



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

**UNIVERSITÀ DEGLI
STUDI DI FIRENZE**

SCUOLA DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E
NATURALI

Corso di Laurea Triennale in Chimica

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

**High-Pressure dynamics and structure of liquid water by
transient spectroscopy**

Candidato: **Giacomo Londi**

Relatore: **Roberto Bini**

Correlatore: **Dott. Margherita Citroni**

Anno Accademico 2011/2012



A Niccolò

Indice

Introduzione	4
1 Tecniche sperimentali	
1.1 La cella ad incudine di diamante (DAC)	13
1.2 Il caricamento del campione	19
1.3 La fluorescenza del rubino	19
1.4 Lo spettrometro FTIR	22
1.5 Lo spettrometro Transient Infrared (TRIR)	23
2 L'acqua liquida	
2.1 Struttura	28
2.2 Proprietà spettroscopiche	35
3 Risultati sperimentali	45
4 Discussione	55
5 Conclusioni	61
Bibliografia	67

Introduzione

La pressione ed i suoi effetti sulla struttura e sulle proprietà di molecole e materiali hanno giocato un ruolo primario nello sviluppo della chimica e nella realizzazione di importanti processi chimici. Per esempio, nella prima metà del XX secolo, l'alta pressione era impiegata soprattutto nell'industria chimica: Fritz Haber la utilizzò nella sintesi dell'ammoniaca, partendo da idrogeno ed azoto molecolare, alla pressione di 200 atm (≈ 0.02 Gigapascal, GPa), che era la pressione massima raggiungibile negli stabilimenti industriali per la produzione di ammoniaca. Carl Bosch e Friedrich Bergius, in seguito, migliorarono il metodo. Esperimenti ad alta pressione iniziarono già ad essere compiuti nei primi dell'800. Questi studi riguardavano principalmente la determinazione dell'effetto della pressione su una vasta varietà di proprietà fisiche dei materiali, come la compressibilità dei solidi, liquidi e soluzioni, la viscosità, i punti di fusione e le temperature di transizioni polimorfiche, ma anche gli studi inerenti a reazioni chimiche. Agli inizi del '900, dopo l'enunciato di Le Chatelier sull'effetto della pressione sugli equilibri chimici e la sua formalizzazione in termini termodinamici, sono state studiate molte reazioni organiche ad una pressione relativamente alta (≈ 0.15 GPa). In questo modo è stato possibile capire l'importanza dell'effetto della pressione sulla velocità di reazione e, soprattutto, è stata chiarita la complessità della chimica ad alte pressioni, che comporta, da un lato, la deformazione indotta nella struttura molecolare dei reagenti e, dall'altro, il riarrangiamento dell'intorno chimico [1].

L'equilibrio ed il comportamento cinetico di reazioni chimiche sono governati dal potenziale chimico, dalla temperatura e dalla pressione. Fino alla metà del secolo scorso, difficoltà tecnologiche hanno ritardato la disponibilità di dispositivi sperimentali necessari per ottenere un'elevata compressione. Tuttavia, i successivi progressi tecnologici hanno reso possibile oggi il raggiungimento in laboratorio di pressioni dell'ordine di centinaia di GPa, con un accurato controllo delle altre variabili termodinamiche. Gli studi ad alta pressione permettono la conoscenza del comportamento dei materiali in condizioni estreme di temperatura e pressione, fondamentale per la comprensione di processi chimici e fisici che avvengono all'interno della Terra, dove vengono raggiunte pressioni di 350 GPa [1]. Inoltre, siccome a pressioni superiori ad 1 GPa la maggior parte dei materiali è allo stato cristallino, l'applicazione dell'alta pressione a sistemi molecolari permette una variazione consistente delle distanze intermolecolari, dell'orientazione e delle conformazioni (potenziali coordinate di reazione). In questo modo, esperimenti ad alta pressione offrono la possibilità di studiare meccanismi di reazioni chimiche in materiali elementari, in un intorno chimico semplificato [2].

Variando la temperatura, l'energia interna del sistema cambierà: l'eccesso di energia verrà ridistribuito fra i gradi di libertà vibrazionali interni e fra i moti traslazionali e rotazionali (rispettivamente, fononi acustici e librazionali in sistemi cristallini). In più, avverrà una riorganizzazione conformazionale se il sistema è composto da molecole complesse o flessibili [3]. Anche la pressione è un parametro termodinamico di primaria importanza per equilibri e cinetiche chimiche. L'effetto

dell'aumento di pressione (molto più efficace dell'abbassamento di temperatura) è la riduzione del volume e, quindi, delle distanze interatomiche ed intermolecolari. La pressione, dunque, rappresenta un potente mezzo per esplorare e chiarire le altrimenti inaccessibili zone delle superfici di energia potenziale in cui il comportamento della materia diventa altamente non convenzionale [2].

Il punto chiave per studiare il problema degli effetti dell'alta pressione è l'apprezzamento di variazioni indotte nella struttura elettronica del materiale. Misurando la costante dielettrica, si nota che l'alta pressione induce una qualche sorta di cambiamento nella densità di carica delle molecole reagenti. La pressione può essere vista perciò come un processo di attivazione: nuove vie reattive si possono aprire, altre chiudere, altre diventare più efficaci. Il fatto che le proprietà elettroniche siano modificate dall'aumento di pressione, si vede chiaramente negli spettri di assorbimento elettronico, nei quali è presente uno spostamento del picco di assorbimento (red-shift), dovuto all'effetto della pressione sulle energie degli orbitali HOMO-LUMO, ed un allargamento delle bande con il crescere della pressione. Questo comportamento può essere direttamente correlato con l'aumento delle interazioni intermolecolari con la pressione, dato anche che i materiali sono comunemente in forma condensata (liquidi o solidi). Risultano così importanti le interazioni intermolecolari, di particolare rilievo nei solidi molecolari che sono altamente comprimibili. Inoltre, nei solidi molecolari l'arrangiamento spaziale delle molecole impone vincoli geometrici che possono giocare un ruolo fondamentale nel determinare il cammino di reazione. La pressione non può più

essere considerata così solo un potente strumento regolatore per l'equilibrio chimico e per le cinetiche chimiche, ma anche un metodo per creare nuovi cammini di reazione [1]. Negli ultimi venti anni lo studio delle proprietà di cristalli molecolari sotto condizioni estreme di pressione e temperatura ha compiuto importanti progressi, grazie all'uso di diverse tecniche spettroscopiche, tra le quali la spettroscopia IR e Raman. Queste tecniche, combinate con celle ad incudine di diamante, hanno permesso l'analisi *in situ* dei processi indotti dall'aumento di pressione fino a 400 GPa su campioni di dimensioni micrometriche [2].

Il lavoro qui presentato si incentra sullo studio dell'acqua liquida. L'acqua è il composto chiave per la nostra esistenza ed è coinvolta in quasi tutti i processi chimici, biologici e geologici. Sebbene l'acqua sia la sostanza molecolare più comune, essa è anche la più insolita con molte proprietà anomale come l'aumento di densità dopo il punto di fusione, la diminuzione della viscosità sotto pressione, un massimo di densità a 4° C, alta tensione superficiale ed altre ancora. È assodato che queste proprietà anomale siano correlate alla presenza ed alla natura del legame a idrogeno presente nell'acqua, ma la domanda fondamentale cui ci si propone di rispondere è: qual è la struttura e la dinamica del reticolo di legami a idrogeno nell'acqua che dà origine a tutte queste singole proprietà? [4]

Un legame a idrogeno è un'interazione elettrostatica, con carattere covalente, attrattiva di un atomo di idrogeno in una molecola ed un atomo elettronegativo, come l'azoto, l'ossigeno ed il fluoro, di un'altra molecola. In più, l'atomo di idrogeno è attratto da un altro atomo elettronegativo. Il legame a idrogeno è

più forte di un'interazione van der Waals, ma più debole di un legame covalente o ionico. La lunghezza del legame a idrogeno dipende dalla forza di legame, dalla temperatura e dalla pressione; la forza del legame idrogeno dipende dalla temperatura, dalla pressione, dall'angolo di legame e dall'intorno chimico [5]. Per quanto riguarda il legame a idrogeno nell'acqua, ogni molecola d'acqua è legata a idrogeno con altre quattro molecole; infatti, il legame a idrogeno favorisce un arrangiamento tetraedrico delle molecole d'acqua più vicine alla molecola centrale: si forma un reticolo tridimensionale casuale di legami a idrogeno, caratterizzato da una struttura relativamente aperta [6]. L'auto-associazione molecolare attraverso i legami a idrogeno è probabilmente la più importante caratteristica e l'origine della maggior parte delle anomale proprietà dell'acqua.

Per spiegare le anomalie del comportamento termodinamico dell'acqua, nel corso di questi ultimi dieci anni sono stati effettuati numerosi studi, sia da un punto di vista teorico, con simulazioni di dinamica classica molecolare (MD), che sperimentale, con varie tecniche spettroscopiche. Particolarmente informativi sono stati gli studi ad alta pressione di diffrazione di neutroni. Su scala molecolare, la struttura particolare dell'acqua varia dinamicamente poiché i legami a idrogeno sono continuamente distrutti e riformati a causa dei moti rotazionali delle singole molecole [7]. Questa evoluzione dinamica è ulteriormente complicata dalla possibilità per le molecole di arrangiarsi in due strutture locali differenti, con diversa densità e proprietà microscopiche, note in letteratura come *low-density water* (LDW) e *high-density water* (HDW), ma la cui natura e l'intervallo di pressione e temperatura in cui esistono sono ancora

per lo più ignote. Fra gli approcci teorici sviluppati per fornire modelli strutturali capaci di spiegare le proprietà statiche e dinamiche dell'acqua, i più accreditati sono quelli conosciuti come *second critical point* [8], *free-singularity scenario* [9], *free critical point scenario* [10] i quali suggeriscono che queste due forme d'acqua possono esistere nel regime sotto-raffreddato. In più, queste due forme sono molto simili alle due forme di ghiaccio amorfo: una low-density (LDA) ed una high-density (HDA) [11, 12], che esistono al di sotto della temperatura di transizione vetrosa. Sembra che la struttura HDW sia notevolmente simile a quella HDA e ne sia il precursore, mentre piccole, ma qualitativamente importanti, differenze sono osservate fra LDW e LDA. Le due forme differenti sono state rivelate in un intervallo di stabilità termodinamica della fase liquida da studi di diffrazione di neutroni in funzione della pressione [6, 13]. Una simulazione di dinamica classica molecolare ha ipotizzato il diagramma dell'acqua liquida nella regione di stabilità termodinamica. Si nota che nell'intervallo di temperatura di stabilità della fase liquida, non c'è una transizione di fase vera e propria nel senso termodinamico fra queste due forme d'acqua, poiché esse si trasformano continuamente l'una nell'altra e, una variazione di temperatura o pressione, attraverso la modulazione delle interazioni del legame idrogeno, sposta l'equilibrio da una forma all'altra [14]. Un più recente studio, sempre con diffrazione di neutroni ma a diverse condizioni termodinamiche, ha evidenziato le differenze strutturali delle due forme d'acqua in termini di prima e seconda shell di coordinazione: fondamentalmente, la prima shell non è influenzata dalla pressione e conserva la sua coordinazione

tetraedrica per entrambe le forme, ma all'aumentare della pressione la seconda shell in HDW sembra che collassi sulla prima, con le molecole della seconda shell che vanno ad occupare i siti interstiziali, ma mantenendo intatti i legami a idrogeno fra prima e seconda shell [13]. Quindi, la pressione è un metodo efficace per variare le quantità relative delle due specie, e l'esistenza delle due strutture è un fenomeno dinamico, poiché esse reciprocamente inter-convertono con innumerevoli configurazioni intermedie. La coesistenza di queste due forme, però, non dovrebbe essere interpretata come un equilibrio fra due fasi. Ulteriori studi, come scattering anelastico di raggi-X [15, 16], Brillouin scattering [17] e studi Raman del modo OH [18], sono stati compiuti per identificare le caratteristiche delle due strutture e localizzare la trasformazione ma senza successo.

Proprio su questa trasformazione fra le due forme di acqua liquida, la comunità scientifica è in disaccordo; il dibattito è incentrato sulla natura di questa transizione e se si possono chiamare “fasi” le due forme d'acqua. Una transizione di fase è la trasformazione di un sistema termodinamico da una fase della materia ad un'altra. Una fase è una regione di un sistema termodinamico in cui tutte le proprietà fisiche di un mezzo sono essenzialmente uniformi. Durante la transizione, alcune proprietà cambiano, spesso in modo discontinuo, come risultato di qualche condizione esterna, come la pressione o la temperatura. Sperimentalmente, è evidente che vi siano queste due forme di acqua, che non mostrano discontinuità nelle proprietà fisiche, ma non si può concludere che l'acqua liquida sia composta da una miscela di due liquidi (il cosiddetto “modello a due stati” [6]). Si vede solo che all'aumentare della pressione a temperatura

costante, si ha un aumento della densità e le due forme d'acqua liquida sono strutturalmente diverse. La questione è ancora aperta ed altri studi futuri serviranno per chiarire questo aspetto.

In questo lavoro di tesi, abbiamo combinato per la prima volta i mezzi impiegati per la generazione di alte pressioni, la cella ad incudine di diamante (DAC), con la spettroscopia mid-IR pump-probe con impulsi laser ultra-veloci. Tale tecnica è stata usata per fornire informazioni dettagliate sul rilassamento orientazionale delle molecole d'acqua [19] e sulla dinamica ultra-veloce del reticolo di legami a idrogeno. È stata studiata sia la dinamica vibrazionale sia quella orientazionale di una miscela al 3.5% m/m di D₂O in H₂O, misurandola costante di tempo del decadimento anisotropo (τ_R) ed il tempo di vita vibrazionale T_1 (τ_v) della vibrazione OD stretching in funzione della pressione e della temperatura fino al punto di fusione. Questi dati sono stati completati con misurazioni FTIR della larghezza di riga (FWHM) della banda OD stretching, a diverse temperature ed in funzione della pressione, per correlarla ai parametri dinamici. È stato così identificato il campo di esistenza della struttura HDW.

La tesi è organizzata nel seguente modo. Nel Capitolo 1 saranno descritti i metodi sperimentali che abbiamo utilizzato, come la cella ad incudine di diamante, lo spettrometro FTIR e TRIR, al quale verrà prestata maggiore attenzione. Il Capitolo 2 sarà dedicato interamente alle proprietà dell'acqua liquida, sia chimico-fisiche che spettroscopiche, dando rilievo alle due forme LDW-HDW, alla dinamica vibrazionale e rotazionale. I dati sperimentali, con i relativi spettri, saranno riportati nel Capitolo 3, mentre il Capitolo 4 conterrà l'interpretazione di tali dati.

Infine, nel Capitolo 5, saranno trattate le conclusioni e le prospettive future.

Capitolo 1

1 Tecniche sperimentali

1.1 La cella ad incudine di diamante (DAC)

L'unico strumento esistente per studiare le trasformazioni chimiche che avvengono in condizioni di pressioni, superiore a 1 GPa, monitorando *in situ* i processi che avvengono, è la cella ad incudine di diamante (DAC). Questo strumento permette di operare in un largo intervallo di pressione (1-300 GPa) e temperatura (4-4000 K), nonostante la maggiore limitazione sia rappresentata dalle dimensioni del campione di 10-300 μm .



Figura 1.1: La cella ad incudine di diamante

Il campione è posto fra le facce più piccole (*culet*) di due incudini di diamante, tagliati con la forma del brillante, ed il

contenimento laterale è assicurato da un *gasket* metallico. La pressione viene esercitata sul campione applicando meccanicamente una forza, perpendicolarmente alla faccia più grande di uno dei due diamanti.

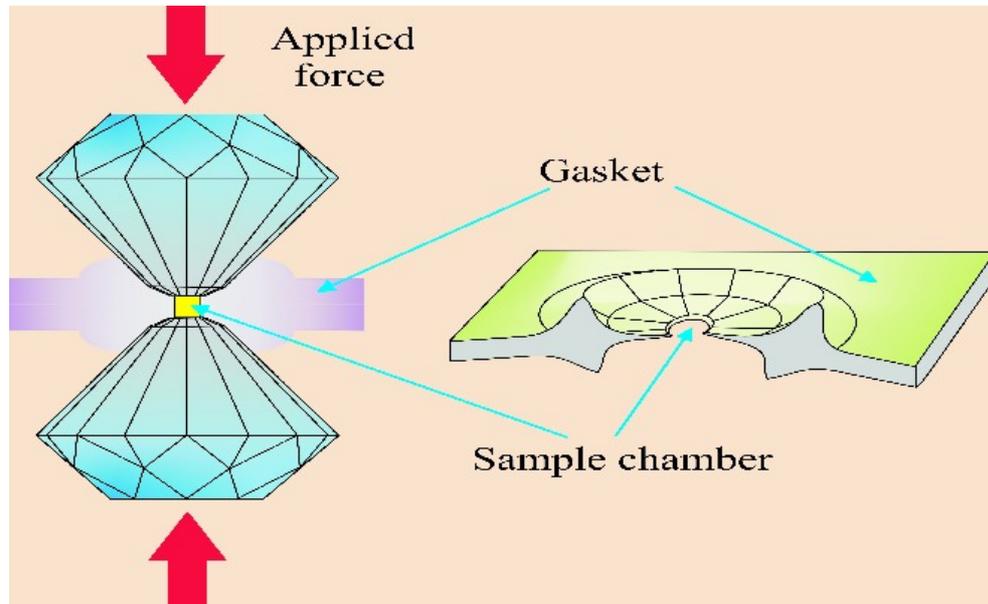


Figura 1.2: Schema del funzionamento della DAC [2]

Poiché la pressione è esercitata indirettamente sul campione, il valore della pressione dipenderà principalmente dal rapporto tra la superficie su cui viene applicata la forza e quella del culet dei diamanti, ma anche dal materiale di cui è composto il gasket. Le dimensioni del diamante, tagliato a 16 facce, dipendono dalla DAC impiegata e dalla pressione desiderata: il diametro della faccia più grande del diamante varia da 2 a 4.5 mm, mentre quello del culet da 50 a 700 μm . Quindi, più alto è il rapporto fra le due superfici, più grande è la magnificazione della forza applicata e della pressione applicata al campione. In genere, un diamante è fissato su un piattino di supporto, mentre l'altro è

montato su un altro piattino, spinto dalla forza esterna. Se la pressione cui è sottoposto il piattino di supporto è maggiore della deformazione plastica, i diamanti si danneggiano o si rompono. Un perfetto montaggio ed allineamento delle due semicelle circolari (inferiore e superiore) permette di ottenere elevate pressioni senza la rottura delle incudini. Quindi sono richiesti materiali con un'elevata deformazione plastica, come il diamante [2].

