Congresso del Dipartimento di Fisica e Astronomia
Università di Firenze, Febbraio - Aprile 2010

Dinamica di Liquidi
&
Tecniche di Scattering di Neutroni

Fabrizio Barocchi

Eleonora Guarini

ΠΑΝΤΑ
ΡΕΙ

Persone coinvolte

Universitari fiorentini

Fabrizio BAROCCHI

Marco SAMPOLI

Eleonora GUARINI

Principali collaboratori

Ubaldo BAFILE	primo ricercatore CNR
Ferdinando FORMISANO	ricercatore CNR
Francesco SACCHETTI	professore ordinario (Univ. Perugia)
Giovanni VENTURI	ex-assegnista Univ. Firenze

Altri collaboratori

Marco ZOPPI	dirigente di ricerca CNR
Lorenzo ULIVI	primo ricercatore CNR
Renato MAGLI	professore associato (Univ. Milano)
Milva CELLI	ricercatore CNR
Daniele COLOGNESI	ricercatore CNR

Altre informazioni

Laboratori : due laboratori presso il Dipartimento sotto la responsabilità di F. Barocchi

- uno attrezzato per la gestione di gas e la preparazione di campioni per scattering di neutroni
- uno attrezzato per spettroscopia Raman e Brillouin

Finanziamenti: Progetto BRISP dell'INFM-CNR (*fino al 2007*)

ex-60%

Necessità di personale: un posto di ricercatore a tempo determinato

Principali argomenti di ricerca e attività

Proprietà di interazione, struttura e dinamica di fluidi

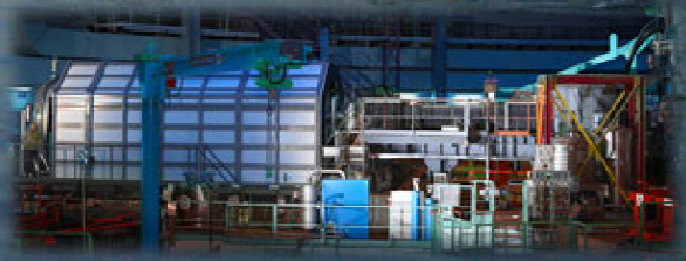
Fluidi semplici classici e quantistici
Liquidi molecolari e miscele binarie
Metalli liquidi e leghe fuse
Soluzioni metalliche

Sviluppo di modelli per la dinamica collettiva e di singola particella nei fluidi

Riformulazione unitaria dei modelli esistenti basati su funzioni di memoria al secondo ordine
Un'unica descrizione semplice delle eccitazioni acustiche: **oscillatori armonici smorzati rinormalizzati**

Realizzazione e sviluppo di grande strumentazione per neutroni

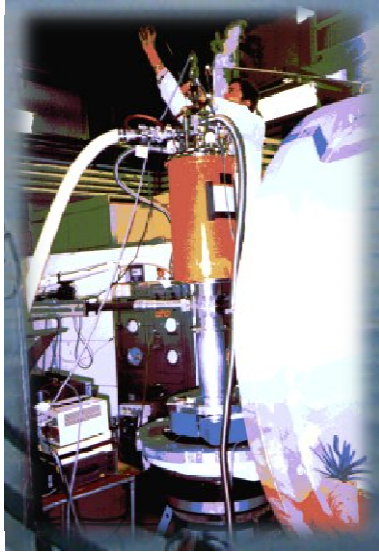
Lo spettrometro ***BRISP*** **@ ILL**, Grenoble



Tecniche utilizzate

Spettroscopia neutronica

Scattering anelastico di neutroni (INS)
Scattering Brillouin di neutroni (NBS)
Diffrazione di neutroni a basso (SANS) ed alto angolo



Simulazioni al calcolatore

Dinamica Molecolare classica
Path-integral Monte Carlo quantistico
Simulazioni per strumentazione neutronica (McStas)

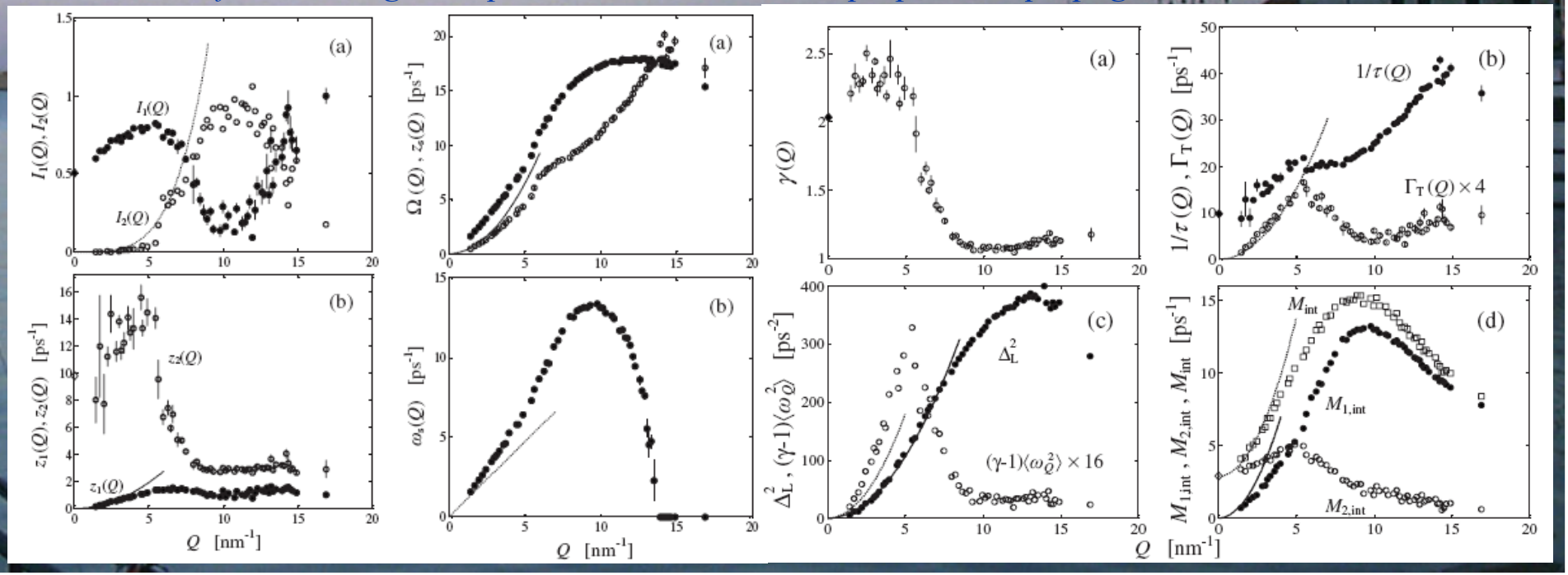
Studi recenti: qualche esempio

CD_4 liquido
CO_2 liquida

Studio della dinamica collettiva
(su tempi tipici dell'ordine del picosecondo e scale spaziali attorno al nanometro)
tramite INS e simulazioni MD

