

Dinamica e struttura dell'acqua liquida ad alta pressione mediante spettroscopia transiente

Candidato: **Giacomo Londi**

L'acqua è un sistema molecolare molto più complesso di un liquido semplice. Le proprietà anomale dell'acqua che si riscontrano in natura sono il risultato della presenza dei legami a idrogeno. A causa di questi particolari legami, nell'acqua è favorito un riarrangiamento tetraedrico delle molecole d'acqua, che porta alla formazione di un reticolo 3D. In precedenti studi, soprattutto di diffrazione di neutroni, sono state identificate due forme di acqua liquida, in un intervallo di P-T specifico: una forma low-density (LDW) che a pochi kbar si trasforma nella forma high-density (HDW).

In questo lavoro ci proponiamo di capire meglio questa trasformazione sia da un punto di vista dinamico sia strutturale, presentando per la prima volta, l'accoppiamento di due tecniche per lo studio dell'acqua liquida: abbiamo usato la tecnica per la generazione di alte pressioni, come la cella ad incudine di diamante (DAC), in combinazione con la spettroscopia transiente IR pump-probe, tramite l'impiego di impulsi ultra-veloci dell'ordine dei fs. Il campione è una miscela al 3,5% m/m di D₂O in H₂O e come probe del sistema abbiamo scelto la vibrazione OD stretching, un buon modo isolato risonante a 2500 cm⁻¹. È stato possibile ottenere importanti informazioni sulla dinamica vibrazionale ed orientazionale attraverso, rispettivamente, la misura del tempo di vita vibrazionale (τ_v) dello stretching OD ed il tempo di decadimento dell'anisotropia rotazionale (τ_R). I dati ottenuti sono stati completati con misurazioni FTIR della larghezza di riga (FWHM) dello stretching OD. Parallelamente al nostro lavoro, sono stati compiuti studi computazionali con simulazioni di dinamica classica molecolare, per correlare l'evoluzione strutturale e la dinamica del sistema in funzione della densità.

Dall'analisi dei dati raccolti, si conferma che l'acqua liquida è costituita da due strutture liquide, LDW ed HDW coesistenti, entrambe caratterizzate da una coordinazione tetraedrica, ma si conclude che HDW ha una diversa configurazione delle molecole più vicine, essendo caratterizzato dalla localizzazione nei siti interstiziali delle molecole di seconda shell. La pressione regola con continuità questo inserimento, che si ripercuote in un'accelerazione del processo di rottura e formazione dei legami a idrogeno senza alterare la coordinazione tetraedrica. A temperatura ambiente, questo processo è completo attorno a 1070 kg/m³ (0.2 GPa) e nessuna ulteriore accelerazione del moto orientazionale è osservata sopra questo valore: si ottiene così solo HDW.