, / verbose) ;Vanadio
49 w11=in5_vnorm(w2, w5, / verbose) ;Cella
w12=in5_vnorm(w7, w5, / verbose) ;Campione
51 ;=====Correzione efficienza dectector in funzione della lunghezza d'
    onda
53 w20=in5_corrtof(w10, / deteff, / psd, / verbose) ;Vanadio
w21=in5_corrtof(w11, / deteff, / psd, / verbose) ;Cella
55 w22=in5_corrtof(w12, / deteff, / psd, / verbose) ;Campione
57 ;=====Conversione Tof > E
w40=in5_t2e(w20, / verbose) ;Vanadio
59 w41=in5_t2e(w21, w4, / verbose) ;Cella
w42=in5_t2e(w22, w4, / verbose) ;Campione
61 ;=====Raggruppamento spettri per migliorare la statistica
63 w44=in5_group(w40, n, / verbose) ;Vanadio
w45=in5_group(w41, n, / verbose) ;Cella
65 w46=in5_group(w42, n, / verbose) ;Campione
67 ;=====Rebinning in energia dE=0.02
w30=in5_energy_rebin(w44, dE=0.02, Emin= 10.0, / force) ;Vanadio
69 w31=in5_energy_rebin(w45, dE=0.02, Emin= 10.0, / force) ;Cella
w32=in5_energy_rebin(w46, dE=0.02, Emin= 10.0, / force) ;Campione
71
73 ;=====Trasformazione 2theta >Q
w50=in5_sqw_rebin(w30, emin= 10, dq=0.1, /swap_qe) ;Vanadio
75 w51=in5_sqw_rebin(w31, emin= 10, dq=0.1, /swap_qe) ;Cella
w52=in5_sqw_rebin(w32, emin= 10, dq=0.1, /swap_qe) ;Campione
77
savesession

```

Listing B.1. Programma trattamento dato sperimentale

B.2 Listato programma di Fit

Vengono qui riportate le principali linee di codice MATLAB utilizzate per fittare i dati sperimentali attraverso la procedura illustrata nel capitolo dedicato ai metodi.

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
2 % INIZIO PROGRAMMA
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
4 function fit_all(deuteration , file_root , metodo , low_fit_lim , high_fit_lim
    , ...
    qmin , qmax)
6 close all

8 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
8 % ACQUISIZIONE LARGHEZZA FUNZIONE DI RISOLUZIONE OTTENUTA TRAMITE LAMP
8 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

12 fid=fopen('resolution_width.dat','r');

14 A=zeros(100,3);
    i=1;
16 while 1
    tline=fgetl(fid);
18     if ~ischar(tline), break, end
    if ~strcmp(tline(1),'#')
20         A(i,1:3)=sscanf(tline, '%f %f %e');
            i=i+1;
22     end
end
24 fclose(fid);
disp('res loaded');

26 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
28 % ACQUISIZIONE DATI SPERIMENTALI PRE TRATTATI ATTRAVERSO LAMP
28 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

30 fid=fopen([deuteration '/' file_root '/' file_root '_norm.txt'], 'r');
32 tline=fgetl(fid);
    ini=find(tline=='S',2,'first');
34 Dim=sscanf(tline(ini(1)+5:ini(2)-1), '%i %i %i');
    S=zeros(Dim(1)+1,Dim(2));
36 SErr=zeros(Dim(1)+1,Dim(2));
    tline=fgetl(fid);
38 qq=sscanf(tline, '%f');
    qq=qq(2:end);
40 Nqq=length(qq);

42 if Nq~=Nqq, return, end

44 for i=1:Dim(2)
    tline=fgetl(fid);
46     S(:,i)=sscanf(tline, '%f');
end

48 energy=S(1,:);
50 S=S(2:end,:);
    tline=fgetl(fid);
52 tline=fgetl(fid);

54 for i=1:Dim(2)
    tline=fgetl(fid);
56     SErr(:,i)=sscanf(tline, '%f');

```

```

end
58 SErr=SErr(2:end,:);
60 fclose(fid);
disp('data loaded');
62
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
64 % ACQUISIZIONE DEI FATTORI DI STRUTTURA DINAMICI OTTENUTI TRAMITE
    DINAMICA
    %MOLECOLARE E PESO CON SEZIONI D'URTO
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
66 H_C=1.7583;
68 H_I=80.27;
    O_C=4.232;
70 O_I=0.0008;
    D_C=5.592;
72 D_I=2.05;
    C_C=5.551;
74 C_I=0.001;

76 if strcmp(file_root,'hw1000')
    cross_I=2*D_I+O_I;
78    cross_C=2*D_C+O_C;
    conc=0;
80 elseif strcmp(file_root,'w1000')
    cross_I=2*H_I+O_I;
82    cross_C=2*H_C+O_C;
    conc=0;
84 elseif strcmp(file_root,'m1000') && strcmp(deuteration,'ch3od')
    cross_I=C_I+3*H_I+O_I+D_I;