***In collaborazione con il CNR* (U. Bafile)**

- ✓ *determinazione di potenziali anisotropi adeguati*
- ✓ *connessione fra anisotropia del potenziale e configurazioni favorite dalla dinamica del liquido*
- ✓ *caratterizzazione della dinamica del centro di massa fino a Q>60 nm^{-1} e estrazione dei parametri della funzione di memoria direttamente dagli spettri di $S(Q, \omega)$*
- ✓ *fenomenologia dei processi di rilassamento, proprietà di propagazione dei modi acustici*



Studi recenti: qualche esempio

Aspetti generali nella dinamica di liquidi molecolari

✓ *Relazione generale fra tempi di decadimento nella funzione di memoria e vita media dei modi della funzione di correlazione densità-densità di un liquido*

$$1/\tau_T + 1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2 + 2/\tau_s$$

✓ *Origine dei vari processi di rilassamento e chiara natura collisionale di quelli a decadimento rapido*

RAPID COMMUNICATIONS

PHYSICAL REVIEW E 80, 040201(R) (2009)

Characteristic times in the nanometer-picosecond translational collective dynamics of molecular liquids

Ubaldo Bafile,[1] Eleonora Guarini,[2,3] Marco Sampoli,[3,4] and Fabrizio Barocchi[2,3]

[1]*Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto dei Sistemi Complessi, via Madonna del Piano 10, I-50019 Sesto Fiorentino, Italy*

[2]*Dipartimento di Fisica, Università di Firenze, via G. Sansone 1, I-50019 Sesto Fiorentino, Italy*

[3]*CNR-INFM CRS-Soft, c/o Dipartimento di Fisica, Università di Roma "La Sapienza," I-00185 Roma, Italy*

[4]*Dipartimento di Energetica, Università di Firenze, via S. Marta 3, I-50139 Firenze, Italy*

(Received 6 July 2009; published 12 October 2009)

Molecular-dynamics calculations of the translational dynamic structure factor in liquid CO_2 and CD_4 are analyzed by means of the generalized Langevin equation for the intermediate scattering function in the second-order memory function approximation. We give a rigorous general relation among the decay times of the memory and the lifetimes of the modes of the density-density correlation function. The comparison of the various characteristic times among them and with the collision time, carried out as a function of the wave vector, reveals strong relationships between the memory relaxation and the density-density correlation modes, some of which have purely "collisional" and other "collective" character. We show that essential information about the life time of structural properties in a molecular liquid at nanometer dimensions can be obtained if the time behavior of the correlation function is considered in addition to that of the memory function.

DOI: 10.1103/PhysRevE.80.040201 PACS number(s): 61.20.Ja, 61.20.Lc, 61.25.Em

***In collaborazione con il CNR* (U. Bafile)**

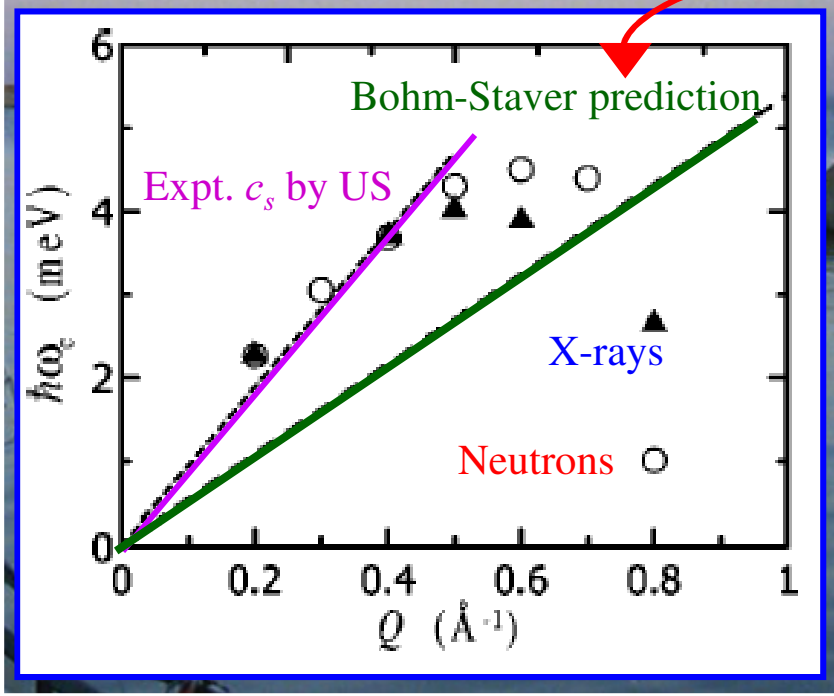
Studi recenti: qualche esempio

$Li\text{-}(ND_3)_4$ **Studio della dinamica collettiva di una soluzione metallica tramite INS**