Nella cella impiegata nel nostro esperimento per applicare la forza sulla faccia del diamante, si gonfia una membrana metallica con un gas a bassa pressione, l'elio, che permette di eseguire esperimenti a $T > 4 \text{ K}$. La membrana viene inserita tra la semicella superiore ed un cilindro di acciaio dotato di filettatura, che conterrà le due semicelle. La dilatazione della membrana preme un diamante contro l'altro, chiudendo di fatto la cella. La pressione dell'He all'interno della membrana è regolata attraverso un sottile capillare in acciaio inossidabile connesso alla bombola di gas. La DAC pneumatica permette un controllo fine e remoto della pressione, di modo che essa possa essere variata lasciando la cella nel banco ottico di misura, senza alterare la posizione del campione rispetto al fascio usato per la misura. La pressione generata dall'esterno può essere visualizzata con misuratori di pressione, mentre quella all'interno della cella deve essere misurata indirettamente dopo il caricamento del campione (vedi sezione 1.3)

Le proprietà meccaniche (resistenza e durezza), termiche (buon conduttore di calore), elettriche (buon isolante), ottiche (bassa birifrangenza, bassa fotoluminescenza) del diamante lo rendono il miglior materiale per la costruzione di incudini capaci di

produrre alte pressioni. Inoltre, grazie al suo arrangiamento strutturale, atomi di carbonio legati covalentemente in modo tetraedrico, il diamante è la sostanza più dura conosciuta. Il diamante è otticamente trasparente in ampie regioni dello spettro (UV-IR). I diamanti sono classificati secondo la loro purezza (presenza di impurità di azoto o boro) che si riflette nelle loro proprietà ottiche: esistono diamanti di tipo Ia (98%) e di tipo IIa (2%), a seconda della presenza di impurità di azoto atomico. Quelli di tipo Ia presentano una caratteristica banda di assorbimento centrata a circa 1200 cm^{-1} , che non è presente invece nei diamanti di tipo IIa, pressoché senza impurità, che presentano solo l'assorbimento IR fra 1800 e 2200 cm^{-1} [2].

L'impiego del diamante, tuttavia, presenta molti limiti, inevitabili quando sono richieste pressioni superiori a qualche decina di GPa. Dimensioni microscopiche del campione, la disponibilità ed il costo delle pietre sono i principali fattori limitanti; in più, i segnali spettrali del diamante interferiscono con le tecniche di indagine in porzioni non trascurabili dell'IR e dell'UV. Quindi, altri materiali, come lo zaffiro, sono stati studiati per il loro possibile impiego come incudini nella cella ad alte pressioni [2]. Nei nostri esperimenti è stata usata una cella ad incudine di zaffiro (SAC); le incudini di zaffiro hanno superfici di elevata qualità ottica a bassa fluorescenza e ad elevata trasmittanza IR. La scelta dello zaffiro, che non permette di raggiungere i valori di pressione visti prima per il diamante, è dovuta al fatto che non c'è assorbimento nella zona dello stretching OD di nostro interesse, a differenza del diamante.

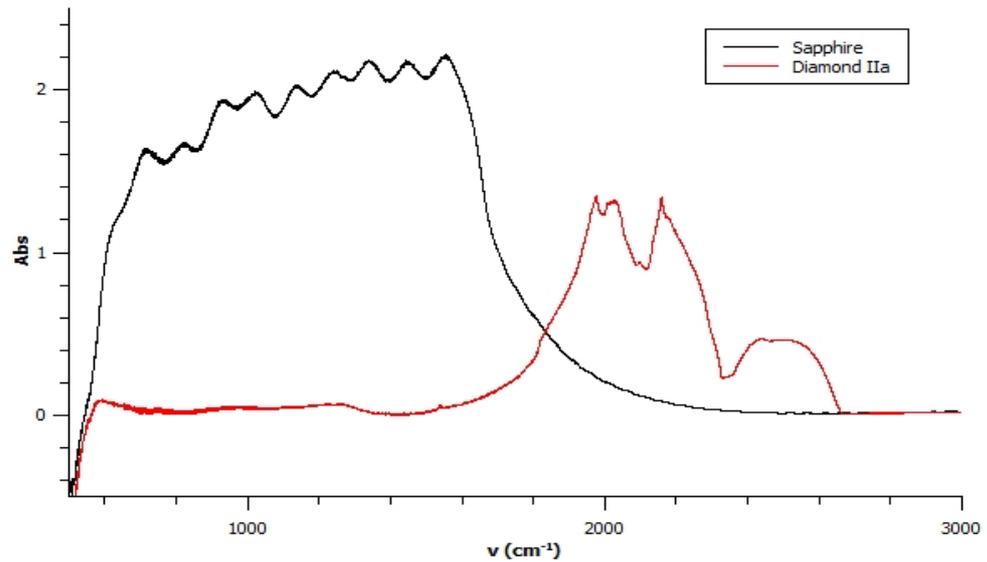


Figura 1.3: Spettro di un diamante di tipo IIa (rosso) a confronto con quello di uno zaffiro (nero). Si nota che a 2500 cm^{-1} non c'è assorbimento da parte dello zaffiro

Per contenere il campione tra i due zaffiri abbiamo utilizzato un gasket, una lamina di metallo in Cu-Be (2%), con spessore iniziale di circa $100\text{-}250\text{ }\mu\text{m}$, la cui forma varia in base alla geometria della cella. Essendo gli zaffiri meno duri rispetto ai diamanti, per cui solitamente si usa acciaio e renio, abbiamo sottoposto il gasket al processo di *pre-indenting* con una DAC per ottenere uno spessore di $\approx 50\text{ }\mu\text{m}$: viene applicata una pressione ai diamanti, precedentemente allineati, con la lamina posta fra le incudini, il cui culet è di 1 mm di diametro. In questo modo, il gasket si deforma plasticamente e simmetricamente da entrambi i lati, lasciando un cratere di 1 mm di diametro, la cui impronta dipende dalla forma dei diamanti.

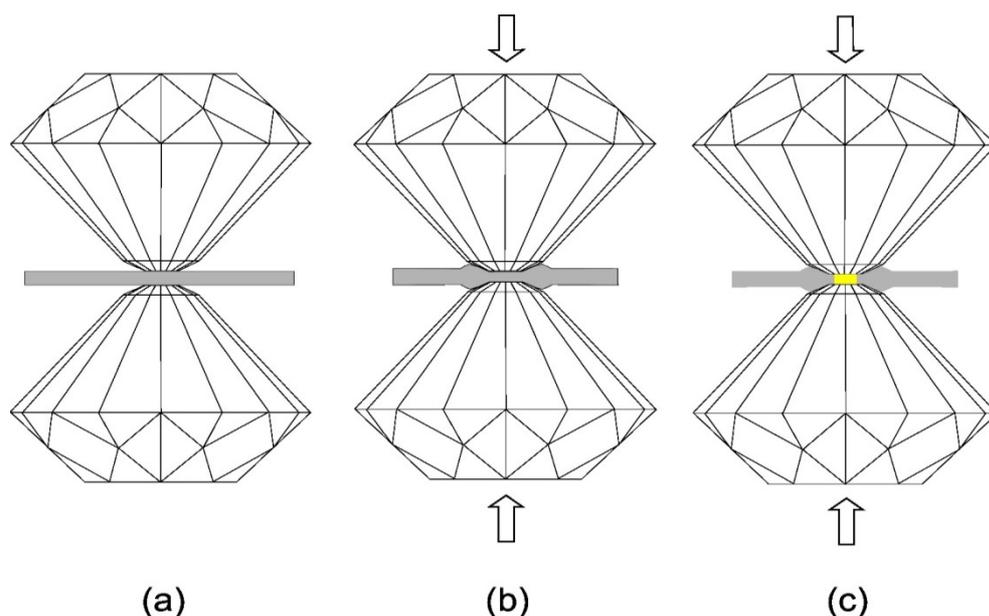


Figura 1.4: La procedura di *indenting* del gasket: la lamina di metallo è posta fra i diamanti (a); è deformata dalle incudini attraverso l'applicazione della pressione ai diamanti (b); la zona del campione (area gialla) è ottenuta forando il gasket al centro [2]

Il gasket è stato cotto in un forno (muffola) per rendere la lega più dura: a 790° C per mezz'ora ed a 320° C per quattro ore. Abbiamo centrato in questo cratere i culet degli zaffiri di una SAC, che hanno diametro di 750 μm . Abbiamo praticato un foro di 500 μm di diametro sul gasket; poi, abbiamo riempito con della polvere d'oro questo foro ed abbiamo pressato il gasket con una DAC, per sinterizzare le particelle d'oro. Abbiamo ricavato così una pasticca d'oro, compatta ed aderente al gasket. Infine, abbiamo forato la pasticca, con precisione micrometrica, tramite elettroerosione per avere un diametro di $\approx 350 \mu\text{m}$. Abbiamo ottenuto così una corona circolare d'oro che separa il gasket in Cu-Be dal campione, poiché l'acqua ad alte pressioni può reagire

col gasket, corrodendolo e formando idrossidi di rame. In aggiunta, per misurare la temperatura del campione, sul gasket è stata saldata una termocoppia, il più vicino possibile al campione.

1.2 Il caricamento del campione

Il campione è una miscela al 3.5% m/m di D₂O in H₂O, corrispondente ad un rapporto molare di circa 7:100 di HOD in H₂O. Su un vetrino, sono stati depositati 199 µL di H₂O e 7 µL di D₂O con una micropipetta tarata. Attraverso ripetute suzioni e deposizioni sul vetrino, la miscela è stata resa omogenea; una piccola quantità della miscela è stata inserita all'interno del gasket forato. Insieme al campione sono stati depositi alcuni cristalli di rubino, necessari per la misurazione della pressione agente sul campione stesso. La cella viene chiusa, prima, posizionando correttamente le incudini di zaffiro (regolazione di quattro viti micrometriche poste sul piattino di acciaio, adagiato su una semisfera di carburo di tungsteno; controllo, con una luce bianca lungo l'asse ottico della cella, della scomparsa di frange di interferenza a meno di $\lambda/2$). La cella, poi, viene inserita in un apposito alloggiamento e chiusa tramite l'applicazione di pochi bar al gas in membrana.

1.3 La fluorescenza del rubino

La pressione esercitata sul campione non può essere dedotta dalla pressione del gas in membrana, poiché le due sono correlate da

una serie di fattori intrinseci della cella. Un metodo per misurare la pressione all'interno della cella è la fluorescenza del rubino[2]. In questo metodo, la pressione è determinata attraverso la lunghezza d'onda di una specifica riga di emissione del rubino. La fluorescenza del rubino viene stimolata dall'assorbimento di righe laser nel visibile, per essere rilevata tramite CCD calibrato mediante righe di emissione di una lampada al neon. Si irraggia il campione con una radiazione a 532.0 nm di un laser a Nd-Yag, con potenza < di 1 mW per evitare di indurre effetti fotochimici nella miscela. Il rubino è un ossido di alluminio (Al_2O_3), drogato con ioni Cr^{3+} ed ha una struttura cristallina simile al corindone. I sensori di rubino usati nella SAC hanno dimensioni tipiche di 1-10 μm . Basandosi sui livelli energetici del Cr^{3+} , ben descritti dalla teoria del campo cristallino, lo spettro di emissione del rubino consiste in due righe di lunghezza d'onda 694.25 nm (R_1) e 692.86 nm (R_2) a 300 K ed a pressione ambiente [20], corrispondenti alle due transizioni ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3) \leftarrow {}^2E(t_{2g}^3)$.

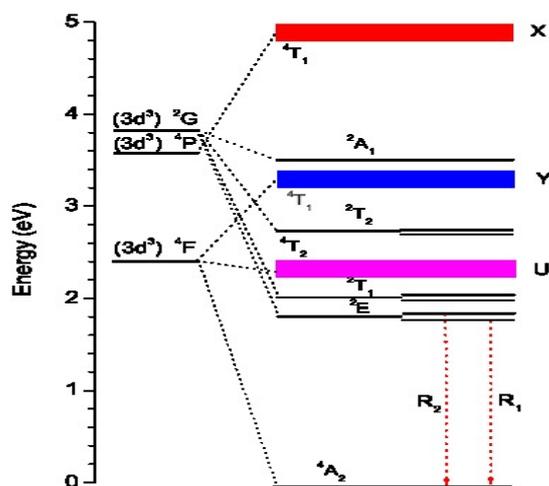


Figura 1.5: Livelli energetici del Cr^{3+} nel rubino [2]

L'energia delle righe R dipende dalla concentrazione di Cr^{3+} , dalla temperatura e dalla pressione. Queste intense righe di fluorescenza subiscono uno spostamento a lunghezze d'onda maggiori in funzione della pressione.

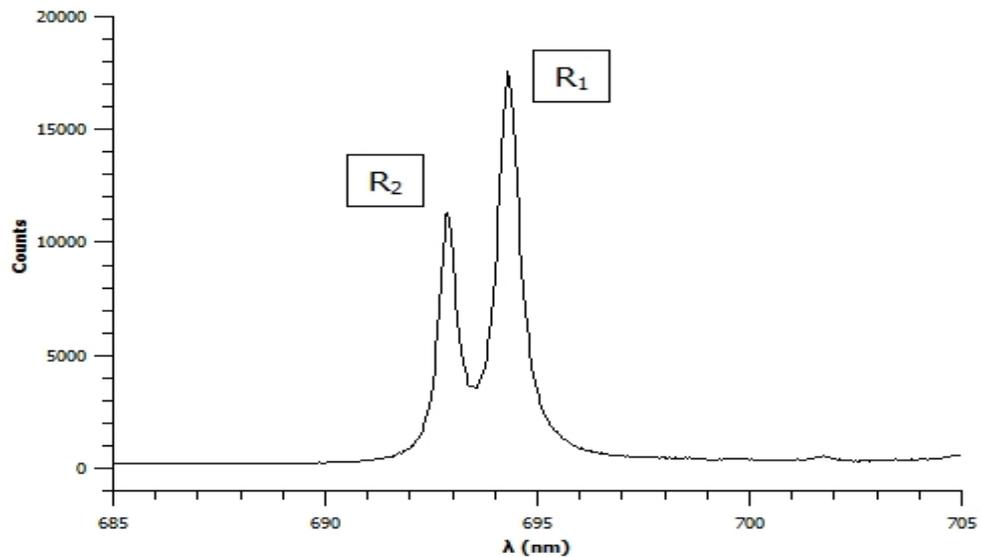


Figura 1.6: Spettro di emissione del rubino

In condizioni quasi idro-statiche, l'equazione di Mao-Bell lega la pressione alla lunghezza d'onda:

$$P(\text{GPa}) = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} + 1 \right)^B - 1 \right]$$

dove P è espresso in GPa, A e B sono dei parametri pari a 1904 e 7.665, rispettivamente, $\Delta\lambda$ è lo spostamento in lunghezza d'onda rispetto alla pressione ambiente, λ_0 è la lunghezza d'onda in nm della riga di fluorescenza R_1 del rubino a pressione e temperatura ambiente [2]. Il rivelatore CCD è collegato ad un computer che misura la lunghezza d'onda della fluorescenza del rubino e, con

l'equazione precedente, calcola la pressione all'interno della cella.

1.4 Lo spettrometro FTIR

Per poter effettuare misure FTIR su campioni contenuti nella cella ad incudine, lo spettrometro Bruker-IFS 120 HR FTIR è stato modificato nella zona campione per permettere la misura su campioni con diametri tipici tra 70 e 200 μm . Per questo motivo è stato realizzato un banco ottico, introdotto per permettere una migliore focalizzazione del raggio sul campione, ed è stato aggiunto un microscopio per permettere di accedere visivamente al campione per misurare la fluorescenza del rubino. Per rendere possibili studi a basse temperature, allo strumento è stato accoppiato un criostato a ciclo chiuso. Le varie configurazioni di sorgenti, beam-splitter e rivelatori sono riportate in tabella:

Sorgenti	Int. (cm^{-1})	Beam splitter	Rivelatori	Int. Di Rivelazione(cm^{-1})
Hg (FIR)	5 – 400	Mylar	Bolometro al Si	10 – 600
Globar (MIR)	100 – 500	Ge / KBr	MCT InSb	500 – 6000 1850 – 1900
W (NIR – vis.)	3000 – 25000	SiCaF ₂	Diodo al Si	9000 – 32000

Tabella 1.1: Caratteristiche dello spettrometro FTIR

Lo strumento ha una risoluzione massima di 10^{-3} cm^{-1} , che però non è necessaria alle alte pressioni, poiché le righe sono generalmente molto più larghe. Con le modifiche apportate, lo strumento permette di studiare i campioni in una regione spettrale che va dai 10 ai 25000 cm^{-1} , in un intervallo di temperatura tra i 10 e i 700 K e di pressioni sino ai 100 GPa.

Nei nostri esperimenti, le temperature di 363.1 e di 298 K sono state ottenute usando un riscaldatore resistivo, mentre la temperatura di 273.7 K con un criostato a ciclo chiuso. Gli spettri FTIR sono stati registrati per ogni temperatura in funzione della pressione, finemente regolata a passo di 0.03 GPa nell'intervallo di stabilità della fase liquida dell'acqua.