86    cross_C=C_C+3*H_C+O_C+D_C;
    conc=1;
88 elseif strcmp(file_root,'m1000') && strcmp(deuteration,'cd3oh')
    cross_I=C_I+3*D_I+O_I+H_I;
90    cross_C=C_C+3*D_C+O_C+H_C;
    conc=1;
92 elseif ~strcmp(file_root,'hw1000') && ~strcmp(file_root,'m1000') &&
    strcmp(deuteration,'ch3od')
    conc=str2double(file_root(2));
94    conc=(10 conc)/10.;
    cross_I=conc*(C_I+3*H_I+O_I+D_I)+(1 conc)*(2*D_I+O_I);
96    cross_C=conc*(C_C+3*H_C+O_C+D_C)+(1 conc)*(2*D_C+O_C);
    elseif ~strcmp(file_root,'w1000') && ~strcmp(file_root,'m1000') &&
    strcmp(deuteration,'cd3oh')
98    conc=str2double(file_root(2));
    conc=(10 conc)/10.;
100    cross_I=conc*(C_I+3*D_I+O_I+H_I)+(1 conc)*(2*H_I+O_I);
    cross_C=conc*(C_C+3*D_C+O_C+H_C)+(1 conc)*(2*H_C+O_C);
102 end

104 disp(['##### treating concentration: ' num2str(conc)]);

106 file_C=[ file_root '/DCSF/' file_root '_298K_DCSF.nc'];
    file_I=[ file_root '/DISF/' file_root '_298K_DISF.nc'];
108

110 A_C=netcdf(file_C);

```



```

qMD1=A_C.VarArray(1).Data;
112 qMD=qMD1;
    t=A_C.VarArray(2).Data;
114 f=A_C.VarArray(3).Data;
    FC=A_C.VarArray(9).Data;
116 SC=A_C.VarArray(10).Data;
    A_I=netcdf(file_I);
118 SI=A_I.VarArray(10).Data;
    NqMD=length(qMD1);
120 Nf=length(f);
    fMD=zeros(2*Nf 1,1);
122 SMD_C1=zeros(NqMD,2*Nf 1);
    SMD_I1=zeros(NqMD,2*Nf 1);
124 fMD(1:Nf 1)=sort(f(2:end));
    fMD(Nf:end)=f;
126
    for ii=1:Nf 1
128         SMD_C1(:,ii)=SC(:,Nf-ii+1);
            SMD_I1(:,ii)=SI(:,Nf-ii+1);
130    end

132 SMD_C1(:,Nf:end)=SC;
    SMD_I1(:,Nf:end)=SI;
134 SMD_C1=SMD_C1*cross_C;
    SMD_I1=SMD_I1*cross_I;
136
    NqMD=length(qMD);
138 clear 'SC' 'SI' 'f' 'A_C' 'A_I'

140 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    % CALCOLO DELLA FUNZIONE DI STRUTTURA COERENTE ATTRAVERSO I RISULTATI
    % DELLA
142 % DINAMICA MOLECOLARE
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
144
    MD_resolution=mean(res(Nqmin:Nqmax));
146 for i=1:NqMD
        SMD_C(i,:)=calc_SC(t,FC(i,:),MD_resolution);
148    end
    SMD_C=SMD_C*cross_C;
150 SMD_I=SMD_I1;
    clear 'SMDt_I' 'SMDt_C'

152 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
154 %INIZIALIZZAZIONE DEI VETTORI
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
156
    alpha=ones(size(q));
158 C=zeros(1,Nq);B=C;delta=C;
    A1=C;gamma1=C;gamma2=C;gamma3=C;A1err=C;
160 Cerr=C;Berr=C;deltaerr=C;
    g1err=C;g2err=C;chiquadro_red=C; old_chiquadro_red=C;
162 fact=C;bkg=C;

164 i=Nqmin
166

```

```

start_val=[25    0.94    0    0.023    0.640    0.007];
168 upper_lim=[700    1    1    0.3    1.6401    5e 2];
lower_lim=[0    0.94    0    0.00    0.06400    5e 2];
170 chose_parameter=0;yes_no=0;blocco=0;

172 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% INIZIO PROCEDURA FIT
174 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

176 ii=Nqmin;
i=Nqmin;
178 original_Nqmin=Nqmin;
while ii <=(Nqmax)
180     if blocco == 1
        break
182     end
    for i=Nqmin:Nqmax
184         if ii == Nqmax
                blocco=1;
186         end
        i=i;
188         sigma=res(i)/sqrt(8*log(2));
        display(['fitting spectrum at q=' num2str(q(i))]);
190         e_ini=find(energy>low_fit_lim,1,'first')-1;
        e_fin=find(energy<high_fit_lim,1,'last')+1;
192
        %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
194         % DEFINIZIONE INTERVALLO DI ENERGIA
        %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

196
        e_max=find(S(i,:)==max(S(i,:)));
198         if ~isempty(find(S(i,1:e_max)==0,1,'last'))
                e_ini=max(e_ini,find(S(i,1:e_max)==0,1,'last')+1);
200         end
        if ~isempty(find(S(i,e_max:end)==0,1,'first'))