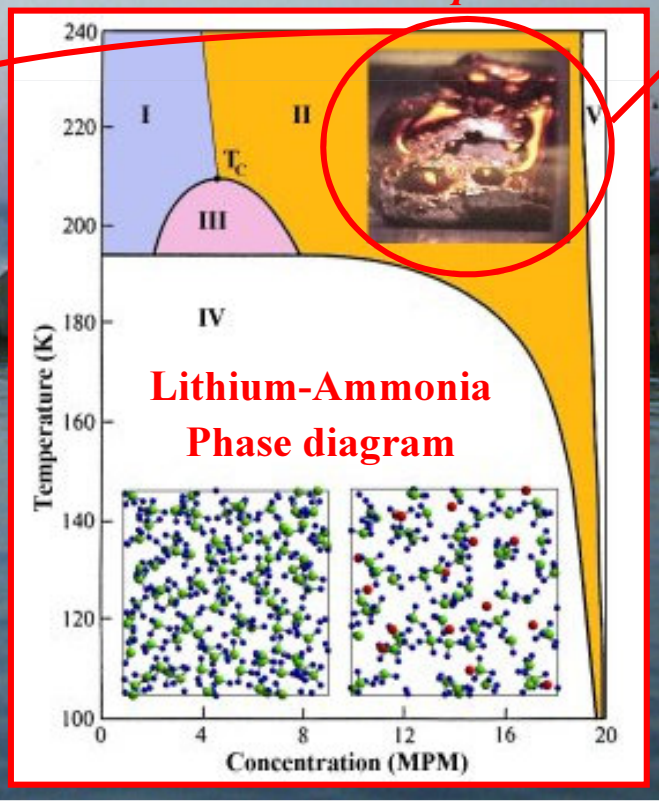
Peculiarità della fase metallica di Litio-Ammonia

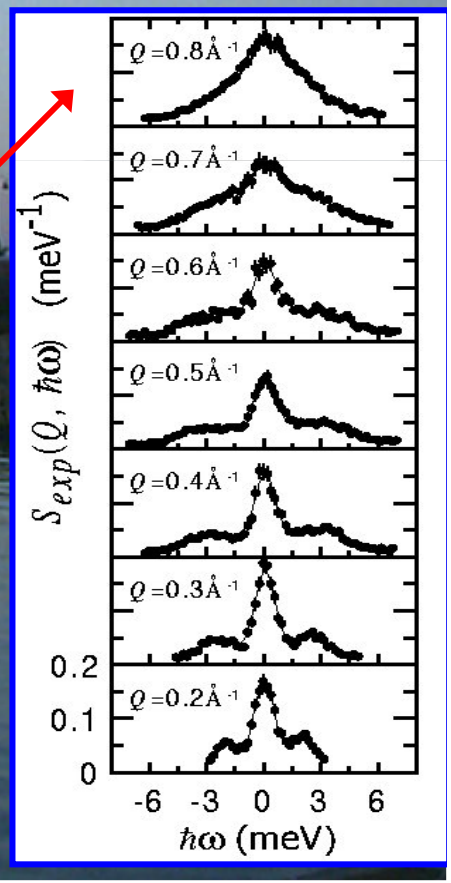
- Densità elettronica ρ_{el} ($\propto r_s^{-3}$) molto bassa
- r_s aggiustabile fra 7.4 e 11.3 (superiore al caso dei metalli alcalini ordinari)
- $2k_f \sim Q_m / 2$ with $Q_m \approx 2$ Å (in metalli alcalini vale $2k_f \sim Q_m$)

In collaborazione con l'Università di Perugia **(F. Sacchetti et al.)**



Metal phase





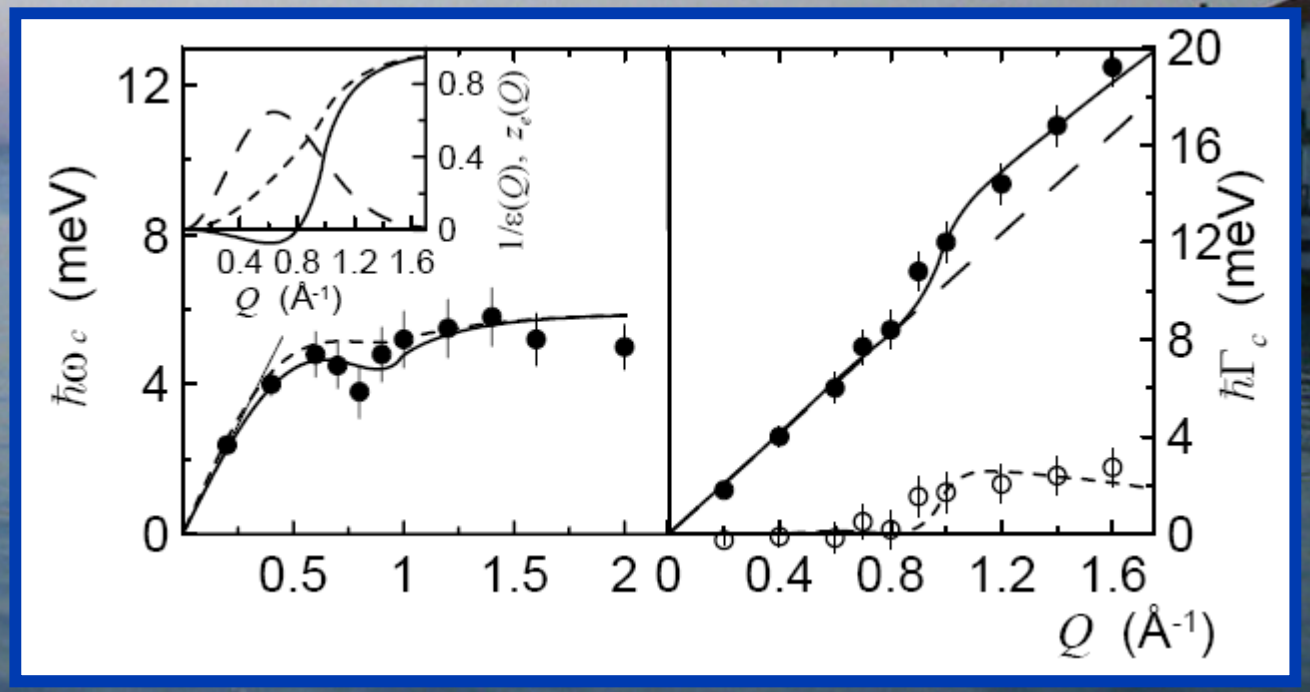
Studi recenti: qualche esempio

$Li\text{-}(ND_3)_4$ Studio della dinamica collettiva di una soluzione metallica tramite INS