1.5 Lo spettrometro Transient Infrared (TRIR)

La tecnica che permette lo studio delle dinamiche di interazione di una molecola col suo intorno chimico è l'assorbimento IR transiente, una spettroscopia non lineare basata sull'analisi delle transizioni tra gli stati vibrazionali delle molecole. Da un punto di vista sperimentale, si investe il campione con due impulsi luminosi (pump-probe), separati da un intervallo di tempo regolabile, che hanno il compito di indurre e studiare la risposta del sistema e la sua evoluzione temporale. Il primo impulso (pump) ha il compito di eccitare la transizione $v = 0 \rightarrow 1$ di un modo vibrazionale, il secondo impulso (probe), in ritardo, sonda il sistema vibrazionalmente eccitato, potendo essere assorbito sia per dare la transizione $v = 0 \rightarrow 1$ che $v = 1 \rightarrow 2$. La descrizione del segnale studiato viene data dalla differenza tra gli assorbimenti del probe registrati in presenza ed in assenza

dell'eccitazione del pump, la quale fornisce lo spettro differenziale.

Quando si compiono esperimenti pump-probe mid-IR, particolare attenzione deve essere prestata agli artefatti che derivano dalla risposta non lineare del solvente e della cella campione. Il fenomeno di *cross phase modulation* (XPM) avviene quando un intenso pump modula l'indice di rifrazione visto dal probe. Quando un impulso ultra-corto si propaga attraverso un mezzo, esso distorce la distribuzione elettronica di atomi e molecole e, di conseguenza, modifica temporaneamente l'indice di rifrazione visto dallo stesso impulso [21]. Questo processo induce una modulazione temporale della fase dell'impulso e genera nuove frequenze. La cross phase modulation, prodotta durante la sovrapposizione temporale del pump e del probe, può avere un'intensità simile o maggiore del segnale, modificando seriamente i profili spettrali e temporali del segnale da misurare. Inoltre, uno dei tanti processi non lineari che possono avvenire quando si usa questa tecnica è l'*Optical Parametric Amplification* (OPA), in cui un impulso pump a frequenza ω_3 genera, in un cristallo non lineare, due nuovi impulsi a ω_1 e ω_2 (*signal* ed *idler*). Le frequenze dei due impulsi laser generati sono determinate dalla condizione di phase matching:

$$k_3 = k_1 + k_2$$

dove $k_i = n_i \left(\frac{\omega_i}{c} \right)$, c è la velocità della luce nel vuoto.

Per produrre impulsi pump e probe mid-IR a banda larga centrata a 4.1 μm è stato usato un sistema laser amplificato Ti:zaffiro, il Coherent Legende Elite, un amplificatore rigenerativo compatto, che trasmette impulsi di energia maggiori di 3 mJ alla frequenza

di ripetizione di 1 kHz, con una larghezza di impulso di 35-40 fs. Gli impulsi laser ultra-veloci generati dal laser Ti:zaffiro operano nella regione near-IR attorno agli 800 nm. L'impulso in uscita dal Legend, polarizzato orizzontalmente, viene inviato a due amplificatori ottici parametrici: il primo, un cristallo OPA, costruito nei laboratori del LENS; il secondo, un Coherent TOPAS commerciale. Il funzionamento dei due amplificatori è analogo. Parte dell'impulso in uscita dal Legend (il 4%) viene fatto passare attraverso una finestra di zaffiro, dove si genera luce bianca che fa da *seeding* ad un cristallo β -BaB₂O₄ (BBO di tipo II). Il cristallo BBO ha un'alta soglia di rottura ed è un buon candidato per la generazione parametrica con impulsi intensi al fs. Quando è pompato con la lunghezza d'onda fondamentale del Ti:zaffiro, è capace di generare frequenze che coprono l'intervallo da 1 a 3 μ m. La parte restante della luce iniziale viene ulteriormente divisa in due parti, le quali, attraverso due passaggi nel BBO, daranno generazione per amplificazione ottica parametrica e amplificazione del signal e dell'idler. Le frequenze del signal e dell'idler sono continuamente variate nell'intervallo di lunghezze d'onda fra 1.2 e 2.4 μ m, aggiustando l'angolo di phase matching, che garantisce l'ortogonalità fra le polarizzazioni del signal e dell'idler, di modo che siano già correttamente allineate per il successivo processo di differenza in frequenza. Su un cristallo di AgGaS₂ si realizza infine la *Difference Frequency Generation* (DFG) del signal e dell'idler nel mid-IR, che vengono separati da specchi diecrici ricombinati sul cristallo. Gli impulsi sono aggiustati in un largo intervallo spettrale fra 3 e 10 μ m. L'energia ottenuta da un impulso mid-IR così generato è attorno a

1-2 μJ , con una durata di 100-200 fs ed una larghezza spettrale di 350 cm^{-1} a $4.1\ \mu\text{m}$.

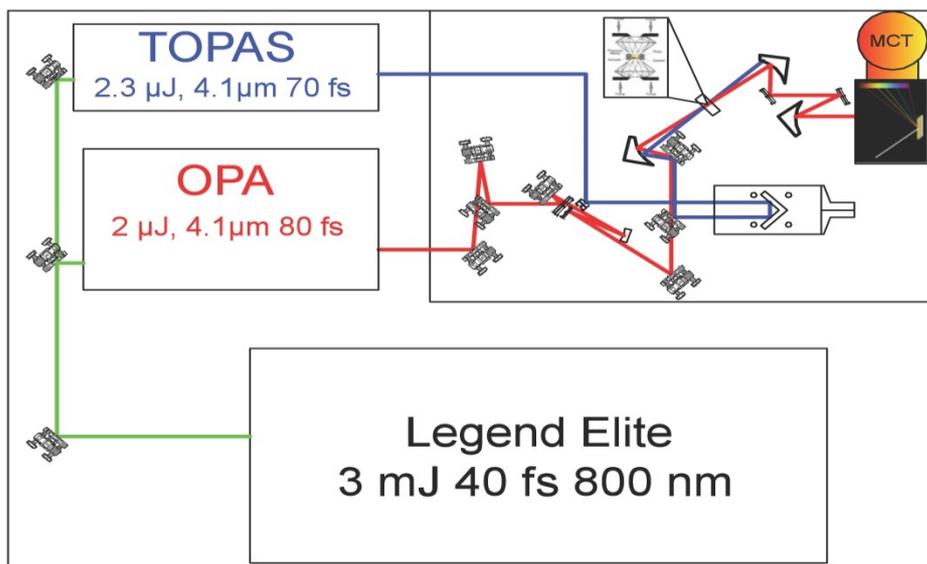


Figura 1.7: Il set-up TRIR

L'impulso in uscita dal TOPAS viene usato come pump, mentre quello in uscita dall'OPA viene usato come probe e reference. La zona campione deve essere disareata sotto flusso di N_2 per eliminare assorbimenti dovuti ad H_2O o CO_2 . I fasci di probe e reference, separati spazialmente, vengono inviati sul campione (posizionato su un supporto mobile) attraverso due specchi parabolici. L'impulso di pump, invece, è inviato inizialmente ad una lamina a mezz'onda ($\lambda/2$) per controllarne la polarizzazione; poi il pump arriva ad un chopper, che ruota a 500 Hz e che lascia passare e blocca il pump alternativamente. Una volta riemersi dalla zona campione, probe e reference, separati spazialmente, vengono inviati ad un monocromatore a 100 righe/mm e da qui ad un rivelatore costituito da una doppia matrice lineare di

fotodiodi al Mercurio-Cadmio-Tellurio (MCT 32), raffreddato sotto N₂ liquido alla temperatura di 77 K per diminuire il rumore termico. Il rivelatore è interfacciato con un software che consente l'immediata visualizzazione dello spettro.

Capitolo 2

2 *L'acqua liquida*

2.1 Struttura

L'acqua è il secondo composto più comune nell'universo (il primo è l'idrogeno), il più abbondante materiale solido e fondamentale alla formazione delle stelle. L'acqua costituisce quasi il 75% del corpo umano ed ha importanza come solvente, soluto, reagente e biomolecola, nella fabbricazione di proteine, acidi nucleici e cellule.

In un arrangiamento perfettamente tetraedrico gli angoli legame-legame, legame-coppia solitaria, coppia solitaria-coppia solitaria sarebbero tutti di $109,47^\circ$ e tale configurazione si trova nelle fasi condensate, come il ghiaccio esagonale. Tuttavia, i valori di lunghezza del legame O-H e dell'angolo H-O-H cambiano nell'acqua liquida e sono leggermente più grandi a causa del legame a idrogeno, che indebolisce il legame covalente e riduce la repulsione fra orbitali elettronici. Nell'acqua liquida ci sono approssimativamente tanti legami a idrogeno quanti sono quelli covalenti. Nell'acqua, l'atomo di idrogeno è covalentemente legato ad un ossigeno della molecola ($492.21 \text{ kJ mol}^{-1}$), ma in più c'è un'attrazione da parte di un vicino atomo di ossigeno di un'altra molecola d'acqua ($23.30 \text{ kJ mol}^{-1}$), che è molto più grande di una qualsiasi interazione indotta di van der Waals. Dunque, il legame a idrogeno di per sé è debole, ma forte a

sufficienza da essere mantenuto durante oscillazioni termiche ed a temperatura ambiente e inferiori. L'attrazione degli elettroni del legame O-H verso l'ossigeno lascia una deficienza di elettroni sull'atomo di idrogeno, dato che l'ossigeno è fortemente elettronegativo. Questo porta ad una forza di attrazione fra l'idrogeno dell'O-H e l'atomo di ossigeno di una molecola d'acqua vicina. Questo legame è il più forte quando i tre atomi stanno su una linea dritta (O-H---O) e quando gli atomi di ossigeno sono separati di 0.28 nm. Poiché il legame a idrogeno è direzionale, esso restringe a quattro il numero di molecole d'acqua vicine rispetto al più elevato numero trovato in liquidi semplici; inoltre, il legame a idrogeno nell'acqua mantiene le molecole d'acqua di un 15% più vicine di quanto sarebbero se l'acqua fosse un semplice liquido con solo interazioni di van der Waals. Esiste comunque un bilanciamento fra la forza del legame a idrogeno e la linearità che esso impone sulla struttura locale: più forte è il legame a idrogeno, più ordinata e statica è la struttura risultante. Il costo energetico del disordine è proporzionale alla temperatura, essendo più piccolo a più basse temperature. Ecco perché la struttura dell'acqua liquida è più ordinata a basse temperature. Questo incremento in ordine al diminuire della temperatura è più evidente che negli altri liquidi, dovuto alle forze ed alla direzione preferita dei legami a idrogeno ed è il motivo primario delle proprietà anomale dell'acqua [5].

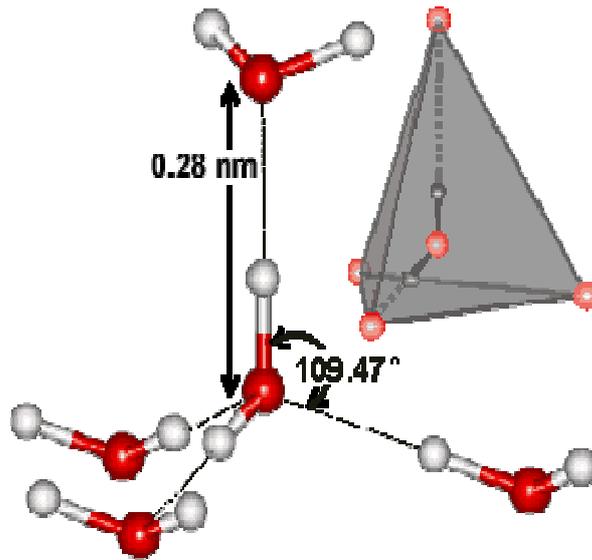


Figura 2.1: Struttura di molecole d'acqua [5]

L'acqua possiede proprietà particolari che non si possono trovare in altri liquidi e che sono richieste per i processi vitali. Queste proprietà sono dovute alle interazioni intramolecolari, ovvero i legami a idrogeno. Se i legami a idrogeno in ambiente acquoso fossero troppo forti, allora l'acqua si comporterebbe similmente ad un cristallo, mentre se fossero troppo deboli, l'acqua sarebbe un gas ed esisterebbe come liquido al di sotto di 0° C. È possibile investigare gli effetti che causano le variazioni nella forza dei legami a idrogeno esaminando le proprietà dell'acqua con una diversa forza dei legami a idrogeno. Se si varia la temperatura, varia anche il contenuto di energia termica e può essere richiesto qualche meccanismo di compensazione per annullare gli altri effetti derivanti dalla variazione della forza del legame a idrogeno. Cambiare la pressione fa aumentare la densità, riducendo le lunghezze dei legami a idrogeno ed aumentandone

la forza, ma fa anche flettere i legami modificando la loro struttura tetraedrica [5].

I diagrammi di fase mostrano gli stati fisici preferiti della materia a diverse condizioni di temperatura e pressione; entro ciascuna fase, il materiale ha composizione chimica e stato fisico uniforme. A temperatura e pressione ambiente l'acqua è un liquido, ma diventa solida (ghiaccio), se la temperatura viene abbassata al di sotto di 273 K, e gassosa (vapore), se la temperatura viene alzata sopra 373 K alla stessa pressione.

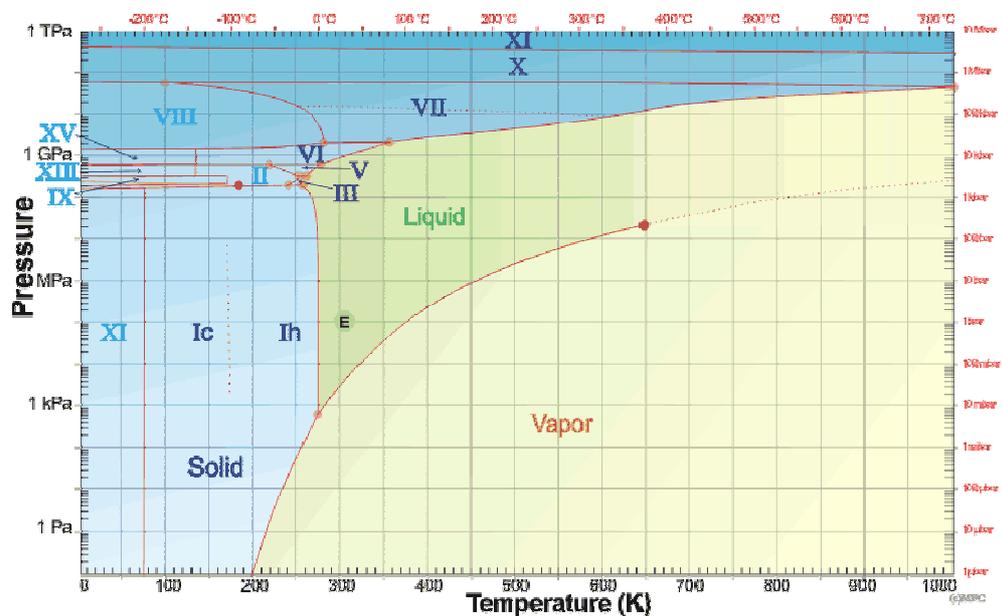


Figura 2.2: Diagramma di fase dell'acqua [5]

Oltre alle sedici fasi cristalline del ghiaccio, sono state identificate altre tre fasi amorfe. Il ghiaccio amorfo a bassa densità (LDA), metastabile a 77 K e pressione ambiente con una densità di 0.94 g/cm^3 , può essere preparato in laboratorio attraverso una lenta accumulazione di molecole di vapore acqueo su una superficie cristallina di un metallo molto morbido, sotto i

120 K; si trasforma in ghiaccio cubico Ic attorno ai 150 K. Il ghiaccio amorfo ad alta densità (HDA), che ha una densità di 1.17 g/cm^3 a 77 K e pressione ambiente, si può formare comprimendo il ghiaccio esagonale Ih o Ic a temperature inferiori a 140 K. Il ghiaccio amorfo ad elevata densità (VHDA), che ha una densità di 1.26 g/cm^3 a 77 K e pressione ambiente, può essere preparato sottoponendo HDA a 77 K ad un riscaldamento isobaro a 160 K ed a 1.15 GPa [5]. Una transizione di fase al primo ordine è stata osservata in condizioni di sotto-raffreddamento fra LDA e HDA [11].

Per dare una spiegazione del comportamento di fase dell'acqua a bassa temperatura, sono quattro i modelli tutt'oggi utilizzati:

1) *Stability limit conjecture – retracing spinodal*. Per l'acqua liquida esiste un limite di stabilità, detto anche linea spinodale, definita come il luogo dei punti $P_S(T)$ o $T_S(P)$ nel piano (P,T) in cui $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T = 0$ e, quando le condizioni termodinamiche si

avvicinano a tale linea, le forme metastabili diventano instabili. Il punto esatto dell'origine di questa linea può portare alla predizione della superficie di energia libera dell'acqua, che può giustificare le proprietà anomale dell'acqua anche in condizioni ordinarie [22].

2) *Second critical point*. Si possono spiegare i comportamenti anomali dell'acqua in condizioni ordinarie attraverso l'assunzione di un altro tipo di particolarità nelle quantità termodinamiche nel regime sotto-raffreddato. Questa teoria è basata sull'esistenza di un secondo punto critico, che non ha nulla a che vedere con il punto critico liquido-gas ma che può essere interpretato come un punto critico associato alla

transizione tipo da HDA a LDA in un regime profondamente sotto-raffreddato, analogo all'apparente transizione al primo ordine fra le due forme di ghiaccio amorfo [8].

3) *Free-singularity scenario*. Viene proposto un modello reticolare, che distingue molecole con forti interazioni di legame a idrogeno (definite attraverso uno stato di minore energia a causa dei legami a idrogeno stessi, di minore entropia a causa della direzionalità dei legami a idrogeno e della minore densità a causa della perdita di impacchettamento), da molecole d'acqua con deboli interazioni [9].