202             e_fin=min(e_fin,find(S(i,e_max:end)==0,1,'first')+e_max-2);
        end
204
        X=energy(e_ini:e_fin)';
206         X_long=energy;
        Y=S(i,e_ini:e_fin)';
208         Y_long=S(i,:);
        E=SErr(i,e_ini:e_fin);
210         E_long=SErr(i,:);
        W=1./E;
212         W2=W.*W;
        YMD=SMDi_tot(i,e_ini:e_fin)';
214
        %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
216         % ADATTAMENTO DEL FATTORE DI STRUTTURA OTTENUTO TRAMITE
        DINAMICA
        %MOLECOLARE AL DATO SPERIMENTALE RELATICAMENTE ALL'INTENSITA' A
218         %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

220         Y_avg=mean(Y.*W2')/mean(W2);
        YMD_avg=mean(YMD.*W2')/mean(W2);
222         fact(i)=Y_avg/YMD_avg;

```

```

224     bkg(i)=0;
225     fact(i)=fact(i)*alpha(i);
226     YCoh=SMDi_C(i,e_ini:e_fin)*fact(i);
227     YCoh_long=SMDi_C(i,:)*fact(i);
228     YMD_new=YMD*fact(i)+bkg(i);
229     figure(100)
230     set(gcf,'Position',[50 50 400 800],'Visible','off');
231     plot(X,Y,'b',X,YMD_new,'r',X,YCoh,'g');
232     title(['q=' num2str(q(i))]);
233     set(gca,'XLim',[3 1]);
234     xlabel('Energy (meV)');
235     disp(['fact=' num2str(fact(i)) ' bkg=' num2str(bkg(i))]);
236     hold on
237
238     %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
239     % FIT DEL DATO SPERIMENTALE ATTRAVERSO LA FUNZIONE PRESCELTA
240     %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
241
242     opt=optimset('MaxFunEvals',200000,...
243                'MaxIter',5000,...
244                'Display','off',...
245                'TolFun',1e-10);
246     [ff, resnorm, residual, exitf, out, lam, jac]=lsqcurvefit(@mod2Lor
247     ,...,
248     start_val,X,Y.*W,lower_lim,upper_lim,opt,sigma,YCoh,W);
249     ci=nlparci(ff,residual,'Jacobian',jac,'alpha',0.32);
250
251     C(i)=ff(1);A1(i)=ff(2);B(i)=ff(3);gamma1(i)=ff(4);
252     gamma2(i)=ff(5);delta(i)=ff(6);Cerr(i)=C(i)-ci(1,1);
253     A1err(i)=A1(i)-ci(2,1);
254     Berr(i)=B(i)-ci(3,1);g1err(i)=gamma1(i)-ci(4,1);
255     g2err(i)=gamma2(i)-ci(5,1);deltaerr(i)=delta(i)-ci(6,1);
256
257     %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
258     % VISUALIZZAZIONE DEL DATO SPERIMENTALE VS
259     % CURVA DI FIT
260     %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
261
262     YF=mod2Lor(ff,X,sigma,YCoh,ones(size(X')));
263     V1=ff(1)*A1(i)*voigt(X-ff(6),ff(4),sigma);
264     V2=ff(1)*(1-A1(i))*voigt(X-ff(6),ff(5),sigma);
265     BKG=ones(size(X))*ff(3);
266     G=exp(0.5*(X-ff(6)).*(X-ff(6))/sigma/sigma);
267     G=G*max(Y);
268     YCoh_new=interp1(X,YCoh,X-ff(6),'spline','extrap');
269
270     figure(1);
271     set(gcf,'Position',[1150 150 800 800]);
272     subplot('Position',[0.06 0.20 0.425 0.72])
273     set(gcf,'Color',[0.8 0.8 0.8]);
274     plot(X,Y,'b',X,YF,'r',X,V1,'g',X,V2,'c',X,BKG,'m',...
275          X,G,'k',X,YCoh_new,'y');
276     set(gca,'XLim',[min(X) max(X)],'Color',[0.5 0.5 0.5],'xtick',
277     ,[]);
278     title(['q=' num2str(q(i))]);
279     legend('data','fit','Voigt 1','Voigt 2','BKG','Resolution',...
280           'Coherent','Location','NorthWest');

```

```

278 subplot('Position',[0.06 0.1 0.425 0.1])
plot(X,(Y YF)./max(Y),'k',X,ones(size(X))*0.0,'r');
280 set(gca,'XLim',[min(X) max(X)],'Color',[0.5 0.5 0.5]);
legend('Residual norm at data','Location','NorthWest');
282 xlabel('Energy (meV)');
subplot('Position',[0.52 0.20 0.425 0.72])
284 set(gcf,'Color',[0.8 0.8 0.8]);
plot(X,Y,'b.',X,YF,'r',X,V1,'g',X,V2,'c',X,BKG,'m',...
286 X,G,'k',X,YCoh_new,'.y');
set(gca,'XLim',[min(X) max(X)]);
288 set(gca,'YLim',[max(Y)./1000 max(Y)],'Color',[0.5 0.5 0.5],...