- ✓ *Proprietà del gas di elettroni al limite inferiore del range delle tipiche densità elettroniche dei metalli*
- ✓ *Anomalia nella curva di dispersione legata alla forma della funzione dielettrica del gas di elettroni*
- ✓ *Anomalia nell'attenuazione dei modi legata a interazioni fra fluttuazioni di densità ioniche e elettroniche*

In collaborazione con l'Università di Perugia **(F. Sacchetti et al.)**

PRL, submitted

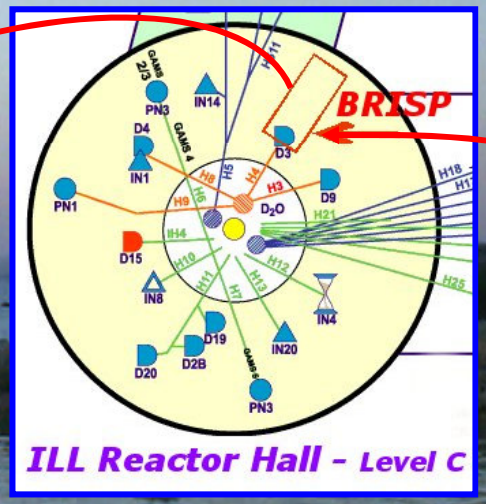


BRISP

BRIllouin **SP**ectrometer

A New Thermal Neutron Spectrometer for Small-Angle Studies of Disordered Matter

È uno spettrometro a tempo di volo che sfrutta rivelazione a basso angolo e neutroni termici (20, 50, 80 meV), progettato, realizzato e gestito nell'ambito di una collaborazione italo-tedesca e installato presso il reattore per la ricerca più potente al mondo : ***ILL, Grenoble***



Direttore del progetto BRISP **Fabrizio BAROCCHI** (dalla "gestazione" fino al commissioning dello strumento reale)

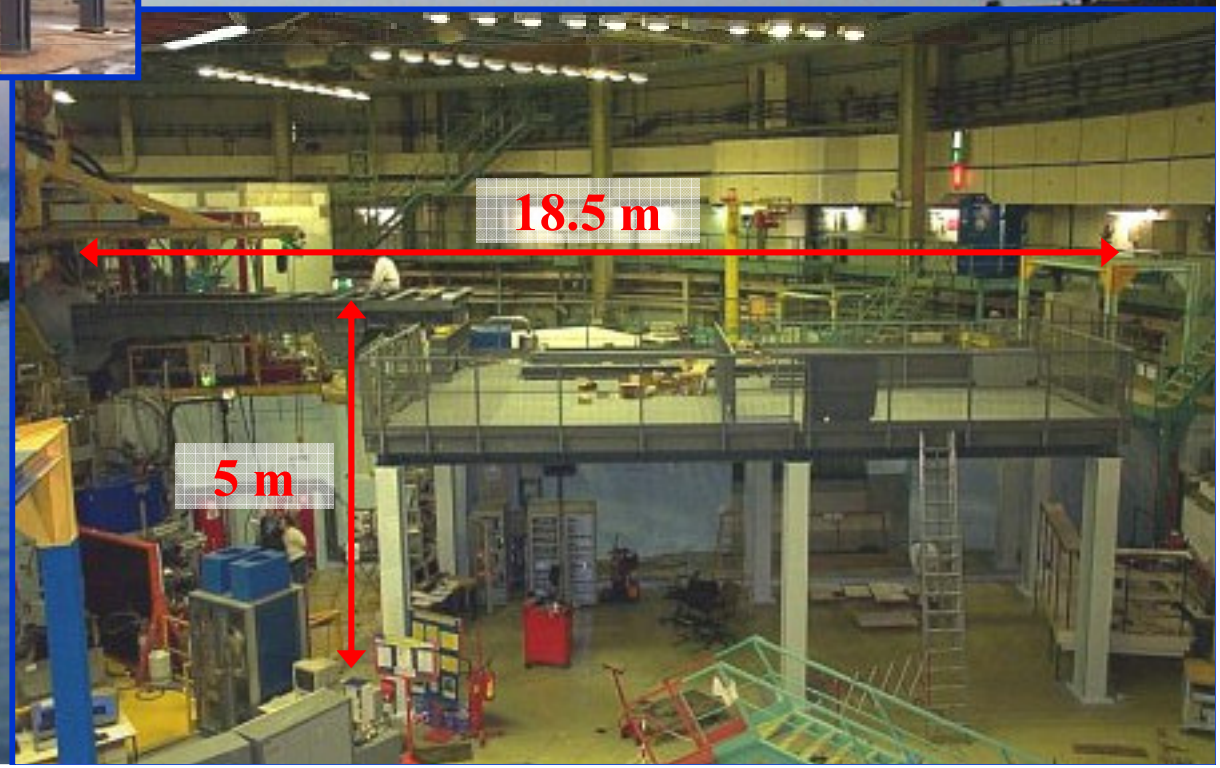
Gestione generale **Francesco SACCHETTI**

Responsabile tecnico / gestione del personale **Caterina PETRILLO** (2000-2003)
Eleonora GUARINI (2004-2006)