4) *Free critical point scenario* si basa sul fatto che la transizione vetrosa dell'acqua, osservata nella regione a "regime anomalo" (liquido sotto-raffreddato a 150-250 K) può essere spiegata attraverso una transizione ordine-disordine [10].

Due di questi modelli (punto 2 e 3) suggeriscono che, nell'intervallo di stabilità termodinamica dell'acqua liquida, esistano due forme d'acqua con densità e strutture microscopiche diverse, conosciute come *low-density water* (LDW) e *high-density water* (HDW). Sotto alcune particolari condizioni, le due forme d'acqua si trasformano l'una nell'altra continuamente all'aumentare della pressione [6].

Diffrazione di neutroni su acqua compressa ad una temperatura di 268 K (molto vicina al punto triplo del ghiaccio Ih / ghiaccio III a 251 K ed a 207.5 MPa) in funzione della pressione a 26, 209, 400 MPa [6, 23], ha permesso di verificare l'esistenza delle due forme mettendo in evidenza le differenze strutturali, attraverso la misura delle funzioni di distribuzione radiali ad alta e bassa densità, $g(r)$, riprodotte con simulazioni eseguite con potenziale empirico di struttura (ESPR). La prima shell di

coordinazione è di forma tetraedrica per entrambe le forme dell'acqua, mentre la seconda shell mantiene la sua complessiva simmetria orientazionale in LDW, ma in HDW è sostanzialmente collassata sulla prima, con la conseguente rottura dei legami a idrogeno fra le due shell [6].

Attraverso un successivo studio di diffrazione di neutroni di acqua liquida a 6.5 GPa ed a 670 K, è stato osservato che all'aumentare della densità, l'acqua si avvicina ad una struttura locale, comune ad un liquido semplice monoatomico, distorcendo solo un po' la coordinazione tetraedrica nella prima shell e mantenendo intatti i suoi legami idrogeno [13].

Questa conclusione è avvalorata da una simulazione di dinamica classica molecolare (MD). Lo studio di diffrazione di neutroni di Soper e Ricci [6] aveva proposto che la seconda shell collassasse sulla prima, come conseguenza della rottura dei legami idrogeno; tuttavia, nella simulazione MD di Saitta e Datchi [14], si vede che la preservata struttura locale tetraedrica non si mantiene solo attorno alla molecola centrale, ma anche attorno a qualsiasi shell ad essa vicina, in contrasto con l'ipotesi di un collasso della seconda shell. Si evince anche che la pressione induce un riarrangiamento delle molecole di seconda shell. Dunque, in HDW le molecole della seconda shell non sono legate a idrogeno come le loro controparti a bassa densità, ma esse sono puramente interstiziali [14].

È stato inoltre ipotizzato che le due strutture, LDW e HDW, e la relativa trasformazione possono ricordare la transizione polimorfica fra LDA e HDA, i loro analoghi nel regime metastabile a più bassa temperatura [11]. Vale la pena far notare che HDW sembra avere struttura simile a quella del ghiaccio VII,

che ha reticoli tetraedrici compenetranti [14]. Tuttavia, HDW, per le sue analogie strutturali, dovrebbe essere messo in relazione con VHDA invece che col ghiaccio VII [13].

2.2 Proprietà spettroscopiche

Le molecole di acqua liquida mostrano una grande variazione nelle configurazioni di legame a idrogeno e nelle lunghezze ed angoli di legami a idrogeno associati; pertanto, le bande di assorbimento degli stretching OH/OD di molecole d'acqua sono fortemente allargate in-omogeneamente [24] (la larghezza di queste bande riflette la variazione dell'intorno molecolare). Informazioni sulla dinamica vibrazionale ed orientazionale possono essere ottenute solo con tecniche di spettroscopia non lineare risolte nel tempo. Il primo studio di questo tipo fu compiuto nel 1991 dal gruppo di Graener e Lauberau [25]; a quel tempo, furono usati impulsi mid-IR relativamente lunghi con una durata di impulso di 5 ps. Recentemente, con l'avvento dei sistemi laser a Ti:zaffiro, è stato possibile usare la spettroscopia vibrazionale non lineare ultra-veloce con risoluzione dell'ordine dei fs, che risulta essere più appropriata in quanto molti processi dinamici nell'acqua liquida, come la stessa dinamica di rottura e di formazione del legame a idrogeno, si verificano entro una scala di tempo dell'ordine dei ps. Così, gli studi mid-IR con risoluzioni temporali dell'ordine delle centinaia di fs hanno potuto fornire informazioni sulla riorientazione molecolare, sulla dinamica del trasferimento di energia e del rilassamento e sulle interazioni di solvatazione dell'acqua liquida [26].

Per una molecola d'acqua isolata in fase gassosa, le due vibrazioni locali OH stretching sono accoppiate, e la differenza fra le frequenze del modo normale di stretching simmetrico ed asimmetrico è di 100 cm^{-1} . In fase condensata, la degenerazione delle frequenze dei due modi locali sparisce, a causa dei diversi intorni locali, che diminuisce l'effetto dell'accoppiamento. Ma dall'altro lato, in fase condensata, esiste la possibilità di un accoppiamento vibrazionale fra OH stretching di differenti molecole, che si pensa abbia un effetto pronunciato sugli autostati vibrazionali istantanei per semplici eccitazioni. Inoltre, questa delocalizzazione influenza lo stato stazionario e la spettroscopia vibrazionale ultra-veloce, causando, per esempio, il rapido decadimento anisotropo in esperimenti pump-probe, dovuto al trasferimento risonante di energia vibrazionale. Le misure di dinamica orientazionale dell'acqua attraverso l'eccitazione delle vibrazioni OH/OD stretching si basano sul fatto che la rotazione delle molecole cambia la direzione del momento di dipolo della transizione vibrazionale rispetto al sistema di riferimento. Tale tecnica non dà una misura affidabile della dinamica orientazionale qualora ci siano altri processi che contribuiscono alla perdita di correlazione del momento di dipolo della transizione, come il trasferimento di energia risonante (di Forster) fra molecole d'acqua, osservata nel liquido puro. Quindi, per avere informazioni specifiche sulla struttura e sulla dinamica dell'acqua liquida in equilibrio termico, si impiegano degli isotopi, come miscele diluite di HOD, sia in H_2O sia in D_2O , che consentono di indagare anche le proprietà della vibrazione OH o OD, rispettivamente, in relazione al problema di interesse. In queste due situazioni, la vibrazione OH e OD sono disaccoppiate

fra loro, perché hanno frequenze molto diverse. Esse sono riconducibili al solo rilassamento vibrazionale ed alla dinamica orientazionale, essendo libere da complicazioni di delocalizzazione e di trasferimento di energia presenti nella pura H_2O . Qualche parola deve essere spesa per le forma di riga IR per HOD: D_2O e HOD: H_2O . In HOD diluita in D_2O , c'è un evidente red-shift di 300 cm^{-1} dalla frequenza di 3707 cm^{-1} dell'OH stretching di HOD in fase gassosa ed una larghezza fra i 250 e 300 cm^{-1} . Sia il red-shift che la larghezza di banda spettrale sono molto insolite per una transizione vibrazionale. Si pensa che la causa del red-shift sia il legame a idrogeno, dovuto agli atomi di idrogeno in HOD, che indeboliscono ed accorciano il legame covalente OH, portando ad un red-shift nella frequenza media. La causa dell'ampia larghezza di riga è da imputare ad una distribuzione di configurazione dei legami a idrogeno, che porta ad una distribuzione delle frequenze di OH stretching. La situazione per HOD diluita in H_2O è, più o meno, la stessa, sebbene tutte le frequenze OD siano più piccole (perché l'atomo di deuterio è più pesante). Così, la frequenza dell'OD stretching in fase condensata è 2724 cm^{-1} , red-shiftata di 225 cm^{-1} nello stato liquido, con larghezza di riga fra 160 e 180 cm^{-1} [19].

C'è una leggera preferenza nel lavorare, con la spettroscopia vibrazionale, sul sistema OD stretching di HOD in H_2O rispetto al sistema OH stretching di HOD in D_2O . Infatti, il primo sistema è quello che sonda la struttura e la dinamica di H_2O , molto più importante di D_2O . Poi, il tempo di vita della vibrazione OD è molto più lungo di quello della vibrazione OH, fornendo un più esteso range dinamico in esperimenti ultra-veloci. Infine, modelli

di simulazione teorica sono stati parametrizzati per H₂O, il che rende più affidabile la costruzione del modello per l'H₂O [19].

Il rilassamento vibrazionale è una forma di trasferimento di energia vibrazionale dello stato eccitato su altri gradi di libertà del sistema. Può accadere che l'energia venga trasferita fra una vibrazione eccitata ad una vibrazione dello stesso tipo localizzata su un'altra molecola: si parla allora di trasferimento di energia risonante intermolecolare.

In un campione di acqua pura, il rilassamento vibrazionale delle vibrazioni OH stretching dell'H₂O avviene in due stadi. C'è un rapido rilassamento della vibrazione eccitata OH stretching, con una costante di tempo $T_1 = 260 \pm 20 fs$, ad uno stato intermedio; questo può essere il bending H-O-H [27] e/o le eccitazioni di vibrazioni di legami a idrogeno vicini. Poi, lo stato intermedio si rilassa con una costante di tempo $\tau_{eq} = 550 \pm 50 fs$, a causa del cosiddetto "effetto termico" [26].

A temperatura ambiente, il tempo di vita della vibrazione OH stretching, T_1 , di HOD in D₂O è $T_1 = 740 \pm 20 fs$. T_1 diventa più lungo all'aumentare della temperatura e più corto quando la soluzione si avvicina al congelamento. Questo è un comportamento anomalo di T_1 , perché nella maggior parte dei sistemi, il rilassamento dell'energia avviene più velocemente all'aumentare della temperatura. Il meccanismo proposto per il rilassamento coinvolge uno stato intermedio in cui lo stretching OH è nel suo stato fondamentale e gli altri modi intra- e/o intermolecolari (legame a idrogeno) sono eccitati. Il rilassamento vibrazionale dell'OH stretching comporta un trasferimento di energia al modo di legame a idrogeno O-H---O [26].

Il tempo di vita della vibrazione OD stretching, T_1 , di HOD in H_2O è $T_1 = 1.8 \pm 0.2 ps$ [27], un tempo di vita molto più lungo di quello della vibrazione OH stretching di HOD in D_2O . Il tempo di vita della vibrazione OD stretching in D_2O è misurato essere 2 ps [28].

Per quanto riguarda la dinamica orientazionale della vibrazione OH/OD stretching di HOD in D_2O/H_2O , la velocità della riorientazione molecolare di molecole d'acqua è stata studiata misurando la dipendenza dell'anisotropia di eccitazione della vibrazione OH/OD stretching in funzione del tempo. In un particolare esperimento [30], è stato usato un impulso probe con polarizzazione parallela alla polarizzazione del pump ed un impulso probe con una polarizzazione con configurazione all'angolo magico di polarizzazione tra pump e probe

$\left(\vartheta = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \right)$. Dopo il campione, le componenti di

polarizzazione del probe parallelo e perpendicolare al pump sono alternativamente scelte usando un polarizzatore. Vengono calcolate le variazioni di assorbimento $\Delta\alpha_{//}(t)$, $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ e $\Delta\alpha_{iso}(t)$. Misurando le prime due quantità in funzione del ritardo, si ottengono informazioni sulla velocità di depolarizzazione. La dipendenza di $\Delta\alpha_{//}(t)$ e $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ dal ritardo non è solo determinata dalla depolarizzazione, ma anche dal rilassamento vibrazionale dallo stato $v = 1$ allo stato $v = 0$. I due contributi, rilassamento puramente vibrazionale e depolarizzazione rotazionale, possono essere separati e calcolati distintamente. Il rilassamento puramente vibrazionale può essere calcolato a partire dal segnale $\Delta\alpha_{iso}(t)$ (segnale isotropo, indipendente da processi orientazionali [26]) misurato all'angolo magico, per cui il contributo di

depolarizzazione è nullo, oppure calcolato a partire dai segnali registrati in polarizzazione parallela o perpendicolare come:

$$\Delta\alpha_{iso}(t) = \frac{\Delta\alpha_{//}(t) + 2\Delta\alpha_{\perp}(t)}{3} \quad (2.1)$$

La depolarizzazione puramente rotazionale può essere invece ottenuta calcolando il parametro di anisotropia $R(t)$, che riflette solo l'orientazione:

$$R(t) = \frac{\Delta\alpha_{//}(t) - \Delta\alpha_{\perp}(t)}{\Delta\alpha_{//}(t) + 2\Delta\alpha_{\perp}(t)} = \frac{\Delta\alpha_{//}(t) - \Delta\alpha_{\perp}(t)}{3\Delta\alpha_{iso}(t)} \quad (2.2)$$

L'anisotropia può anche essere ottenuta a partire solo da $\Delta\alpha_{//}(t)$ e da $\Delta\alpha_{iso}(t)$:

$$R(t) = \frac{\Delta\alpha_{//}(t) - \Delta\alpha_{iso}(t)}{2\Delta\alpha_{iso}(t)} \quad (2.3)$$

L'anisotropia dell'assorbimento transiente fornisce informazioni sul moto orientazionale del dipolo molecolare:

$$R(t) = \frac{2}{5} \langle P_2 \cos \vartheta(t) \rangle \quad (2.4)$$

dove $P_2(x)$ rappresenta il polinomio di Legendre al secondo ordine e $\theta(t)$ l'angolo fra i vettori di legame OH/OD al tempo 0 ed al tempo t [21].

Al tempo in cui il rilassamento vibrazionale è completo, il segnale residuo è caratterizzato da un contributo di bleaching nella parte rossa dello spettro e da un assorbimento indotto nella parte blu, dovuto all'aumento di temperatura del volume di campione sondato, causato dall'assorbimento dell'impulso pump. Il segnale differenziale isotropo ha quindi due componenti: lo spettro transiente dello stretching OD ed il cosiddetto contributo termico. Questi due segnali hanno, in genere, anisotropie diverse. Quindi, per ottenere il corretto valore del tempo di decadimento dell'anisotropia rotazionale relativa allo stretching OD e del

rilassamento puramente vibrazionale, il segnale termico dipendente dal tempo deve essere sottratto sia dal segnale $\Delta\alpha_{//}(t)$ che da $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ [21]. Per determinare la dipendenza del segnale termico dal ritardo, le risposte spettrali di OD sono fittate in un modello di rilassamento [30]. Si assume che l'energia della vibrazione OD stretching non sia direttamente convertita in calore, ma sia prima trasferita ad un livello intermedio; il successivo decadimento di questo livello porta al popolamento termico dei modi a bassa frequenza [24].

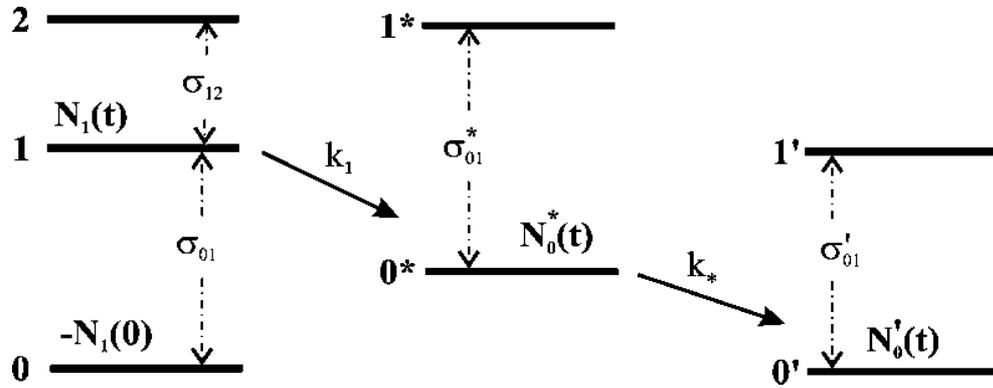


Figura 2.3: Schema del rilassamento della vibrazione OH/OD stretching di HOD in D_2O/H_2O [24]

Il sistema è descritto da uno schema cinetico sequenziale a tre livelli definito dalle seguenti equazioni cinetiche differenziali accoppiate:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_1}{dt} &= -k_1 N_1 \\
 \frac{dN_0^*}{dt} &= k_1 N_1 - k_* N_0^* \\
 \frac{dN_0'}{dt} &= k_* N_0^*
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

Queste equazioni coinvolgono le molecole inizialmente eccitate (N_1), quelle rilassate (N_0^*) e quelle “calde”, dalle quali deriva l'effetto termico (N_0'). In questo schema, quindi, la costante k_1 è legata al tempo di vita vibrazionale $\left(\tau_v = \frac{1}{k_1}\right)$, mentre la costante k_* alla salita del contributo termico. Dai dati ottenuti dal modello, si vede che gli effetti della diffusione spettrale non giocano un ruolo importante dopo un ritardo di 0.4 ps per impulsi pump risonanti col centro delle bande di assorbimento. Il meccanismo di rilassamento è caratterizzato da due costanti di velocità di decadimento (k_1 e k_*): per la vibrazione OD, il tempo di vita dello stato eccitato è $\tau_v = 1.8 \pm 0.2 ps$, mentre quello dello stato intermedio è $\tau_* = 0.9 \pm 0.1 ps$. Sono tempi di vita più lunghi rispetto a quelli per la vibrazione OH, rispettivamente $\tau_v = 0.7 \pm 0.1 ps$ e $\tau_* = 0.6 \pm 0.1 ps$ [21].