'xtick',[],'YScale','Log');
290 title(['q=' num2str(q(i))]);
subplot('Position',[0.52 0.1 0.425 0.1])
292 plot(X,(Y YF)/max(Y),'k',X,ones(size(X))*0.0,'r');
set(gca,'XLim',[min(X) max(X)],'Color',[0.5 0.5 0.5]);
294 xlabel('Energy (meV)');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
296 % BLOCCO DEDICATO ALLA VISUALIZZAZIONE SU TERMINALE DEI
PARAMETRI
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
298

300 banner=['C=' num2str(ff(1)) ' A1=' num2str(ff(2))
' B=' num2str(ff(3))
302 ' g1=' num2str(ff(4)) ' g2=' ...
num2str(ff(5)) ' res=' num2str(sigma*sqrt(8*log(2))) ...
304 ' delta=' num2str(ff(6))];
disp(banner);

306
308 if yes_no == 1
old_chiquadro_red(i)=chiquadro_red(i);
end

310
312 W_long=1./E_long';
chiquadro=sum(((Y.*W' YF.*W).^2));
chiquadro_red(i)=chiquadro/(length(Y) length(ci));
314 if yes_no == 1
disp(['old chi quadro red ' num2str(old_chiquadro_red(i))
])
316 disp(['chi quadro red ' num2str(chiquadro_red(i))])
else
318 disp(['chi quadro red ' num2str(chiquadro_red(i))])
end
320 start_val=ff;

322
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
324 % BLOCCO DEDICATO ALLA CREAZIONE DEI GRAFICI DEI PARAMETRI
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
326

328 figure(2)
hold on
errorbar(q2(original_Nqmin:i),log(C(original_Nqmin:i)),...
330 Cerr(original_Nqmin:i)./C(original_Nqmin:i));
xlabel('Q^2');
332 title('log(C(Q))');

```

```

334     if yes_no ==1
335         hold on
336         plot (q2(i),log(older_value(1)), 'og')
337         hold off
338     end
339     file_fig=[ file_root '_LimInf_' num2str(low_fit_lim) '_LimSup_'
, ...
340         num2str(high_fit_lim) ' log(C(Q)).fig'];
341     saveas(gcf, file_fig);
342
343     %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
344     % LIMITI SUI PAREMETRI ATTRAVERSO UNA PROCEDURA ITERATIVA
345     %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
346     yes_no=input('are the up/low limits ok? yes=0  no = 1: ');
347     if yes_no == 1;
348         disp('
| 1  2  3  4  5  6
|')
349         disp('
| C  A  BKG  G1  G2  CENTER
|')
350         disp('
|')
351         older_value=ff;
352         chose_parameter=input('what parameter do you want change?
');
353
354         if chose_parameter == 1
355             C_max=input('new C max ');
356             C_min=input('new C min ');
357             lower_lim(chose_parameter)=C_min;
358             upper_lim(chose_parameter)=C_max ;
359         elseif chose_parameter == 2
360             A_min=input('new A min ');
361             A_max=input('new A max ');
362             lower_lim(chose_parameter)=A_min;
363             upper_lim(chose_parameter)= A_max;
364         elseif chose_parameter == 3
365             BKG_min=input('new BKG min ');
366             BKG_max=input('new BKG max ');
367             lower_lim(chose_parameter)=BKG_min;
368             upper_lim(chose_parameter)=BKG_max;
369         elseif chose_parameter == 4
370             G1_min=input('new G1 min ');
371             G1_max=input('new G1 max ');
372             lower_lim(chose_parameter)=G1_min;
373             upper_lim(chose_parameter)=G1_max;
374         elseif chose_parameter == 5
375             G2_min=input('new G2 min ');
376             G2_max=input('new G2 max ');
377             lower_lim(chose_parameter)=G2_min;
378             upper_lim(chose_parameter)=G2_max;
379         elseif chose_parameter == 6
380             CENTER_min=input('new CENTER min ');
381             CENTER_max=input('new CENTER max ');
382             lower_lim(chose_parameter)=CENTER_min;
383             upper_lim(chose_parameter)=CENTER_max;
384     end

```

```

386         ii=i;
else
388         ii=i+1;

390         upper_lim=[ C_max A_max BKG_max G1_max G2_max
BKG_min];
392         lower_lim=[C_min A_min BKG_min G1_min G2_min
BKG_max];
end
394 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% SALVATAGGIO PARAMETRI DEL FIT e TERMINE PROCEDURA DI FITTING
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

396         file_out=[file_root '_LimInf_' num2str(low_fit_lim) ,...
'_LimSup_' num2str(high_fit_lim) 'data out.mat'];
398         save(file_out, 'q', 'energy', 'res', 'S', 'SErr', 'SMD_I', 'SMD_C', ...
'SMDi_I', 'SMDi_C', 'fact', 'bkg', 'cross_I', 'cross_C', 'Nqmin'
, ...
400         'low_fit_lim', 'high_fit_lim', 'conc', 'Nqmax');
402         file_out=[file_root '_LimInf_' num2str(low_fit_lim) ,...
'_LimSup_' num2str(high_fit_lim) 'param out.mat'];

404         save(file_out, 'q', 'C', 'A1', 'B', 'gamma1', 'gamma2', 'delta', ...
'Cerr', 'A1err', 'Berr', 'g1err', 'g2err', 'deltaerr', 'conc', ...