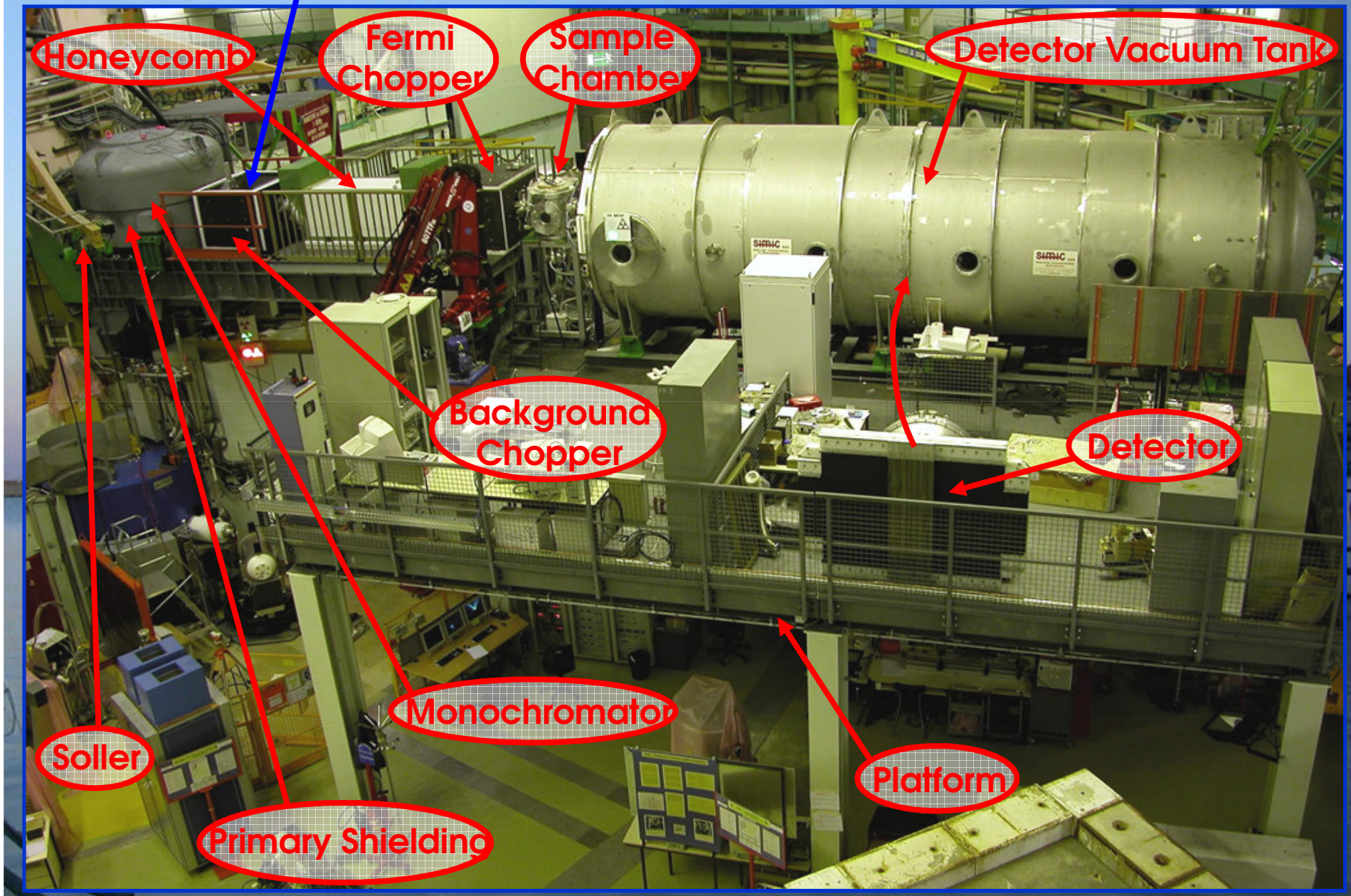
BRISP

Dal "**dinosauro**" …
(piattaforma per lo strumento – Italia, fine 2001)

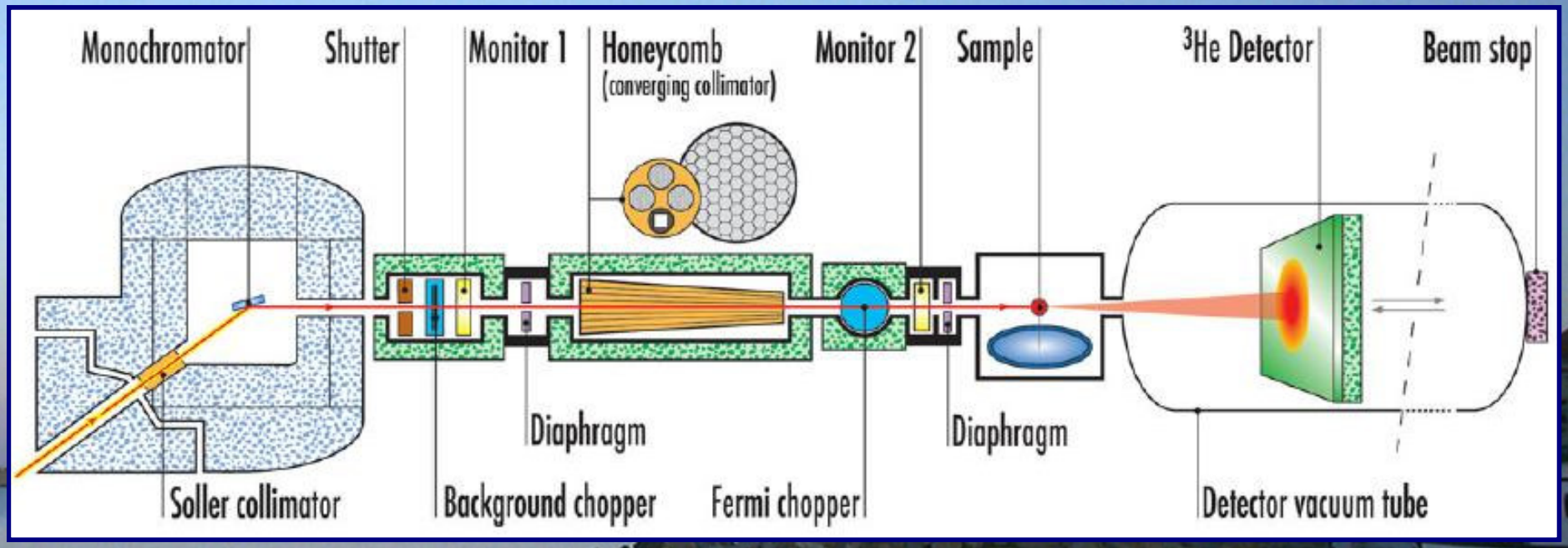
… alle prime installazioni nella hall del reattore di ILL (Grenoble, 2002)