C'è una singolare differenza fra i risultanti $\Delta\alpha_{//}(t)$ e $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ per la vibrazione OH stretching di HOD in D_2O e per la vibrazione OD stretching di HOD in H_2O . Per la vibrazione OD stretching, $\Delta\alpha_{//}(t)$, $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ e $\Delta\alpha_{iso}(t)$ decadono più o meno simultaneamente. Invece, per la vibrazione OH, $\Delta\alpha_{//}(t)$ e $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ hanno ampiezze opposte, ma non trascurabili, anche dopo che $\Delta\alpha_{iso}(t)$ scompare. L'anisotropia calcolata per la vibrazione OH stretching diverge all'infinito. La presenza di $\Delta\alpha_{//}(t)$ e $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ con segni opposti, a ritardi ai quali non ci sono più molecole eccitate, implica che il rilassamento vibrazionale della vibrazione OH stretching dà luogo ad una distribuzione orientazionale anisotropa dello stato fondamentale: dopo il rilassamento, ci sono più gruppi OH allineati perpendicolarmente al pump che paralleli ad esso. Tale

situazione deriva da una differenza di mobilità orientazionale di gruppi OH eccitati e non. Dopo l'eccitazione, gli oscillatori OH eccitati sono orientati preferenzialmente lungo la polarizzazione del pump, mentre gli oscillatori OH non eccitati sono principalmente perpendicolari ad esso. Si ottiene così una distribuzione che è preferenzialmente orientata perpendicolarmente alla polarizzazione del pump. Come risultato, $\Delta\alpha_{//}(t)$ mostra un bleaching residuo, mentre $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ mostra un assorbimento residuo [24].

L'anisotropia per la vibrazione OH stretching di HOD in D₂O diverge a causa del breve tempo di vita della vibrazione se comparato con il suo tempo di riorientazione. Nel caso, invece, della vibrazione OD stretching di HOD in H₂O, l'anisotropia non diverge perché il tempo di vita della vibrazione (1,8 ps) è leggermente più breve di quello della riorientazione (2,5 ps). Un possibile fattore che diminuisce la visibilità dell'effetto per la vibrazione OD è che la quantità di energia rilasciata nel rilassamento è 30% inferiore per questa vibrazione che per la vibrazione OH, a causa della sua più bassa frequenza, e quindi incapace ad indurre un aumento nella mobilità orientazionale dei gruppi OD. Dunque, la vibrazione OD potrebbe rilassarsi con un diverso meccanismo rispetto alla vibrazione OH e questo meccanismo potrebbe portare ad un grado inferiore di eccitazione delle vibrazioni dei legami idrogeno. Come conseguenza, la mobilità della molecola HOD può essere meno influenzata dal rilassamento della vibrazione OD che dal rilassamento della vibrazione OH [31].

La costante di tempo riorientazionale della vibrazione OD di HOD in H₂O è 2.5 ± 0.2 ps, che è piuttosto più piccola rispetto a

quella della vibrazione OH di HOD in D₂O (3.0 ± 0.3 ps). A prima vista può sembrare strano che il rilassamento orientazionale del gruppo OD proceda più veloce di quello del gruppo OH, dato che il suo momento di inerzia è quasi due volte più grande. Comunque, esistono due regimi per la riorientazione. Su scale di tempi molto brevi (<200 fs), il gruppo OH/OD mostra una limitata rotazione libera (librazione), mentre mantiene intatto il legame idrogeno. Su scale di tempi più lunghi, la dinamica orientazionale dei gruppi OH/OD richiede dei riarrangiamenti del reticolo d'acqua. In questo regime, le dinamiche orientazionali non sono più determinate dal momento di inerzia, ma sono governate dai moti relativi di molecole d'acqua e, in particolare, dalla dinamica di rottura e riformazione dei legami idrogeno [21].

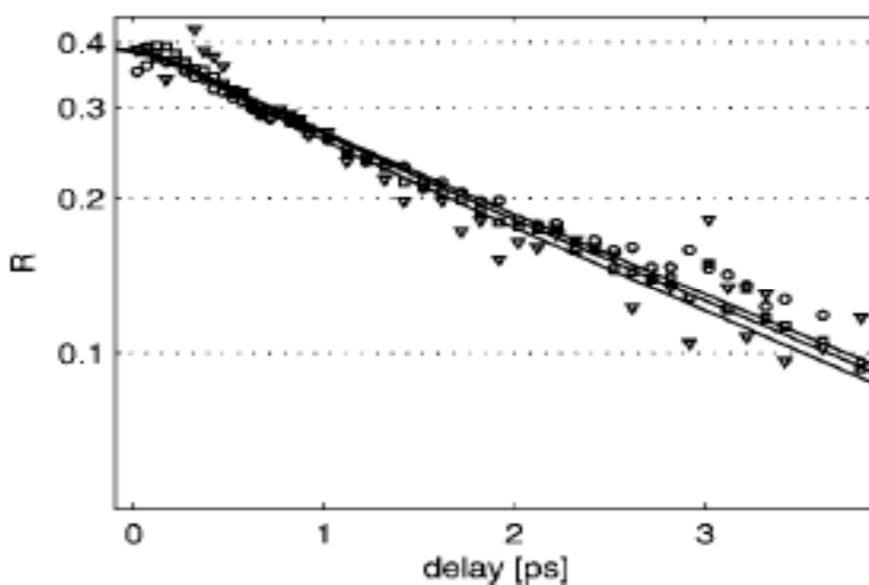


Figura 2.4: Anisotropia della vibrazione OD stretching di HOD in H₂O in funzione del ritardo fra pump e probe per una frequenza di pump a 2500 cm^{-1} e frequenze di probe a 2500 cm^{-1} (cerchi), 2550 cm^{-1} (quadrati) e 2600 cm^{-1} (triangoli) [21]

Capitolo 3

Risultati sperimentali

Abbiamo compiuto esperimenti di spettroscopia mid-IR pump-probe su una miscela al 3.5% m/m di D₂O in H₂O, misurando la costante di tempo del decadimento dell'anisotropia rotazionale (τ_R) ed il tempo di vita vibrazionale T_1 (τ_v) dello stretching OD a 298 e 363.1 K da pressione ambiente ad 1 GPa in una cella SAC. Abbiamo scelto il modo OD stretching come probe della dinamica dell'acqua poiché è un modo non accoppiato con altri modi della molecola e, inoltre, decade in una regione spettrale ($\approx 2500 \text{ cm}^{-1}$), in cui l'assorbimento delle incudini dello zaffiro è trascurabile. La dinamica del legame OD dipende dalla forza del legame a idrogeno. A bassa concentrazione di D₂O (3,5%), il trasferimento di energia risonante fra vicini oscillatori OD dà un contributo trascurabile al decadimento anisotropo [34]. In queste condizioni, il decadimento dell'anisotropia rotazionale rispecchia solo gli effetti della riorientazione molecolare ed è direttamente correlabile al campo di forza esercitato dalle molecole d'acqua nella prima shell di solvatazione.

Per ottenere gli spettri transienti, i segnali sono stati misurati con e senza impulso di pump, in alternanza, usando il chopper a 500 Hz. La trasmittanza transiente è così definita:

$$T_{ir}(\lambda, t) = \frac{I_{probe(pump\ on)}}{I_{probe(pump\ off)}} \quad (3.1)$$

I segnali misurati, quindi, sono i rapporti normalizzati con l'impulso di riferimento fra il probe trasmesso in presenza

dell'impulso pump ed il probe trasmesso in assenza dell'impulso pump, sia per una polarizzazione parallela che incrociata:

$$T_{//} = \frac{\left(\frac{I_{probe(pumpon)//}}{I_{ref}} \right)}{\left(\frac{I_{probe(pumpoff)//}}{I_{ref}} \right)} \quad (3.2)$$

$$T_{\perp} = \frac{\left(\frac{I_{probe(pumpon)\perp}}{I_{ref}} \right)}{\left(\frac{I_{probe(pumpoff)\perp}}{I_{ref}} \right)} \quad (3.3)$$

$$T_{iso} = \frac{\left(\frac{I_{probe(pumpon)iso}}{I_{ref}} \right)}{\left(\frac{I_{probe(pumpoff)iso}}{I_{ref}} \right)} \quad (3.4)$$

Nel nostro set-up, è stato usato un impulso probe con polarizzazione parallela alla polarizzazione del pump ed un impulso probe con una polarizzazione all'angolo magico (54.7°) rispetto a quella del pump (T_{iso}). Per ottenere le assorbanze relative ad ogni polarizzazione:

$$\Delta\alpha_{//} = -\log(T_{//}) \quad (3.5)$$

$$\Delta\alpha_{\perp} = -\log(T_{\perp}) \quad (3.6)$$

$$\Delta\alpha_{iso} = -\log(T_{iso}) \quad (3.7)$$

Anche da $\Delta\alpha_{//}(t)$ e $\Delta\alpha_{\perp}(t)$ si può calcolare, il segnale isotropo $\Delta\alpha_{iso}(t)$, mentre da due delle tre relazioni si calcola l'anisotropia rotazionale $R(t)$ come visto dalle equazioni 2.1 - 2.3.

Nel nostro esperimento, un impulso pump IR a banda larga a $4.1 \mu\text{m}$ (70 fs, 350 cm^{-1} FWHM) eccita la vibrazione OD e le risultanti variazioni di assorbimento transiente sono monitorate con un secondo impulso IR, il probe, (80 fs, 300 cm^{-1} FWHM) a differenti tempi di ritardo, come mostrato in figura 3.1.

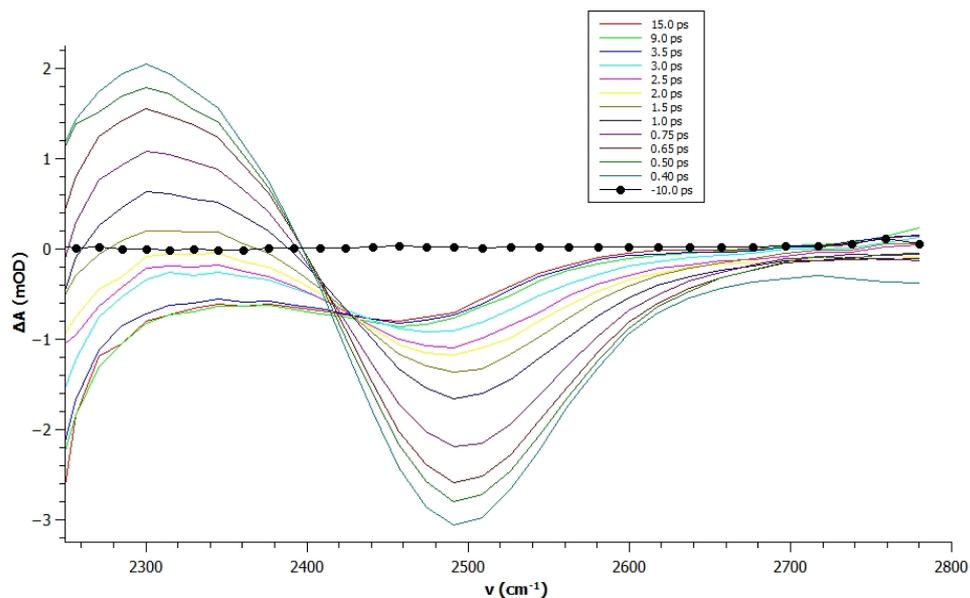


Figura 3.1: Spettri di assorbimento transienti dell'OD stretching a ritardi diversi misurati all'angolo magico a 0.18 GPa ed a 298 K

L'evoluzione temporale dell'assorbanza transiente $\Delta\alpha_{iso}(t)$ misura il decadimento vibrazionale. Il decadimento dell'anisotropia rotazionale è ottenuto dalle misurazioni svolte con polarizzazioni di pump e probe paralleli ed all'angolo magico (o perpendicolari) e con l'uso dell'equazione 2.3 (o 2.2) [32]. La figura 3.2 riporta il decadimento dell'anisotropia rotazionale a temperatura ambiente per pressioni selezionate: si osservano variazioni rilevanti nel decadimento dell'anisotropia rotazionale fra pressione ambiente e 0.2 GPa, ma un'ulteriore compressione fino a 0.9 GPa ha solo un piccolo effetto sul decadimento anisotropo.

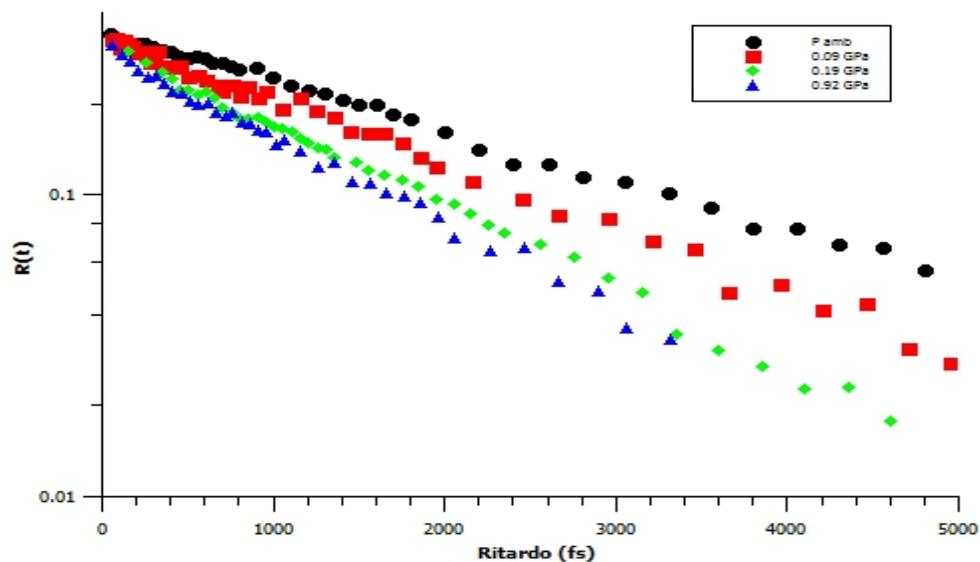


Figura 3.2: Grafico semi-logaritmico del decadimento dell'anisotropia rotazionale $R(t)$ per tre diverse pressioni a 298 K

Grazie al modello cinetico precedentemente descritto nel Capitolo 2, dalle equazioni 2.5, sono state estratte le costanti di tempo del decadimento dell'anisotropia rotazionale (τ_R) ed il tempo di vita vibrazionale T_1 (τ_v) dello stretching OD a due diverse temperature, 298 e 363.1 K, da pressione ambiente ad 1 GPa. Nelle figure 3.3 - 3.6 sono riportati τ_v e τ_R in funzione della densità. Inoltre, nei grafici 3.3 e 3.5 è stato incluso il valore τ_v e τ_R , rispettivamente, a temperatura ambiente, riscontrato in letteratura [19], con cui si nota un buon accordo. I valori di densità sono stati calcolati attraverso le equazioni di stato per l'acqua liquida riportate in [33].

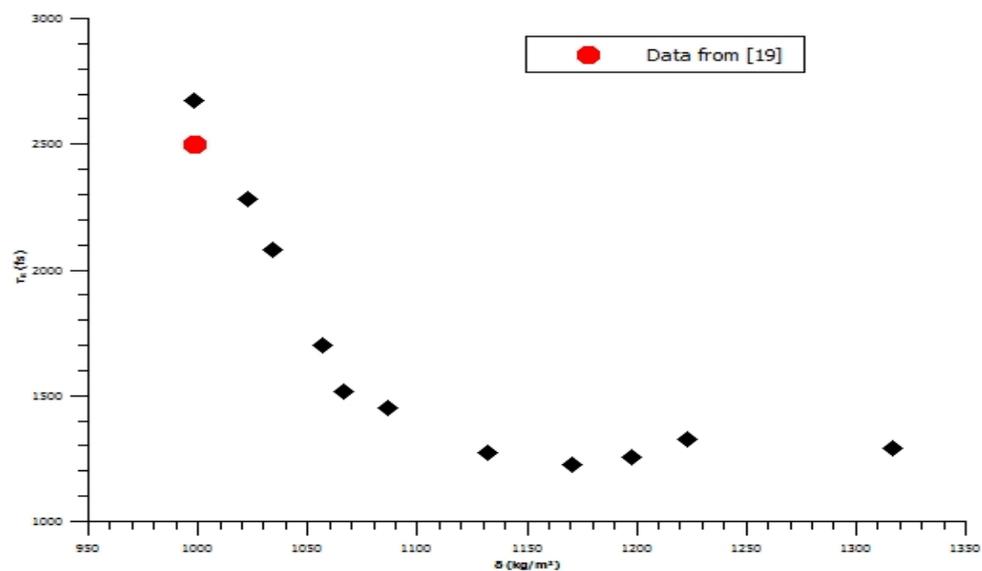


Figura 3.3: Costante di tempo dell'anisotropia rotazionale in funzione della densità a 298 K determinata mediante un singolo fit esponenziale di $R(t)$. Il dato presente in letteratura è evidenziato in rosso

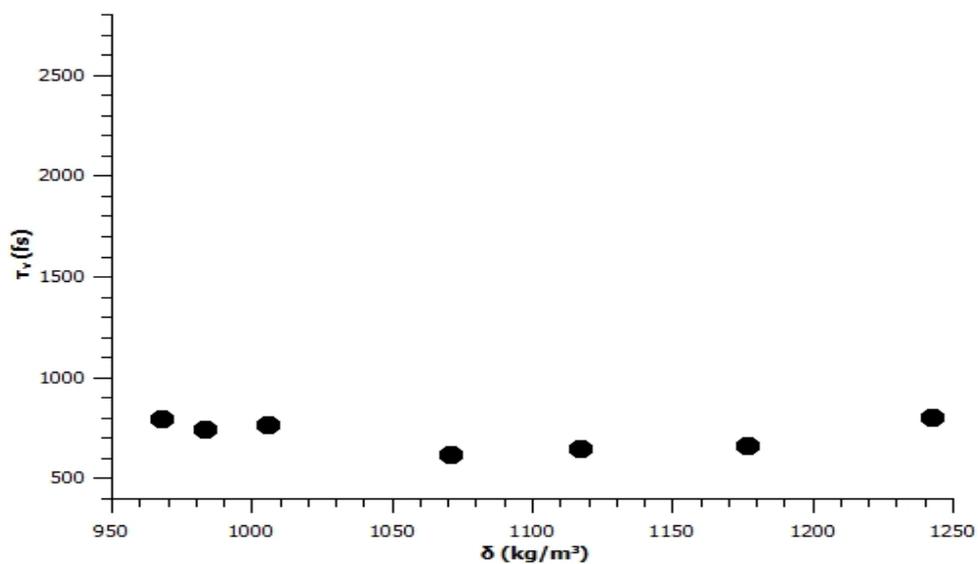


Figura 3.4: Costante di tempo dell'anisotropia rotazionale in funzione della densità a 363.1 K determinata mediante un singolo fit esponenziale di $R(t)$

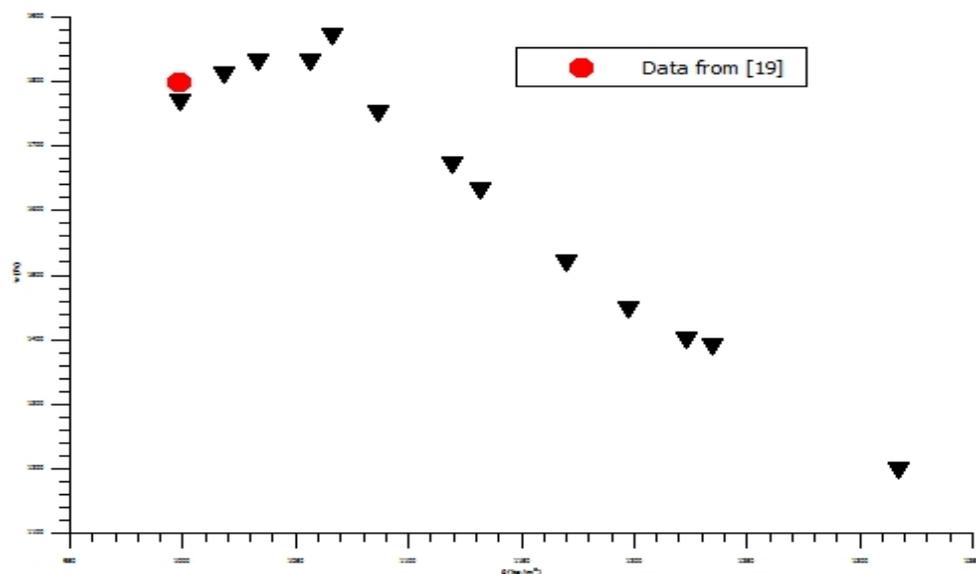


Figura 3.5: Tempo di vita vibrazionale dello stretching OD in funzione della densità a 298.0 K ottenuto da un singolo fit esponenziale di $\Delta\alpha_{iso}(t)$. In rosso, il dato presente in letteratura.