406         'chiquadro_red');

408 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% GRAFICI FINALI, PARAMETRI OTTENUTI DURANTE IL FIT VS Q
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

412         q2=q.*q;
414         figure(20)
subplot(2,2,1)
416         hold on
errorbar(q2, log(C), Cerr./C);
418         plot(q2, log(C), 'b.', q2, 3.4 0.60*0.60*q2/3, 'k', ...
q2, 3.4 0.54*0.54*q2/3, 'r');
420         hold off
set(gca, 'YLim', [2.8 4.5]);
422         xlabel('Q^2');
ylabel('log(C(Q))');
end

424
426 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% FINE PROGRAMMA
428 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

Listing B.2. Programma fit dato sperimentale

Bibliografia

- [1] Pablo G Debenedetti. Supercooled and glassy water. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(45):R1669, 2003.
- [2] Damien Laage and James T Hynes. A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*, 311(5762):832–835, 2006.
- [3] Alenka Luzar and David Chandler. Effect of environment on hydrogen bond dynamics in liquid water. *Physical review letters*, 76(6):928, 1996.
- [4] Joel D Eaves, Andrei Tokmakoff, and Phillip L Geissler. Electric field fluctuations drive vibrational dephasing in water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(42):9424–9436, 2005.
- [5] HE Stanley, P Kumar, L Xu, Z Yan, MG Mazza, SV Buldyrev, S-H Chen, and F Mallamace. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 386(2):729–743, 2007.
- [6] P. G. Debenedetti and H. E. Stanley. Supercooled and Glassy Water. *Physics Today*, 56(6):40–46, June 2003.
- [7] W.K. Roentgen. *Ann. Phys.*, 45:91–97, 1892.
- [8] Ralf Ludwig. Water: from clusters to the bulk. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(10):1808–1827, 2001.
- [9] CA Angell and V Rodgers. Near infrared spectra and the disrupted network model of normal and supercooled water. *The Journal of chemical physics*, 80(12):6245–6252, 1984.
- [10] Paul A Giguère. The bifurcated hydrogen-bond model of water and amorphous ice. *The Journal of chemical physics*, 87(8):4835–4839, 1987.
- [11] H Eugene Stanley and J Teixeira. Interpretation of the unusual behavior of h₂o and d₂o at low temperatures: tests of a percolation model. *The Journal of Chemical Physics*, 73(7):3404–3422, 1980.
- [12] George A Olah. Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18):2636–2639, 2005.

- [13] Linus Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, volume 18. Cornell University Press, 1960.
- [14] J.A. Padró, L. Saiz, and E. Guàrdia. Hydrogen bonding in liquid alcohols: a computer simulation study. *Journal of Molecular Structure*, 416(1–3):243 – 248, 1997. Hydrogen Bonding - Experimental and Theoretical Studies.
- [15] Ke Lin, Xiaoguo Zhou, Yi Luo, and Shilin Liu. The microscopic structure of liquid methanol from raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(10):3567–3573, 2010.
- [16] AH Narten and A Habenschuss. Hydrogen bonding in liquid methanol and ethanol determined by x-ray diffraction. *The Journal of chemical physics*, 80(7):3387–3391, 1984.
- [17] K. S. Vahvaselkä, R. Serimaa, and M. Torkkeli. Determination of Liquid Structures of the Primary Alcohols Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol and 1-Octanol by X-ray Scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 28(2):189–195, Apr 1995.
- [18] William L Jorgensen. Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(7):1276–1284, 1986.
- [19] Michael Haughney, Mauro Ferrario, and Ian R McDonald. Molecular-dynamics simulation of liquid methanol. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19):4934–4940, 1987.
- [20] T Yamaguchi, K Hidaka, and AK Soper. The structure of liquid methanol revisited: a neutron diffraction experiment at - 80 c and + 25 c. *Molecular physics*, 96(8):1159–1168, 1999.
- [21] J-H Guo, Yi Luo, Andreas Augustsson, Stepan Kashtanov, J-E Rubensson, David K Shuh, Hans Ågren, and Joseph Nordgren. Molecular structure of alcohol-water mixtures. *Physical review letters*, 91(15):157401, 2003.
- [22] Kyuchul Shin, Konstantin A Udachin, Igor L Moudrakovski, Donald M Leek, Saman Alavi, Christopher I Ratcliffe, and John A Ripmeester. Methanol incorporation in clathrate hydrates and the implications for oil and gas pipeline flow assurance and icy planetary bodies. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(21):8437–8442, 2013.
- [23] J Hunter Waite Jr, WS Lewis, BA Magee, JI Lunine, WB McKinnon, CR Glein, O Mousis, DT Young, T Brockwell, J Westlake, et al. Liquid water on enceladus from observations of ammonia and 40ar in the plume. *Nature*, 460(7254):487–490, 2009.
- [24] Mendeleev D.I. et al. *The series “Classics of Science*, volume 1. House of Acad. Sci. USSR, Moscow, 1956.

- [25] Carmelo Corsaro, Jeroen Spooren, Caterina Branca, Nancy Leone, Matteo Broccio, Chansoo Kim, Sow-Hsin Chen, H Eugene Stanley, and Francesco Mallamace. Clustering dynamics in water/methanol mixtures: a nuclear magnetic resonance study at $205 \text{ k} < t < 295 \text{ k}$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(34):10449–10454, 2008.
- [26] Henry S Frank and Marjorie W Evans. Free volume and entropy in condensed systems iii. entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 13(11):507–532, 1945.