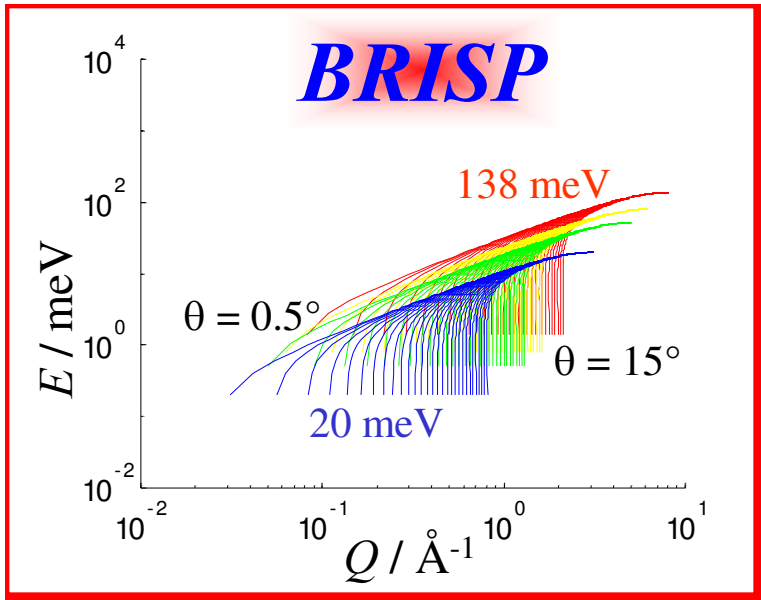
BRISP - fine 2004



BRISP instrumental & human hardware

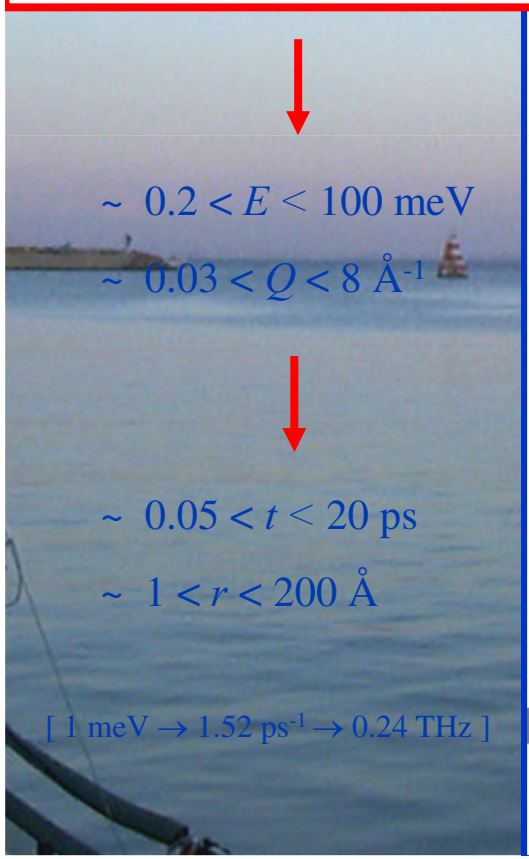


BRISP



Crystal	d (Å)	E_0 (meV)	λ_0 (Å)	v_0 (m s^{-1})
PG(002)	3.355	20.1	2.018	1960
Cu(111)	2.087	51.9	1.255	3150
PG(004)	1.677	80.3	1.009	3920
Cu(200)*	1.807	69.2	1.087	3640
Cu(220)*	1.278	138.3	0.769	5140