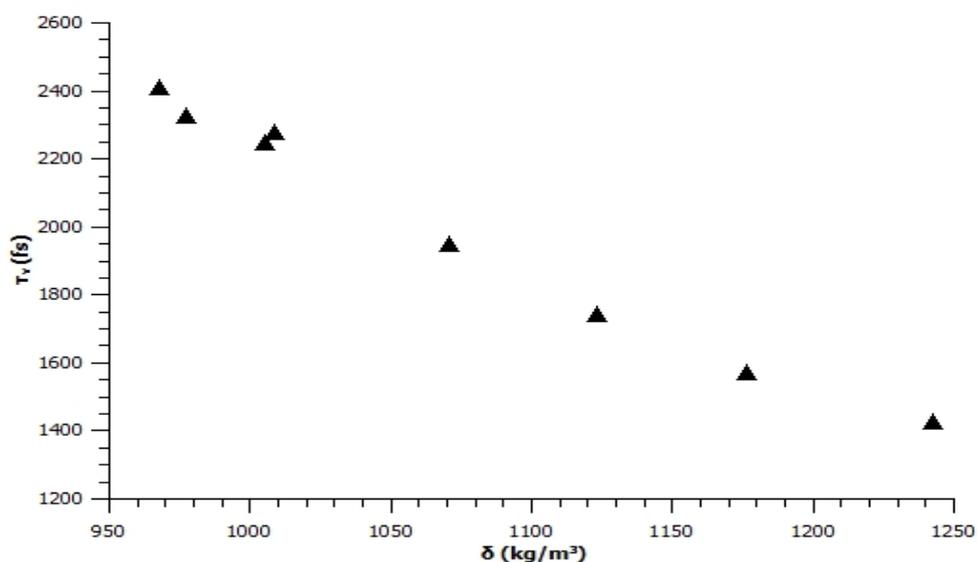


Figura 3.6: Tempo di vita vibrazionale dello stretching OD in funzione della densità a 363.1 K ottenuto da un singolo fit esponenziale di $\Delta\alpha_{iso}(t)$

Non si osservano variazioni di pendenza rilevanti a 363.1 K per entrambi i parametri, ma al contrario una chiara variazione di pendenza si osserva a 1070 kg/m³, corrispondente a 0.2 GPa, in entrambi i set di dati misurati a temperatura ambiente.

Il tempo di vita dello stretching OD ed il decadimento dell'anisotropia rotazionale sono sicuramente i maggiori contributi alla larghezza di riga vibrazionale (FWHM). Dunque, per una descrizione del rilassamento vibrazionale, i dati ottenuti dal TRIR sono stati completati con misurazioni FTIR della larghezza di riga della banda OD stretching a 273.7, 298.0 e 363.1 K in funzione della pressione. Le figure 3.7 - 3.9 riportano le evoluzioni in densità delle FWHM dell'OD stretching.

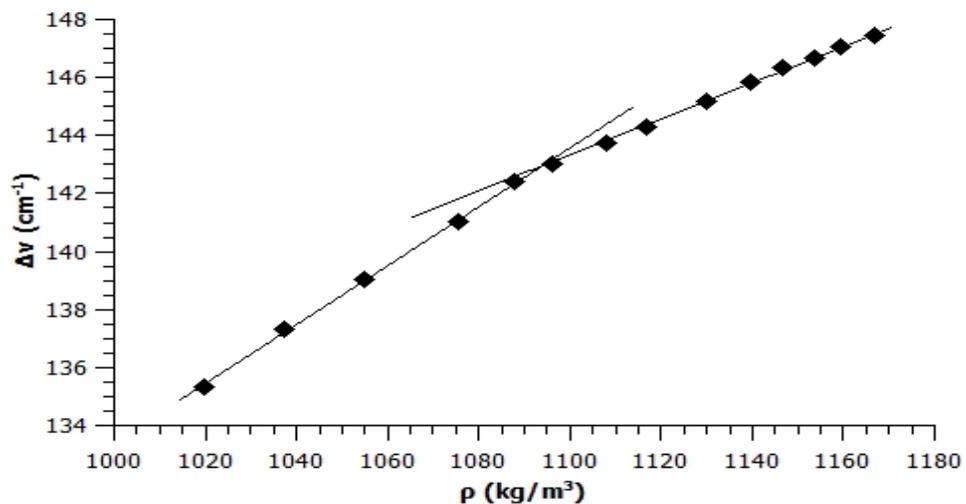


Figura 3.7: FWHM dello stretching OD in funzione della densità a 273.7 K

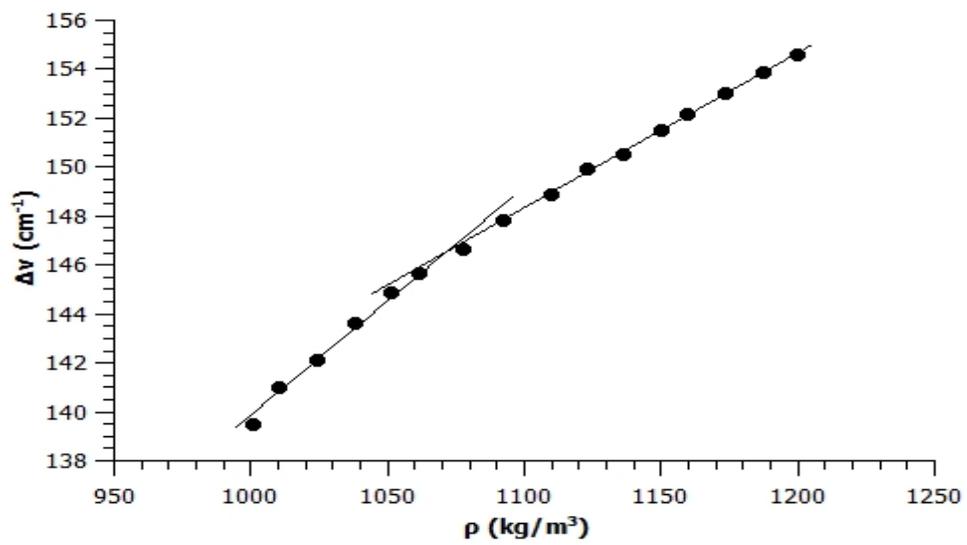


Figura 3.8: FWHM dello stretching OD in funzione della densità a 298.0 K

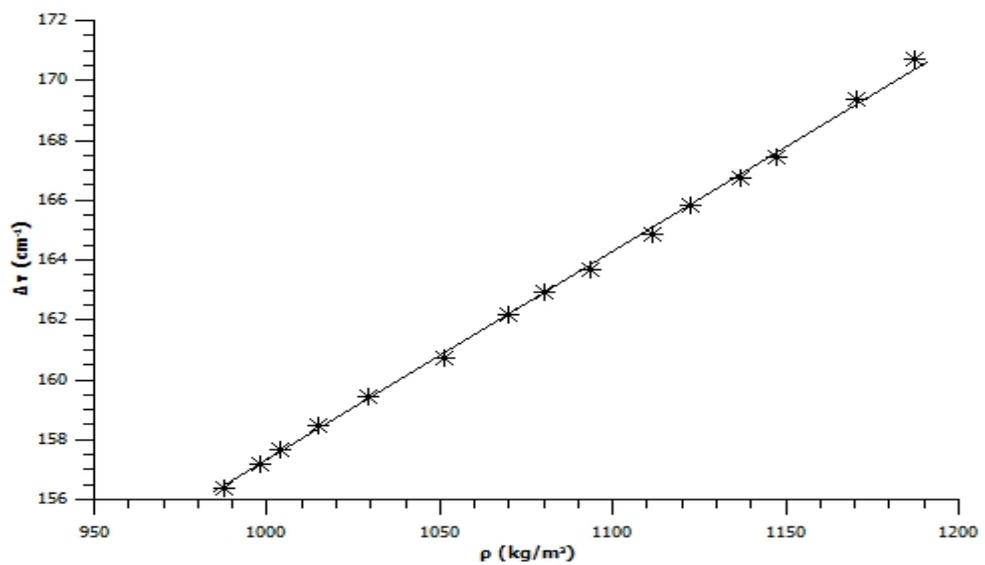


Figura 3.9: FWHM dello stretching OD in funzione della densità a 363.1 K

Si identificano due regimi lineari con diversa pendenza per le compressioni isoterme a 273.7 e 298.0 K., mentre non c'è alcuna

variazione di pendenza della FWHM a 363.1 K, in accordo con le misure dinamiche.

Per il fit dei dati sperimentali relativi alla banda dell'OD stretching, abbiamo provato due metodi, mostrati in figura 3.10 e 3.11. Nel primo caso, abbiamo usato soltanto la banda relativa allo stretching OD a 2500 cm^{-1} ed abbiamo fittato i dati sperimentali con una singola funzione Gaussiana (linea rossa), dopo aver linearizzato la linea di base.

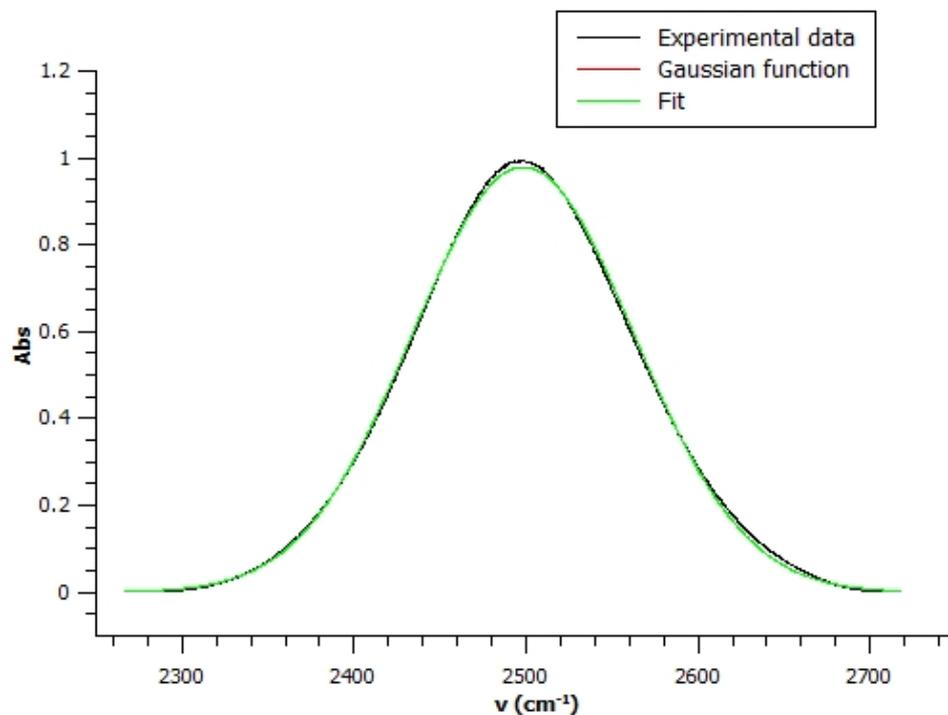


Figura 3.10: Fit della banda dello stretching OD, primo metodo

Nel secondo metodo, abbiamo incluso nel fit anche l'overitone del bending dell' H_2O usando il minimo numero (tre per il nostro caso) di funzioni Voigt (linee grigie), il cui scopo è solo quello fornire il miglior andamento del fit, evitando qualsiasi operazione

sulla linea di base. Per fittare la banda OD abbiamo usato una singola funzione Gaussiana.

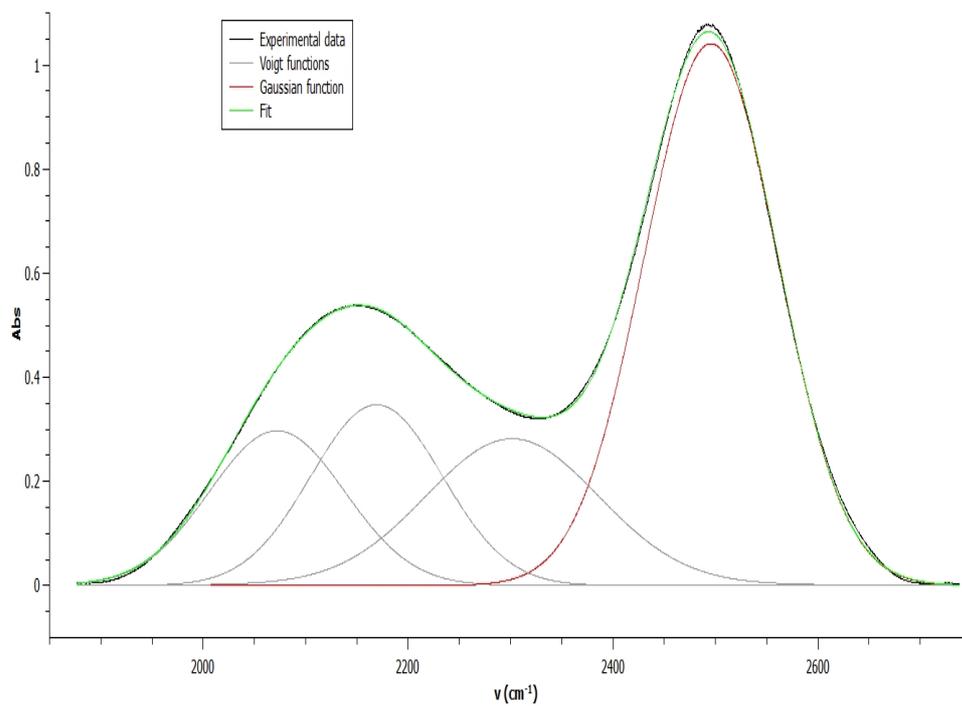


Figura 3.11: Fit della banda dello stretching OD, secondo metodo

Capitolo 4

Discussione

In questo lavoro di tesi abbiamo accoppiato per la prima volta le tecniche per ottenere elevate pressioni con la spettroscopia transiente mid-IR pump-probe. Con una miscela isotopica di acqua come campione, abbiamo ricavato informazioni sulla dinamica vibrazionale ed orientazionale di molecole di acqua liquida, prendendo in esame il modo OD stretching da 0 a 100° C e da pressione ambiente a $P \leq 1$ GPa. I dati ottenuti dalla spettroscopia di assorbimento IR transiente, cioè il tempo di vita vibrazionale dello stretching OD (τ_v) ed il decadimento dell'anisotropia rotazionale (τ_R), sono stati completati con misurazioni FTIR, ovvero la larghezza di riga della banda OD (FWHM). Inoltre, per ottenere una correlazione fra l'evoluzione strutturale e la dinamica sono state compiute, in parallelo con questo lavoro di tesi, delle simulazioni di dinamica classica molecolare.

Queste ultime hanno prodotto come risultato l'andamento dell'anisotropia orientazionale, che ben si accorda con i dati sperimentali. Su questa base si può correlare, perciò, la dinamica, misurabile e calcolabile, con l'evoluzione strutturale, solo calcolabile. Sulla base di questo confronto, si conclude che il moto riorientazionale diviene più rapido al momento che le molecole di seconda shell si avvicinano ai siti interstiziali. Il fatto che la dinamica orientazionale divenga più rapida all'aumentare

della densità appare un comportamento estremamente anomalo, dato che il sistema è in principio più viscoso. In realtà, l'avvicinamento delle molecole di seconda shell alla prima aumenta il numero di configurazioni tetraedriche realizzabili, facilitando la rotazione e diminuendo così il tempo di riorientazione molecolare. Sopra i $\approx 1100 \text{ kg/m}^3$, l'anisotropia non varia con un'ulteriore compressione, indicando che è stata raggiunta una configurazione limite, relativamente alla dinamica rotazionale. Alla stessa densità, il tempo di vita vibrazionale (figura 3.5), quasi costante fino a questo valore, inizia a diminuire.