- [27] Walter Kauzmann. Some factors in the interpretation of protein denaturation. *Advances in protein chemistry*, 14:1–63, 1959.
- [28] Susan K Allison, Joseph P Fox, Rowan Hargreaves, and Simon P Bates. Clustering and microimmiscibility in alcohol-water mixtures: Evidence from molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 71(2):024201, 2005.
- [29] S Dixit, J Crain, WCK Poon, JL Finney, and AK Soper. Molecular segregation observed in a concentrated alcohol–water solution. *Nature*, 416(6883):829–832, 2002.
- [30] Yoshikata Koga, Keiko Nishikawa, and Peter Westh. “icebergs” or no “icebergs” in aqueous alcohols?: composition-dependent mixing schemes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(17):3873–3877, 2004.
- [31] S Dixit, AK Soper, JL Finney, and J Crain. Water structure and solute association in dilute aqueous methanol. *EPL (Europhysics Letters)*, 59(3):377, 2002.
- [32] L Dougan, SP Bates, R Hargreaves, JP Fox, J Crain, JL Finney, V Reat, and AK Soper. Methanol-water solutions: A bi-percolating liquid mixture. *The Journal of chemical physics*, 121(13):6456–6462, 2004.
- [33] Imre Bakó, Tünde Megyes, Szabolcs Bálint, Tamás Grósz, and Viorel Chihaiia. Water–methanol mixtures: topology of hydrogen bonded network. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(32):5004–5011, 2008.
- [34] Johan Qvist and Bertil Halle. Thermal signature of hydrophobic hydration dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 130(31):10345–10353, 2008.
- [35] Rajesh K Murarka and Teresa Head-Gordon. Single particle and collective hydration dynamics for hydrophobic and hydrophilic peptides. *The Journal of chemical physics*, 126(21):215101, 2007.
- [36] Francesco Sciortino, Alfons Geiger, and H Eugene Stanley. Effect of defects on molecular mobility in liquid water. *Nature*, 354(6350):218–221, 1991.
- [37] YLA Rezus and HJ Bakker. Observation of immobilized water molecules around hydrophobic groups. *Physical review letters*, 99(14):148301, 2007.

- [38] Joel G Davis, Kamil P Gierszal, Ping Wang, and Dor Ben-Amotz. Water structural transformation at molecular hydrophobic interfaces. *Nature*, 491(7425):582–585, 2012.
- [39] M Misawa, Y Inamura, D Hosaka, and O Yamamuro. Hydration of alcohol clusters in 1-propanol-water mixture studied by quasielastic neutron scattering and an interpretation of anomalous excess partial molar volume. *The Journal of chemical physics*, 125(7):074502, 2006.
- [40] Damien Laage, Guillaume Stirnemann, and James T Hynes. Why water reorientation slows without iceberg formation around hydrophobic solutes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(8):2428–2435, 2009.
- [41] Johan Qvist, Helmut Schober, and Bertil Halle. Structural dynamics of supercooled water from quasielastic neutron scattering and molecular simulations. *The Journal of chemical physics*, 134(14):144508, 2011.
- [42] Louis De Broglie. La mécanique ondulatoire et la structure atomique de la matière et du rayonnement. *J. Phys. Radium*, 8(5):225–241, 1927.
- [43] Enrico Fermi. *Nuclear Physics*, volume 1. University Chicago press, 1950.
- [44] Walter Marshall and Stephen W Lovesey. *Theory of thermal neutron scattering: the use of neutrons for the investigation of condensed matter*. Clarendon Press Oxford, 1971.
- [45] Peter Egelstaff. *An introduction to the liquid state*. Elsevier, 2012.
- [46] Léon Van Hove. Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. *Physical Review*, 95(1):249, 1954.
- [47] Umberto Balucani. *Dynamics of the liquid state*, volume 10. Oxford University Press, 1995.
- [48] VF Sears. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids: I. free rotation. *Canadian Journal of Physics*, 44(6):1279–1297, 1966.
- [49] Henry E Fischer, Adrian C Barnes, and Philip S Salmon. Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses. *Reports on Progress in Physics*, 69(1):233, 2006.
- [50] Hiroshi Shimizu. Time correlation function of molecular random motion and shape of spectral bands. *The Journal of Chemical Physics*, 43(7):2453–2465, 1965.
- [51] Morris Edgar Rose. *Elementary theory of angular momentum*. Courier Dover Publications, 1995.
- [52] C T Chudley and R J Elliott. Neutron scattering from a liquid on a jump diffusion model. *Proceedings of the Physical Society*, 77(2):353, 1961.

- [53] Peter L Hall and DK Ross. Incoherent neutron scattering functions for random jump diffusion in bounded and infinite media. *Molecular Physics*, 42(3):673–682, 1981.
- [54] K. S. Singwi and A. Sjölander. Resonance absorption of nuclear gamma rays and the dynamics of atomic motions. *Phys. Rev.*, 120:1093–1102, Nov 1960.
- [55] M Bée. A physical insight into the elastic incoherent structure factor. *Physica B: Condensed Matter*, 182(4):323–336, 1992.