**Future options*



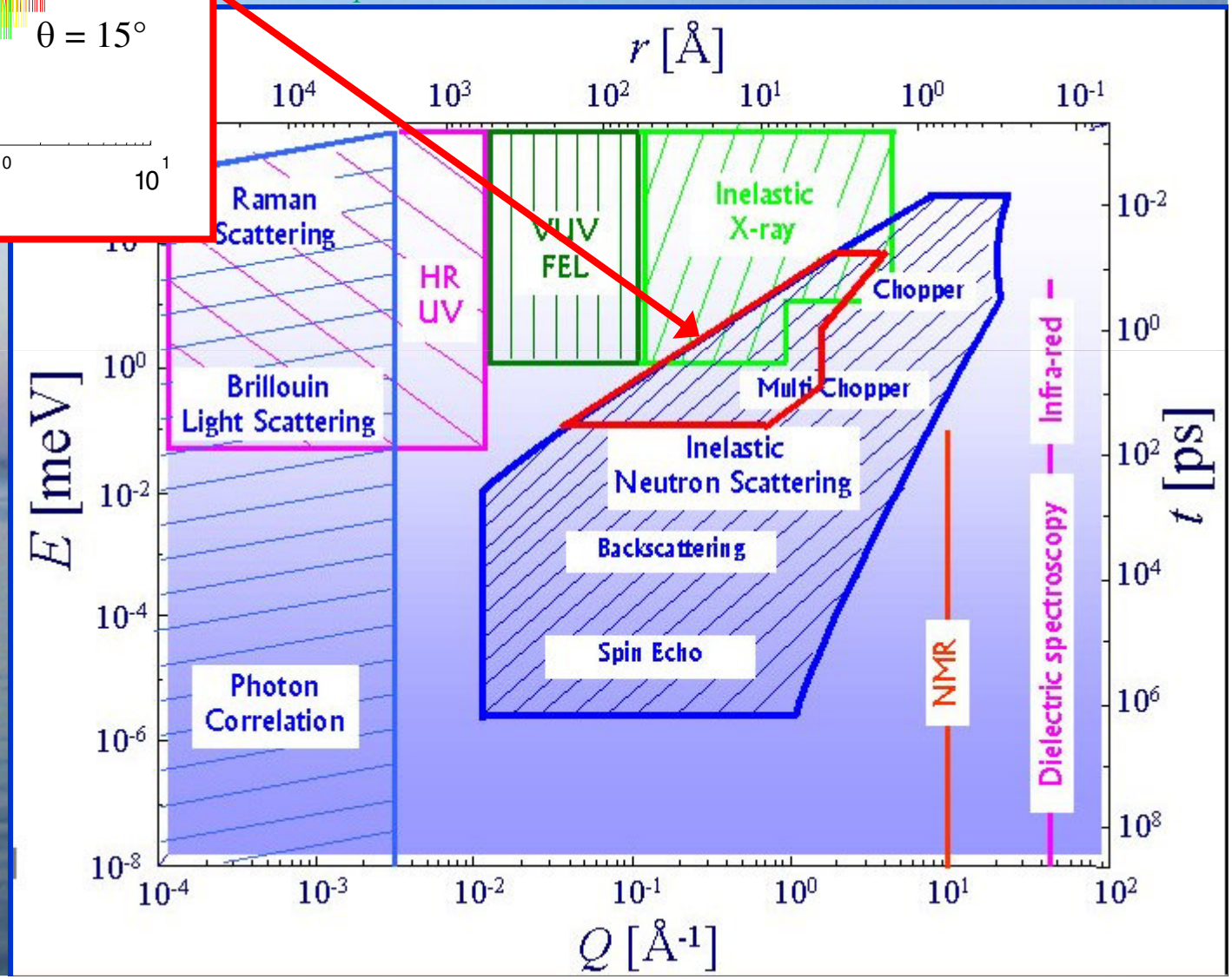
~ $0.2 < E < 100$ meV

~ $0.03 < Q < 8$ Å^{-1}

~ $0.05 < t < 20$ ps

~ $1 < r < 200$ Å

[1 meV → 1.52 ps^{-1} → 0.24 THz]

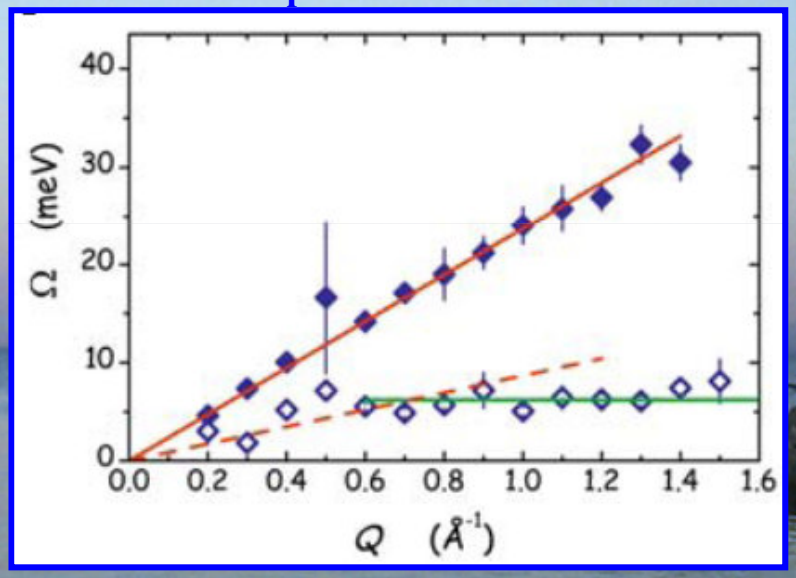


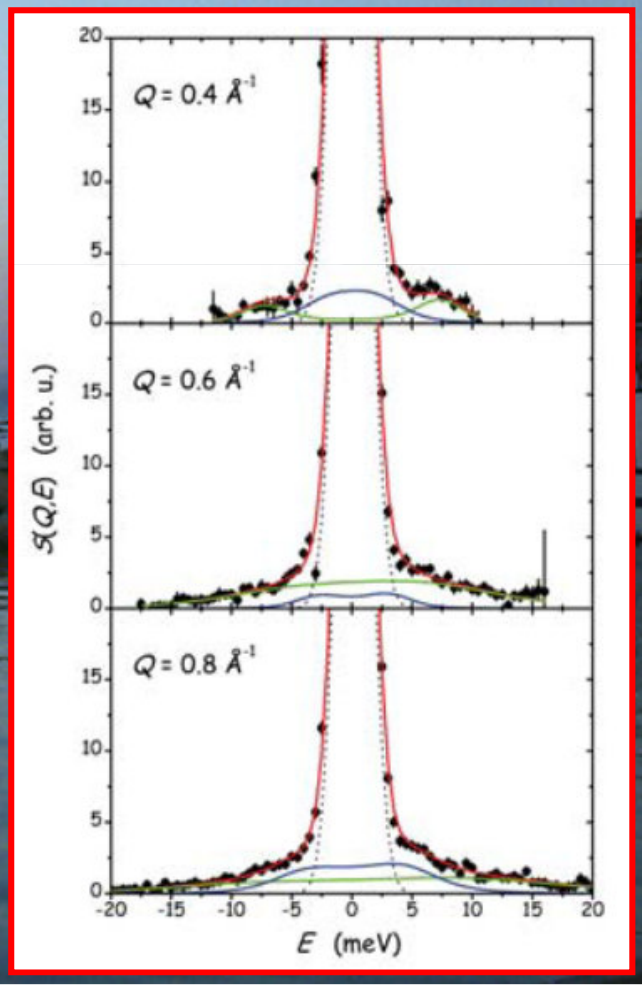
Un dato da BRISP…

Dinamica a piccoli *Q* dell'acqua di idratazione della proteina R-Nase

Misura resa possibile solo da BRISP poiché permette di raggiungere piccoli vettori d'onda anche con un'energia incidente relativamente elevata, come necessario nel caso dell'acqua di bulk in cui la velocità del suono è dell'ordine di 3000 m/s.

Curva di dispersione dei modi collettivi





Nonostante l'interazione con la superficie della biomolecola, la dinamica ad alta frequenza dell'acqua di idratazione risulta praticamente identica a quella dell'acqua di bulk.

In collaborazione con l'Università di Perugia **(F. Sacchetti et al.)**

Pubblicazioni nel quinquennio 2005-2009

21 su riviste ISI e 2 Scientific Highlights negli Annual Report dell'ILL, tra cui:

- M. Celli, U. Bafile, G. J. Cuello, F. Formisano, E. Guarini, R. Magli, M. Neumann, and M. Zoppi
  "*Microscopic structure factor of liquid hydrogen by neutron-diffraction measurements*",
  Phys. Rev. B 71, 014205 (2005).
- E. Guarini, U. Bafile, F. Barocchi, F. Demmel, F. Formisano, M. Sampoli, G. Venturi
  "*Collective excitations in liquid CD_4: neutron scattering and molecular dynamics simulations*"
  Europhys. Lett. 72, 969 (2005).
- U. Bafile, E. Guarini, F. Barocchi
  " *Collective acoustic modes as renormalized damped oscillators: unified description of neutron and x-ray scattering data from classical fluids*"
  Phys. Rev. E 73, 06123 (2006).
- L. E. Bove, F. Formisano, E. Guarini, A. Ivanov, C. Petrillo, and F. Sacchetti
  "*Evidence for the coexistence of two density fluctuation modes in molten $Li_{30}Bi_{70}$ as probed by neutron scattering*"
  Europhys. Lett. 79, 16002 (2007).
- E. Guarini, M. Sampoli, G. Venturi, U. Bafile, and F. Barocchi
  "*Inelastic neutron scattering and molecular dynamics determination of the interaction potential in liquid CD_4*"
  Phys. Rev. Lett. 99, 167801 (2007).
- E. Guarini, M. Sampoli, U. Bafile, F. Formisano, M. Jiménez-Ruiz, A. Orecchini, G. Venturi, and F. Barocchi
  "*Picosecond dynamics of gas-phase dimers in liquid carbon dioxide*"
  Chem. Phys. Lett. 464, 177 (2008).
- M. Sampoli, U. Bafile, E. Guarini, F. Barocchi
  "*Collective dynamics and molecular interactions in liquid CO_2 by inelastic neutron scattering and computer simulations*"
  Phys. Rev. B 79, 214203 (2009).
- G. Venturi, F. Formisano, G. J. Cuello, M. Johnson, E. Pellegrini, U. Bafile, and E. Guarini
  "*Structure of liquid n-Hexane*"
  J. Chem. Phys. 131, 034508 (2009).
- U. Bafile, E. Guarini, M. Sampoli, and F. Barocchi
  "*Characteristic times in the nanometer-picosecond translational collective dynamics of molecular liquids*"
  Phys. Rev. E, Rapid Communication 80, 040201 (R) (2009)

Attività in corso

Dinamica ionica dei metalli divalenti liquidi

In collaborazione con il CNR **(F. Formisano) e con l'Univ. Perugia (F. Sacchetti et al.)**

il caso del Cadmio *Recenti dati INS per questo metallo sono in fase di analisi per successivi confronti con calcoli di simulazione e estrazione delle proprietà dinamiche salienti*

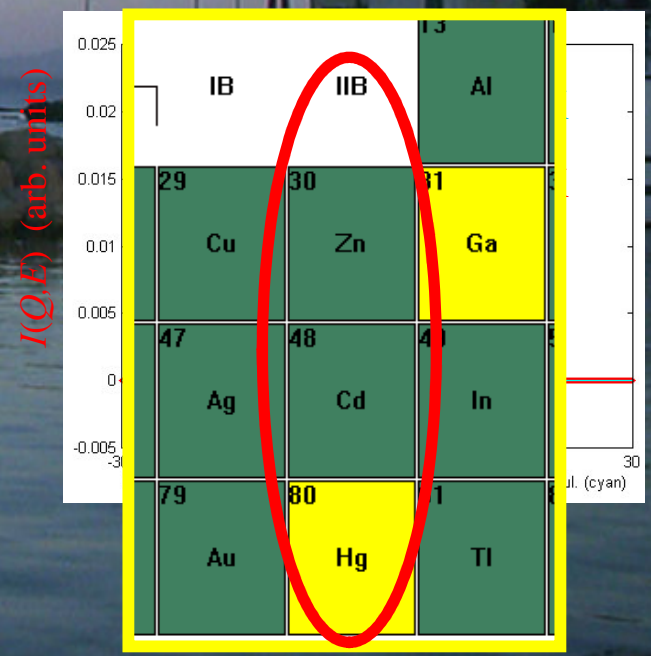
il caso dello Zinco *Misure NBS ultimate molto recentemente su BRISP*

Obiettivi

Effetti del comportamento non-relativistico degli elettroni esterni sulla dinamica ionica (differenze dal già studiato Hg?)

Determinazione di un potenziale efficace che descriva adeguatamente la parte repulsiva dell'interazione ione-ione tenendo conto dello screening elettronico

Confronto del comportamento dinamico di liquidi molecolari isolanti e metalli liquidi: esistono *proprietà comuni a qualsiasi tipo di liquido?*



Dinamica di singola molecola in CD_4 e CO_2

In collaborazione con il CNR **(U. Bafile)**

Determinazione dei parametri della funzione di memoria che descrive la dinamica traslazionale di particella singola

Effetti "rotazionali" nella dinamica *self* e loro evoluzione con *Q*

In un prossimo futuro…

- **Aspetti generali nella dinamica dei liquidi**

  Realizzazione ed analisi di simulazioni MD di alta precisione per Ar liquido in vari stati termodinamici

- **Dinamica del D_2S liquido tramite INS** *in collaborazione con l'Univ. Perugia* **(F. Sacchetti)**

  Analogie e differenze rispetto al caso dell'acqua: assenza di legame idrogeno, ma simile struttura molecolare …

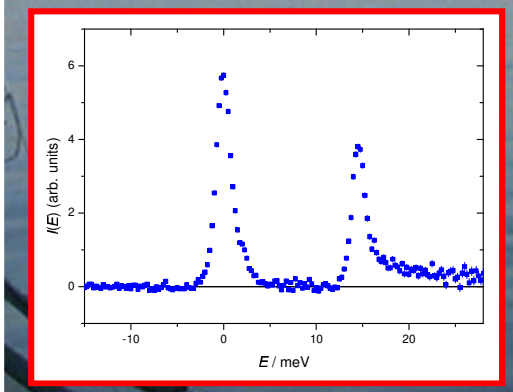
- **Nuove linee di ricerca al dipartimento**

  in collaborazione con il CNR **(L. Ulivi, M. Celli, D. Colognesi et al.)**

nell'ambito di

Hydrogen and Hydrogen storage Physics & Methods

*comprendenti ricerche sia di carattere **fondamentale** che **applicativo***



Fisica dell'idrogeno

Struttura e dinamica di idrogeni e miscele HD
Dinamica di singola molecola (p-H_2 liquido)
Dinamica dell'idrogeno in clatrati idrati

Materiali funzionali

Clatrati
Materiali nanoporosi

tramite spettroscopia neutronica (*BRISP ed altro…*) e Raman

Panta Rei
παντα ρει