Andando ad analizzare l'evoluzione in densità delle FWHM (figure 3.7 - 3.9) dello stretching OD, si evince che, poiché l'allargamento della riga è determinato dal tempo di vita vibrazione dello stretching OD e dal tempo di decadimento dell'anisotropia, l'allargamento a bassa densità è dominato (a 273.7 e 298.0 K) dal contributo orientazionale, mentre ad alta densità il rilassamento vibrazionale contribuisce all'allargamento di linea. A 363.1 K, la FWHM ha un'evoluzione lineare a singola pendenza con la densità, come l'anisotropia ed il tempo di vita vibrazionale, con una pendenza tipica del regime ad alta pressione.

L'evoluzione in densità di τ_v , τ_R e FWHM può essere correlata alle informazioni strutturali ottenute con simulazioni di dinamica classica molecolare [32] con un campo di forza polarizzabile (ASAP), compiute parallelamente ai nostri esperimenti. Infatti, i metodi computazionali forniscono una correlazione fra l'evoluzione strutturale e la dinamica delle molecole d'acqua. Le funzioni di distribuzione radiali di coppia, $g(r)$, per le interazioni

intermolecolari O---H e O---O sono rispettivamente mostrate in figura 4.1 e 4.2.

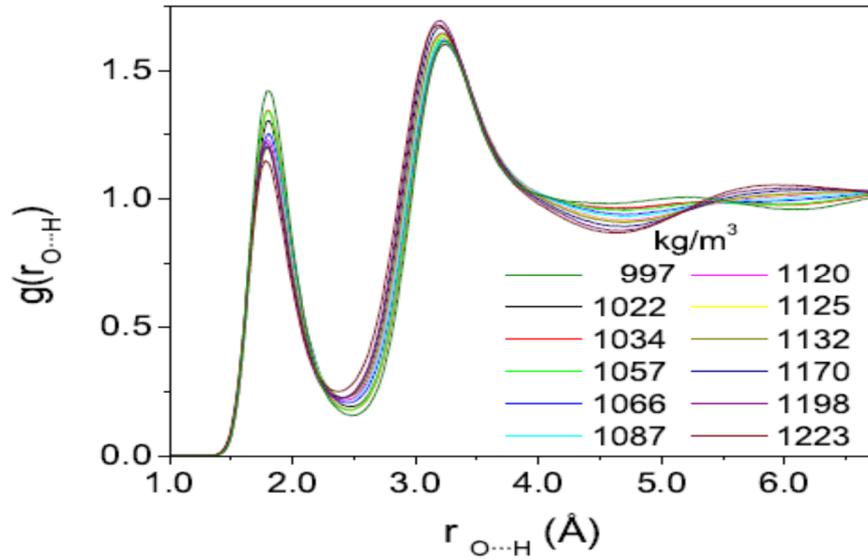


Figura 4.1: $g(r)$ per l'interazione O---H a diversi valori di densità

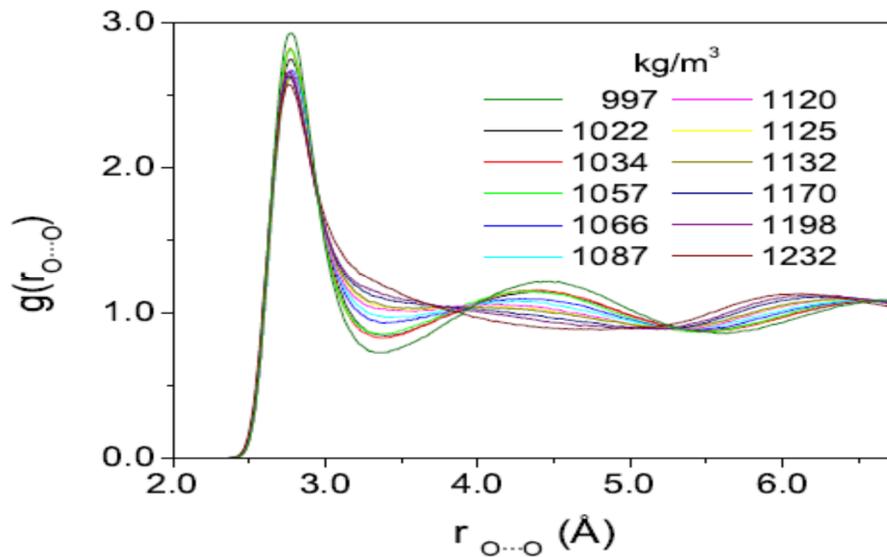


Figura 4.2: $g(r)$ per l'interazione O---O a diversi valori di densità

Le $g(r)$ per O---H mostrano che le interazioni di legame a idrogeno sono leggermente influenzate dalla pressione, in accordo con i precedenti risultati [6, 13, 14]. Al contrario, prendendo come riferimento la $g(r)$ a condizioni ambiente, il secondo massimo della $g(r)$ per O---O scompare all'aumentare della densità, mentre la probabilità aumenta in corrispondenza del primo minimo a circa 3.3 Å. Per spiegare questo comportamento, le informazioni contenute nelle $g(r)$ sono raccolte nelle superfici a 1034 e 1198 kg/m³ riportate in figura 4.3 e 4.4, rispettivamente.

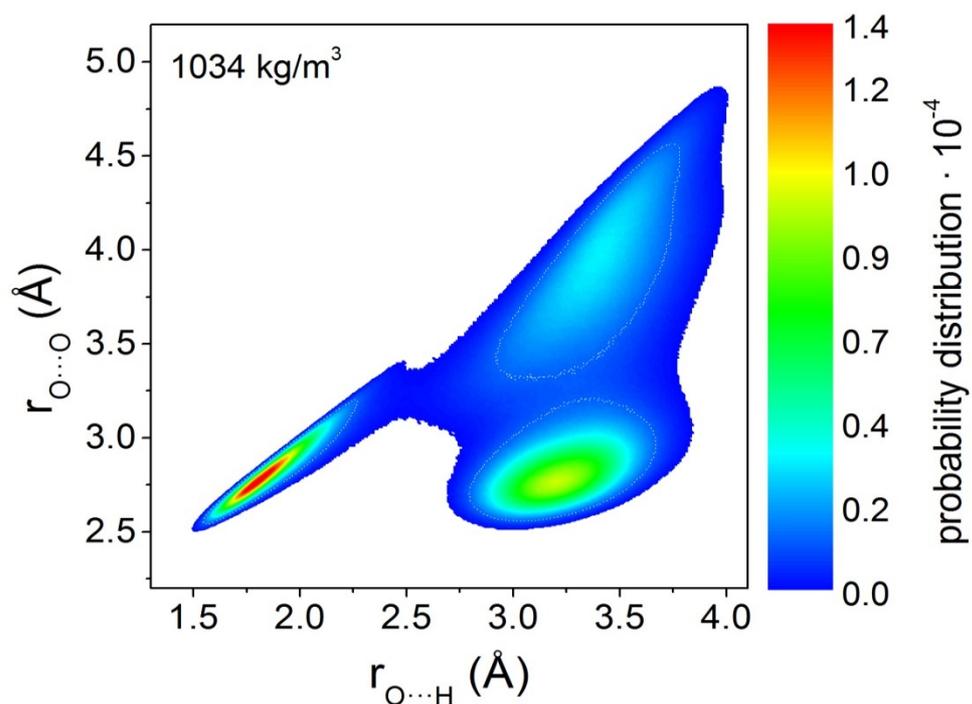


Figura 4.3: Configurazione spaziale per le molecole d'acqua nella prima e nella seconda shell di solvatazione a 1034 kg/m³

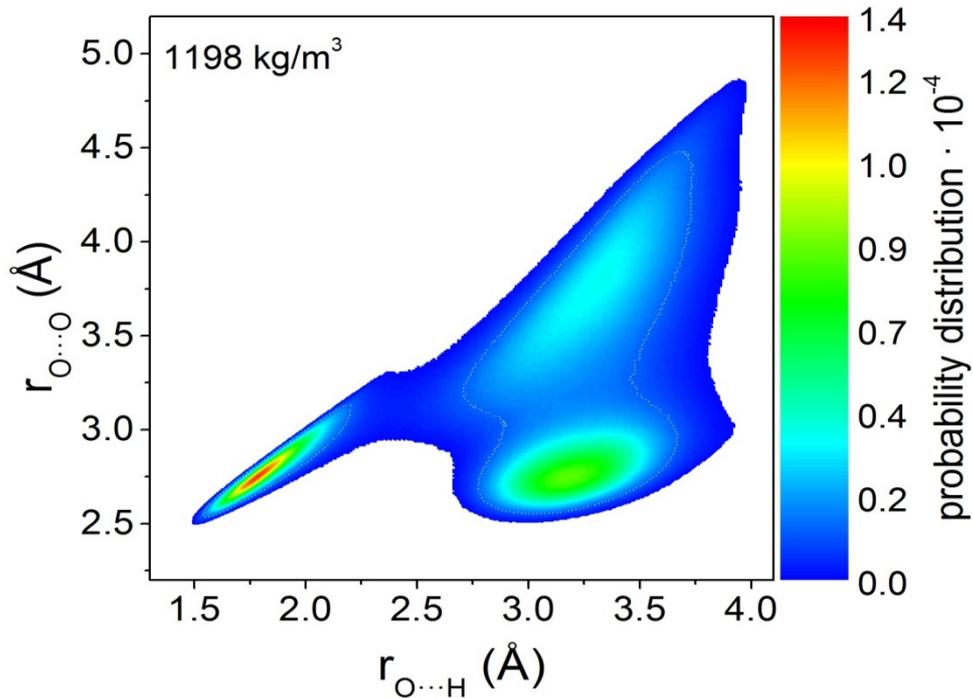


Figura 4.4: Configurazione spaziale per le molecole d'acqua nella prima e nella seconda shell di solvatazione a 1198 kg/m^3

Le due regioni con distanze O---O più corte di 3.3 \AA (prima shell di solvatazione), ascrivibili alle interazioni di legame a idrogeno di accettore e donatore con distanze O---H più piccole e più grandi di 2.5 \AA , rispettivamente, sono solo leggermente influenzate all'aumentare della densità, come confermato dal valore del parametro di ordine tetraedrico [32], quasi costante a diversi valori di densità. La seconda shell invece si avvicina continuamente verso la prima, occupando i siti liberi interstiziali. L'aumento nella distribuzione di probabilità di trovare molecole d'acqua di seconda shell a distanze caratteristiche della prima shell di solvatazione è fornito dalle funzioni di distribuzione spaziali riportate in figura 4.5, a 1034 e 1198 kg/m^3 .

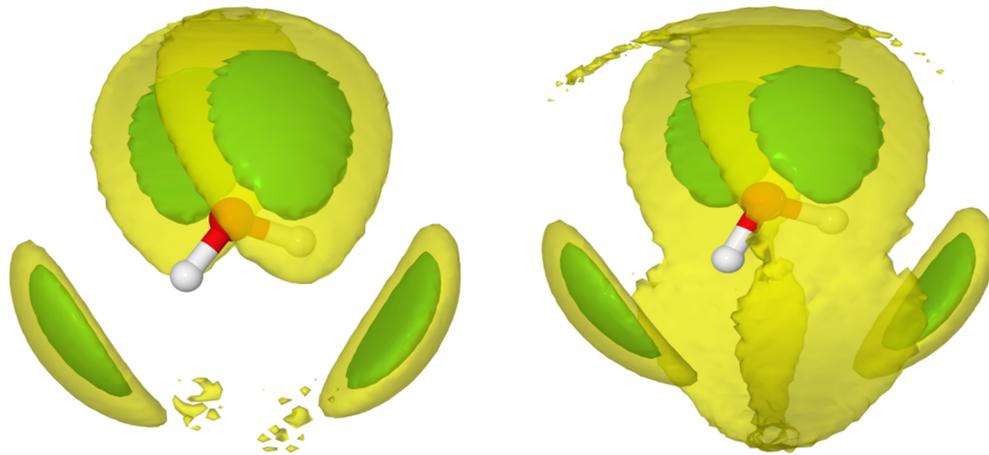


Figura 4.5: Regioni spaziali rappresentanti la probabilità di trovare molecole d'acqua legate ad idrogeno (in verde) e di seconda shell (in giallo) a 1034 kg/m^3 (a sinistra) ed a 1198 kg/m^3 (a destra)

Capitolo 5

Conclusioni

Sulla base dei dati sperimentali e computazionali, si conclude, in accordo con i precedenti studi [6, 13, 14, 17, 18], che l'acqua liquida è costituita da due strutture liquide, LDW ed HDW coesistenti, entrambe caratterizzate da una coordinazione tetraedrica, ma con una diversa configurazione delle molecole più vicine, essendo HDW 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/m^3 (0.2 GPa) e nessuna ulteriore accelerazione del moto orientazionale è osservata sopra questo valore: si ottiene così HDW.

Il tempo di vita vibrazionale, τ_v , diminuisce, nell'intervallo di temperatura studiato, solo in HDW ma con una minore pendenza rispetto all'anisotropia rotazionale, $R(t)$. Questo è coerente con la maggiore pendenza con cui la FWHM aumenta con la pressione in LDW rispetto a HDW. Modifiche della densità vibrazionale degli stati nelle due forme di acqua liquida sembrerebbe determinare la diminuzione del tempo di vita vibrazionale in HDW.

Interessante è la possibilità di rivelare il completamento della struttura HDW dalla dipendenza della FWHM del modo OD stretching dalla densità: questo rappresenta un metodo sperimentale facilmente accessibile per definire la regione P-T dove esiste solo HDW.

Come risultato di una simulazione di dinamica classica molecolare, in figura 5.1 viene mostrato il diagramma dell'acqua liquida in un determinato intervallo di P-T, proposto per la prima volta da Saitta e Datchi nel 2003 [14]. La curva tratteggiata suggerisce la regione in cui l'acqua modifica gradualmente la sua struttura, ma essa non rappresenta un'esatta separazione fra il dominio LDW e quello HDW.

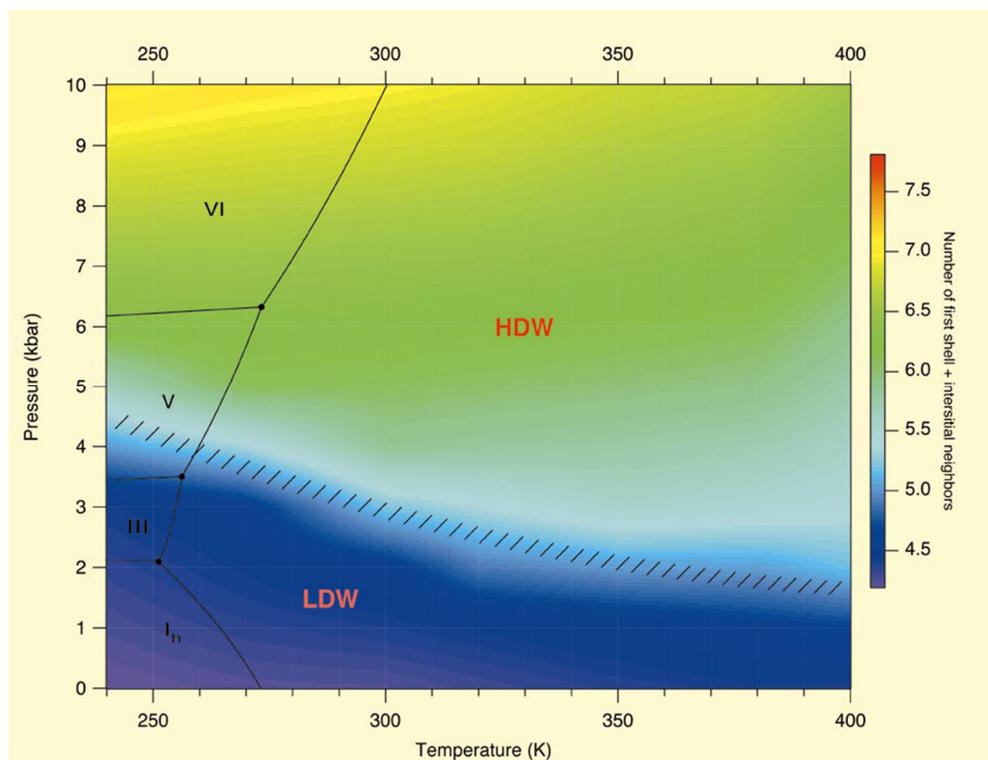


Figura 5.1 Diagramma dell'acqua liquida nell'intervallo di P-T considerato [14]

In figura 5.2 ci siamo proposti di rappresentare sperimentalmente un nuovo diagramma sulla base dei nostri dati, in cui la linea di “fase” è molto modificata. Ripetiamo che la trasformazione fra LDW e HDW non si tratta di una vera e propria transizione di fase, in quanto entrambe le forme coesistono e differiscono solo da un punto di vista strutturale. I punti vuoti rappresentano la variazione di pendenza della FWHM in funzione della densità. I triangoli rappresentano la variazione di pendenza dell’anisotropia rotazionale sperimentale (blu) e calcolata (rossa) con la densità. Il punto pieno è il valore di temperatura a pressione ambiente in cui l’acqua si comporta come HDW in accordo con i dati della FWHM e dell’anisotropia rotazionale. La linea ombreggiata è una rappresentazione sperimentale delle condizioni P-T in cui viene raggiunta la configurazione limite corrispondente al completamento dell’inserzione delle molecole di seconda shell nella prima.