- [56] Jan Peter Embs, Fanni Juranyi, and Rolf Hempelmann. Introduction to quasielastic neutron scattering. *Zeitschrift für Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics*, 224(1-2):5–32, 2010.
- [57] Frank Gabel, Dominique Bicout, Ursula Lehnert, Moeava Tehei, Martin Weik, and Giuseppe Zaccai. Protein dynamics studied by neutron scattering. *Quarterly reviews of biophysics*, 35(04):327–367, 2002.
- [58] Mounir Tarek and Douglas J Tobias. The dynamics of protein hydration water: a quantitative comparison of molecular dynamics simulations and neutron-scattering experiments. *Biophysical journal*, 79(6):3244–3257, 2000.
- [59] Alessandro Triolo, Olga Russina, Valeria Arrighi, Fanni Juranyi, Stefan Janssen, and Charles M Gordon. Quasielastic neutron scattering characterization of the relaxation processes in a room temperature ionic liquid. *The Journal of chemical physics*, 119(16):8549–8557, 2003.
- [60] Hervé Jobic and Doros N Theodorou. Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulation as complementary techniques for studying diffusion in zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 102(1):21–50, 2007.
- [61] J Swenson, R Bergman, and WS Howells. Quasielastic neutron scattering of two-dimensional water in a vermiculite clay. *The Journal of Chemical Physics*, 113(7):2873–2879, 2000.
- [62] H Jobic, N Laloué, C Laroche, JM Van Baten, and R Krishna. Influence of isotherm inflection on the loading dependence of the diffusivities of n-hexane and n-heptane in mfi zeolite. quasi-elastic neutron scattering experiments supplemented by molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(5):2195–2201, 2006.
- [63] S Lyonnard, Q Berrod, B-A Brüning, G Gebel, A Guillermo, H Ftouni, J Ollivier, and B Frick. Perfluorinated surfactants as model charged systems for understanding the effect of confinement on proton transport and water mobility in fuel cell membranes. a study by qens. *The European Physical Journal-Special Topics*, 189(1):205–216, 2010.
- [64] Manfred Holz, Stefan R Heil, and Antonio Sacco. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration

- in accurate 1h nmr pfg measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(20):4740–4742, 2000.
- [65] SJ Suresh and VM Naik. Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data. *The Journal of Chemical Physics*, 113(21):9727–9732, 2000.
- [66] S Woutersen, U Emmerichs, and HJ Bakker. Femtosecond mid-ir pump-probe spectroscopy of liquid water: Evidence for a two-component structure. *Science*, 278(5338):658–660, 1997.
- [67] CJ Fecko, JD Eaves, JJ Loparo, A Tokmakoff, and PL Geissler. Ultrafast hydrogen-bond dynamics in the infrared spectroscopy of water. *Science*, 301(5640):1698–1702, 2003.
- [68] Sow-Hsin Chen, José Teixeira, and Robert Nicklow. Incoherent quasielastic neutron scattering from water in supercooled regime. *Phys. Rev. A*, 26:3477–3482, Dec 1982.
- [69] José Teixeira, M-C Bellissent-Funel, Sow-Hsin Chen, and Albert-José Dianoux. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures. *Physical Review A*, 31(3):1913, 1985.
- [70] JD Irish, WG Graham, and PA Egelstaff. Diffusive motions of water molecules near 1° c. *Canadian Journal of Physics*, 56(3):373–380, 1978.
- [71] HJ Bakker and JL Skinner. Vibrational spectroscopy as a probe of structure and dynamics in liquid water. *Chemical reviews*, 110(3):1498–1517, 2009.
- [72] Takuma Yagasaki and Shinji Saito. Molecular dynamics simulation of nonlinear spectroscopies of intermolecular motions in liquid water. *Accounts of chemical research*, 42(9):1250–1258, 2009.
- [73] Sean T Roberts, Krupa Ramasesha, and Andrei Tokmakoff. Structural rearrangements in water viewed through two-dimensional infrared spectroscopy. *Accounts of chemical research*, 42(9):1239–1249, 2009.
- [74] A Cimattoribus, S Saccani, F Bencivenga, A Gessini, M G Izzo, and C Masciovecchio. The mixed longitudinal–transverse nature of collective modes in water. *New Journal of Physics*, 12(5):053008, 2010.
- [75] G Ruocco and F Sette. The history of the “fast sound” in liquid water. *Condens. Matter Phys*, 11:29–46, 2008.
- [76] C Petrillo, F Sacchetti, B Dorner, and J-B Suck. High-resolution neutron scattering measurement of the dynamic structure factor of heavy water. *Physical Review E*, 62(3):3611, 2000.
- [77] David S Eisenberg and Walter Kauzmann. *The structure and properties of water*. Oxford University Press, 2005.

- [78] Bruce S Hudson. Vibrational spectroscopy using inelastic neutron scattering: Overview and outlook. *Vibrational spectroscopy*, 42(1):25–32, 2006.
- [79] Stewart F Parker, David Lennon, and Peter W Albers. Vibrational spectroscopy with neutrons: A review of new directions. *Applied Spectroscopy*, 65(12):1325–1341, 2011.
- [80] JR Dunning, GB Pegram, GA Fink, and DP Mitchell. Interaction of neutrons with matter. *Physical Review*, 48(3):265, 1935.
- [81] Enrico Fermi, J Marshall, and L Marshall. A thermal neutron velocity selector and its application to the measurement of the cross section of boron. *Physical Review*, 72:193–196, 1947.
- [82] Boris Ragent, Linlor William, et al. Time-of-flight neutron spectrometer, October 30 1956. US Patent 2,769,094.
- [83] J Ollivier, M Plazanet, H Schober, and JC Cook. First results with the upgraded in5 disk chopper cold time-of-flight spectrometer. *Physica B: Condensed Matter*, 350(1):173–177, 2004.
- [84] D Richard, M Ferrand, and GJ Kearley. Analysis and visualisation of neutron-scattering data. *Journal of Neutron Research*, 4(1):33–39, 1996.
- [85] D Colognesi, M Celli, F Cilloco, RJ Newport, SF Parker, V Rossi-Albertini, F Sacchetti, J Tomkinson, and M Zoppi. Tosca neutron spectrometer: the final configuration. *Applied Physics A*, 74(1):s64–s66, 2002.
- [86] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Academic press, 2001.
- [87] Walter Kohn, Axel D Becke, and Robert G Parr. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12974–12980, 1996.
- [88] L. Verlet. Verlet algorithm. *Phys. Rev.*, 34:1311, 1967.
- [89] P.P. Ewald. Ewald sum. *Ann. Phys.*, 64:253, 1921.
- [90] Tom Darden, Darrin York, and Lee Pedersen. Particle mesh ewald: An $n \cdot \log(n)$ method for ewald sums in large systems. *The Journal of chemical physics*, 98(12):10089–10092, 1993.
- [91] Jean-Paul Ryckaert, Giovanni Ciccotti, and Herman JC Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n -alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23(3):327–341, 1977.
- [92] Berk Hess, Henk Bekker, Herman JC Berendsen, Johannes GEM Fraaije, et al. Lincs: a linear constraint solver for molecular simulations. *Journal of computational chemistry*, 18(12):1463–1472, 1997.

- [93] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [94] William G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, Mar 1985.
- [95] Michele Parrinello and Aneesur Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52(12):7182–7190, 1981.
- [96] Jose LF Abascal and Carlos Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *The Journal of chemical physics*, 123(23):234505, 2005.
- [97] Carlos Vega, Jose LF Abascal, MM Conde, and JL Aragoes. What ice can teach us about water interactions: a critical comparison of the performance of different water models. *Faraday discussions*, 141:251–276, 2009.
- [98] W Smith and TR Forester. D₁_poly_2. 0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of Molecular Graphics*, 14(3):136–141, 1996.
- [99] Herman JC Berendsen, J Pl M Postma, Wilfred F van Gunsteren, ARHJ DiNola, and JR Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [100] Tomasz Róg, Krzysztof Murzyn, Konrad Hinsien, and Gerald R Kneller. nmol-dyn: a program package for a neutron scattering oriented analysis of molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 24(5):657–667, 2003.
- [101] Konrad Hinsien. The molecular modeling toolkit: a new approach to molecular simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 21(2):79–85, 2000.
- [102] Teresa Head-Gordon and Margaret E Johnson. Tetrahedral structure or chains for liquid water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(21):7973–7977, 2006.
- [103] PA Artola, A Raihane, C Crauste-Thibierge, D Merlet, M Emo, C Alba-Simionesco, and B Rousseau. Limit of miscibility and nanophase separation in associated mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(33):9718–9727, 2013.
- [104] IM Svishchev and PG Kusalik. Structure in liquid methanol from spatial distribution functions. *The Journal of chemical physics*, 100(7):5165–5171, 1994.
- [105] Albert Einstein. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Courier Corporation, 1956.
- [106] E Oran Brigham and CK Yuen. The fast fourier transform. *Systems, Man and Cybernetics, IEEE Transactions on*, 8(2):146–146, 1978.

- [107] J Andre C Weideman. Computation of the complex error function. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 31(5):1497–1518, 1994.
- [108] MATLAB. *version 7.10.0 (R2010a)*. The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, 2010.
- [109] ZJ Derlacki, AJ Easteal, AVJ Edge, LA Woolf, and Z Roksandic. Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol-water solutions at 278 and 298 k. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(24):5318–5322, 1985.
- [110] J Tomkinson. The vibrations of hydrogen bonds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 48(3):329–348, 1992.
- [111] M Falk and E Whalley. Infrared spectra of methanol and deuterated methanols in gas, liquid, and solid phases. *The Journal of Chemical Physics*, 34(5):1554–1568, 1961.
- [112] I Natkaniec, K Holderna-Natkaniec, I Majerz, and K Parlinski. Neutron spectroscopy of deuterated substitutes and dft modeling vibrational spectra of methanol clusters. *Chemical physics*, 317(2):171–177, 2005.
- [113] M Khaliq Ahmed, Sheikh Ali, and Ewa Wojcik. The co stretching infrared band as a probe of hydrogen bonding in ethanol–water and methanol–water mixtures. *Spectroscopy Letters*, 45(6):420–423, 2012.
- [114] Nuno Galamba. Water tetrahedrons, hydrogen-bond dynamics, and the orientational mobility of water around hydrophobic solutes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(15):4169–4176, 2014.