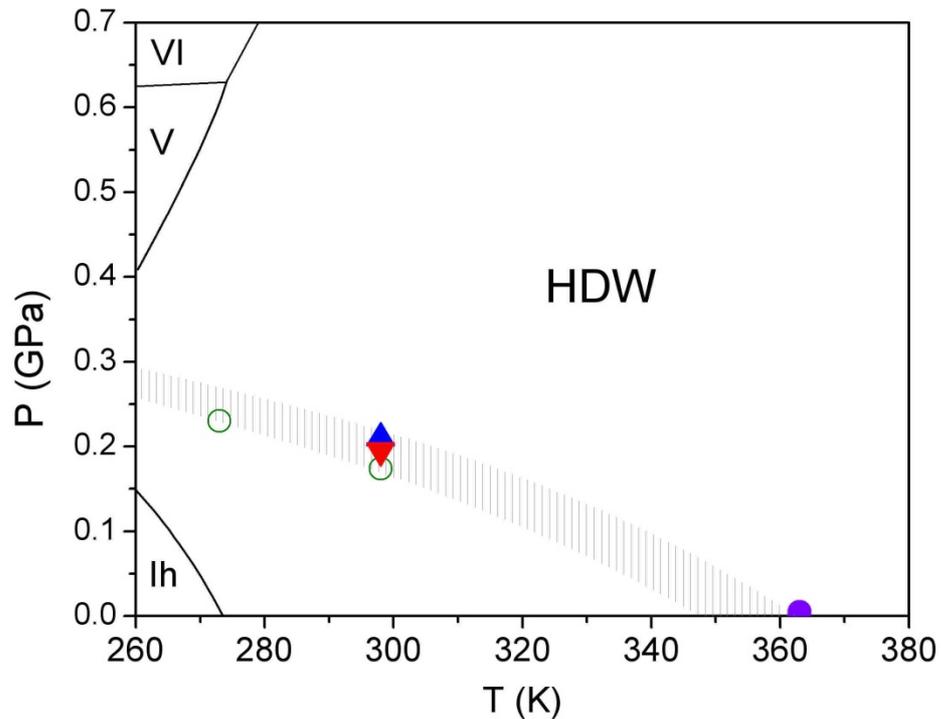


Figura 5.2: Identificazione sperimentale della regione P-T in cui il processo di inserzione interstiziale è completo (HDW)

Nonostante i risultati sorprendenti di questo lavoro, dovranno essere svolti ulteriori studi sull'acqua liquida. Il prossimo passo sarà quello di utilizzare la spettroscopia transiente pump-probe IR-2D, per ottenere informazioni dirette sulla dinamica del legame idrogeno. La tecnica consiste nell'eccitare con un impulso pump a banda stretta ($10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ FWHM) il modo dello stretching OD, per poi inviare impulsi probe a banda larga (300 cm^{-1} FWHM) a diverse frequenze, in modo da comprendere come si riorganizza la banda OD dopo che è stata eccitata localmente.

La conoscenza dell'intervallo P-T in cui questi cambiamenti di struttura avvengono e la conoscenza della natura di queste due forme di acqua liquida hanno un'importanza notevole in molti processi che si verificano nell'intervallo di pressione indicato. È

ormai ben noto che la vita esiste in condizioni estreme di alta pressione. Microrganismi sono stati scoperti svilupparsi in ambienti caratterizzati da un enorme intervallo di pressione, temperatura e composizione. L'intervallo di condizioni fisico-chimiche, sotto il quale la vita microbica è stata osservata, ha continuato ad espandersi verso ambienti sempre più estremi da un punto di vista termodinamico. A causa della difficoltà nell'accedere ad ambienti influenzati dall'alta pressione, poche sono le informazioni disponibili sulle comunità microbiche degli oceani profondi e sul loro fisiologico adattamento alle alte pressioni idrostatiche. L'attuale conoscenza della vita ad alta pressione deriva dagli studi su microrganismi capaci di svilupparsi a pressioni di 10-130 MPa, valori molto al di sotto di quelli usati tipicamente per valutare la sopravvivenza di microbi o per studiare i loro sistemi macromolecolari. Ciononostante, gli adattamenti alla crescita ed allo sviluppo, anche a queste modeste pressioni, forniscono preziose informazioni necessarie alla comprensione dell'adattamento della vita in un mondo ad alta pressione. Gli studi della fisica e della chimica ad alta pressione di sistemi macromolecolari essenziali alla vita danno un completamento ed un sostegno alle indagini biologiche ad alta pressione. Particolare attenzione viene prestata agli effetti della pressione sulle membrane lipidiche, sulle proteine e sugli acidi nucleici, le principali macromolecole della cellula [35].

Un altro aspetto di particolare rilievo riguarda la chimica del carbonio in ambienti acquosi. Infatti, la sua solubilità, o meglio quella di piccoli idrocarburi e CO_2 , nei fluidi di crosta o di mantello, varia con la pressione e la temperatura. A determinate condizioni di pressione e temperatura, CO_2 ed CH_4 diventano

completamente miscibili con H₂O, permettendo ai fluidi di crosta e di mantello di essere altamente concentrati in carbonio. Ad alte concentrazioni, tali specie con H₂O giocano un ruolo fondamentale nel controllo della mobilità degli elementi che formano le rocce in vari scenari geofisici. Gli sviluppi nell'approccio, con una DAC idrotermica, alla solubilità dei minerali ed alla caratterizzazione dei fluidi hanno permesso un più robusto lavoro sperimentale a condizioni di pressione e temperature elevate. In più, il riconoscimento della relativa semplicità del comportamento dell'acqua a tali condizioni ha portato all'utilizzo di semplici correlazioni fra la solubilità dei minerali e gli equilibri omogenei con la densità dell'acqua [36].

Il nostro lavoro di tesi è stato il primo in assoluto ad accoppiare una tecnica per la generazione di alte pressioni con la spettroscopia transiente IR pump-probe. È stato possibile studiare le dinamiche di processi che avvengono entro una scala di tempo dell'ordine dei ps, fino a $P \leq 1$ GPa. Questo lavoro può essere il punto di partenza per studi futuri, che potranno approfondire le nostre asserzioni e migliorare i nostri dati, oppure per revisionare le teorie formulate in passato e per modificare le correlazioni che esistono fra il regime di stabilità termodinamica dell'acqua liquida col regime sotto-raffreddato.

Bibliografia

- [1] V. Schettino, R. Bini, M. Ceppatelli, L. Ciabini, M. Citroni, Chemical reactions at very high pressure, *Advances in Chem. Phys.*, **131** (2005)
- [2] R. Bini, V. Schettino, HP-materials, *World Scientific Book* (2013)
- [3] V. Schettino, R. Bini, Molecules under extreme conditions: Chemical reactions at high pressure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003)
- [4] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, Perspective on the structure of liquid water, *Chem. Phys.*, **389**, 1 (2011)
- [5] M. Chaplin, Water Structure and Science, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
- [6] A. K. Soper, M. A. Ricci, Structure of High-Density and Low-Density Water, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2881 (2000)
- [7] D. Laage, J. T. Hynes, A Molecular Jump Mechanism of Water Reorientation, *Science*, **311**, 832 (2006)
- [8] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, Phase behaviour of metastable water, *Nature*, **360**, 324 (1992)
- [9] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, H. E. Stanley, Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water, *Phys. Rev. E*, **53**, 6144 (1996); L. P. N. Rebelo, P. G. Debenedetti, S. Sastry, Singularity-free interpretation of the

- thermodynamics of supercooled water. II. Thermal and volumetric behaviour, *J. Chem. Phys.*, **109**, 626 (1998)
- [10] C. A. Angell, Insights into Phases of Liquid Water from Study of its Unusual Glass-Forming Properties, *Science*, **319**, 582 (2008)
- [11] O. Mishima, H. E. Stanley, The relationship between liquid, supercooled and glassy water, *Nature*, **396**, 329 (1998)
- [12] J. S. Tse, D.M. Shaw, D.D. Klug, S. Patchkovsii, G. Vankò, G. Monaco, M. Krisch, X-Ray Raman Spectroscopic Study of Water in the Condensed Phases, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 095502 (2008)
- [13] Th. Strässle, A. M. Saitta, Y. Le Godec, G. Hamel, S. Klotz, J. S. Loveday, R. J. Nelmes, Structure of Dense Liquid Water by Neutron Scattering to 6.5 GPa and 670 K, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 067801 (2006)
- [14] A. M. Saitta, F. Datchi, Structure and phase diagram of high-density water: The role of interstitial molecules, *Phys. Rev. E*, **67**, 020201 (2003)
- [15] M. Krisch, P. Loubeyre, G. Ruocco, F. Sette, A. Cunsolo, M. D'Astuto, R. LeToullec, M. Lorenzen, A. Mermet, G. Monaco, R. Verbeni, Pressure Evolution of the High-Frequency Sound Velocity in Liquid Water, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 125502 (2002)
- [16] M. Santoro, F. A. Gorelli, T. Scopigno, M. Kirsch, F. Sette, G. Ruocco, Pressure behaviour of the sound velocity of liquid water at room temperature in the terahertz regime, *Phys. Rev. B*, **84**, 092301 (2011)

- [17] F. Li, Q. Cui, Z. He, T. Cui, J. Zhang, Q. Zhou, G. Zou, S. Sasaki, High pressure.temperature Brillouin study of liquid water: Evidence of the structural transition form low-density water to high-density water, *J. Chem. Phys.*, **123**, 174511 (2005)
- [18] T. Kawamoto, S. Ochiai, H. Kagi, Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency, *J. Chem. Phys.*, **120**, 5867 (2004)
- [19] H. J. Bakker, J. L. Skinner, Vibrational Spectroscopy as a Probe of Structure and Dynamics in Liquid Water, *Chem. Rev.*, **110**, 1498 (2010)
- [20] J. C. Chervin, B. Canny, M. Mancinelli, Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells, *High Press. Res.*, **21**, 305 (2001)
- [21] L. R. Sutherland, Handbook of Nonlinear Optics(1996)
- [22] R. J. Speedy, C. A. Angell, Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45° C, *J. Chem. Phys.*, **65**, 851 (1976)
- [23] Springer-Verlag , Heidelberg, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Techink, *Landolt-Bornstein Series*, 6.Aufl., Bd II/f, 449 (1967)
- [24] H. J. Bakker, Y. L. A. Rezus, R. L. Timmer, Molecular Reorientation of Liquid Water Studied with Femtosecond Midinfrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 11523 (2008)

- [25] H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, New spectroscopy of water using tunable picosecond pulses in the infrared, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2092 (1991)
- [26] T. Elsaesser, H. J. Bakker, Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Process in the Condensed Phases, **3**, 31 (2002)
- [27] J. Deak, S. T. Rhea, L. K. Iwaki, D. D. Klott, Vibrational energy relaxation and spectral diffusion in water and deuterated water, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4866 (2000)
- [28] M. F. Kropman, H. K. Nienhuys, S. Woutersen, H. J. Bakker, Vibrational Relaxation and Hydrogen-Bond Dynamics of HDO:H₂O, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4622 (2001)
- [29] P. Ayotte, C. G. Bailey, G. H. Weddle, M. A. Johnson, Vibrational Spectroscopy of Small Br⁻·(H₂O)_n and I⁻·(H₂O)_n Clusters: Infrared Characterization of the Ionic Hydrogen Bond, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3067 (1998)
- [30] T. Steinel, J. B. Asbury, J. Zheng, M. D. Fayer, Watching Hydrogen Bonds Break: A Transient Absorption Study of Water, *J. Chem. Phys.*, **108**, 10957(2004)
- [31] Y. L. Rezus, H. J. Bakker, Orientalional dynamics of isotopically diluted H₂O and D₂O, *J. Chem. Phys.*, **125**, 144512 (2006)
- [32] Information on materials and methods is available on Science Online
- [33] W. Wagner, A. Pruss, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water

- Substance for General and Scientific Use, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387 (2002)
- [34] L. Piatkowski, K. B. Eisenthal, H. J. Bakker, Ultrafast intermolecular energy transfer in heavy water, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9033 (2009)
- [35] F. Meersman, I. Daniel, D. H. Bartlett, R. Winter, R. Hazael, P. F. McMillan, High-Pressure Biochemistry and Biophysics, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Carbon in Earth*, **75**, 607 (2013)
- [36] C. E. Manning, E. L. Shock, D. A. Sverjensky, The Chemistry of Carbon in Aqueous Fluids at Crustal and Upper-Mantle Conditions: Experimental and Theoretical Constraints, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Carbon in Earth*, **75**, 109 (2013)

Ringraziamenti

In primis, voglio ringraziare le persone fantastiche che ho trovato al LENS, Roberto, Margherita, Samuele ed Andrea, per avermi aiutato a portare alla luce questa tesi, per la loro infinita pazienza e disponibilità nei miei confronti. Sono contento che esistano persone come voi che contribuiscano allo sviluppo della ricerca in questo paese.

Adesso tocca alla Family. Ai miei genitori, Stefano e Patrizia: non c'è discorso o parola che possa esprimere quello che avete fatto per me fino ad oggi; se sono così e qui, è anche grazie al vostro sostegno in tutti i campi. A Veronica, la mi' sorellona grulla che mi ha cresciuto, a Matteo ed allo splendido Niccolò, che mi fa sentire zio a tutti gli effetti, anche se ha 8 mesi. E poi alle nonne, Franca ed Elsa, ad Aldo, al mi' zio Marco ed alla Vale, ad Edo, Elisa ed Andrea. Siamo relativamente pochi, ma ad ognuno di voi voglio un bene dell'anima.

Passiamo ai miei amici. Ai due membri del Triumvirato, Matteo e Dany, i miei due Amici più cari; il mio "grazie" va soprattutto al fatto che siete parte della mia quotidianità, per le esperienze passate insieme. In sintesi, due persone su cui poter contare (1,2,3...). Da non trascurare, Marco, l'"artista" della combriccola, sempre impegnato con i suoi "studi" a Roma, i suoi "hobby" ed i suoi caffè con le amiche. Anche se siamo lontani e se non ci sentiamo quasi mai, questo non vuol dire che non ti voglia bene, al pari dei sopracitati. Ossequi anche ad un altro mio "fratello", Fabrizio: ti voglio bene e penso di non averti mai

ringraziato per l'assistenza nei momenti offuscati dal CH₃-CH₂-OH.

Ringrazio i membri autorevoli della Piazzetta: l'immenso Mauro, il Falcia, il Matte (ACAB per gli amici), le pasticciere Francesca e Claudia, la segretaria Sabrina e la irreperibile Costa, che mi hanno trasmesso un po' (ma appena, appena) della loro follia. Senza di loro sarei un po' meno pazzo ed un po' meno babbeo (sì, ok, non è colpa vostra; è stato il flashino!!!).

Ringrazio le mie due Amiche, Gemma ed Emily, due persone speciali a loro modo, delle quali mi fido ciecamente, alle quali mi affido se ho bisogno di un parere femminile e, viceversa, metto a loro completa disposizione le mie orecchie e la mia attenzione ogni qualvolta abbiano voglia di parlare.

Considerazioni a parte vanno fatte per Matteo, il Briga, anche lui un Amico (o Amica, a seconda delle situazioni). È vero quando dico che senza di lui non sarei arrivato a questo giorno; mi ha dato un'enorme mano, aiutandomi materialmente ed anche moralmen... (no, quello no, visto che è privo di compassione!) a superare tutti gli ostacoli che si sono presentati nel corso di questi anni. E poi, come non ringraziare Riccardo (da Riva Ombrosa) e Duccio? Mi mancano le nostre partite a tressette, condite da bestemmie perché non hai in mano uno stillo, proverbi prettamente "rufinesi" e sclerate per una vittoria insperata. Ed ancora: la Chiara (per dire qualcosa, devo ancora leggere un libro sull'argomento), Bernardo (detto anche "Pescoska"), Costy, la Steffi Graf dei poveri, corredata di Luciano (con il quale ho condiviso un esame e parecchie tribune al Novoli), la Mary (conduttrice dei "Bellissimi di Rete 4"), la Cristina (o Crostina, quando si ha fame), la Lucre (mani di hobbit), Mery la rossa

(grazie per l'elezione a "Chimico più bello"), Nicco (compagno di incidenti oleosi), il Tesi, il gruppo di Prato – la Cate, lo stilista Bessi, il piromane Luche, l'italo-svevo Mungiu, Emilio l'analitico, il sindacalista Roberto Loveable, il pornodivo Benelli ed il Bernardi, che, da quando ha scoperto le pizze surgelate ed il forno a microonde, sembra un'altra persona. Chiunque abbia dimenticato e si senta ferito, lo includo nel ringraziamento generale a tutti i ragazzi e ragazze del Polo Scientifico di Sesto Fiorentino.

Siccome non riusciamo ad organizzare un aperitivo o una serata decente, un ringraziamento va a tutti gli amici ed amiche di palestra: il nonno Roberto, l'altro Roberto D.C. (che non sta per District of Columbia), il Beca (ha preso residenza all'Hops), il Picchio, Nino (il mio parrucchiere), Ian, Rossano (sei una grande persona), Pina con la sua felpa di Donald Duck, Martina (personal trainer, ma solo per gli addominali).

Ringrazio la BluClinic e le competenti persone che vi ho trovato: Stefano, Pippo (il mi' omo di fiducia), Paolino, Jack e Marco. Con voi, la riabilitazione è stata una passeggiata...(eh?!?!?!)
E, *last but not least*, ringrazio la Florence Family, che mi ha accolto come se fossi stato uno di loro da sempre e mi considerano un loro pari. Grazie a loro, ho riscoperto un po' di vitalità perduta, la voglia di fare banda e casino tutti i sabati sera. Un giorno riuscirò a darvi il mio contributo anche su un campo di calcio, e non solo per far serata.

Pensate che abbia finito? Sì, ho finito. Per chi ho ringraziato, per chi no, per le persone, al momento ignote, che lasceranno un'impronta nella mia vita, ci vediamo fra un par d'anni, ai ringraziamenti della tesi magistrale. Dimenticavo, un saluto a te!