



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

Studio di dinamiche strutturali indotte da un riscaldamento ultraveloce nei Ghiacci I_h e VI

Investigation of structural dynamics induced by ultrafast heating in Ice I_h e VI

Relatore

Prof. Roberto Bini

Correlatore

Dott. Margherita Citroni

Candidato

Maria Taddei

Indice

Introduzione	4
1 Dinamica di fusione ultraveloce	8
1.1 Il thermal jump e il superheating del ghiaccio.	8
1.2 La dinamica di fusione.	9
2 Scattering elastico	13
2.1 Fondamenti teorici.	13
3 Parte sperimentale	18
3.1 I campioni.	18
3.2 Set-up sperimentale	24
4 Risultati sperimentali	31
5 Discussione	57
6 Conclusioni	63
Bibliografia	66

Introduzione

La dinamica strutturale di una transizione solido-liquido è un argomento che, malgrado i numerosi studi a riguardo, si presenta scarsamente caratterizzato in ambito chimico fisico. Di particolare interesse in questo contesto sono le dinamiche strutturali dell'acqua. A motivo del ruolo fondamentale che l'acqua trova in natura, l'analisi delle sue proprietà fisiche segue nella scienza una lunga tradizione. Risulta quindi di grande interesse cercare di comprendere il meccanismo e la cinetica che insieme descrivono le transizioni di fase ghiaccio-acqua. I fattori incidenti su questa dinamica strutturale, che a livello termodinamico definiamo come temperatura e pressione, a livello microscopico si riconducono alle proprietà del network tridimensionale [1] di legami a idrogeno che caratterizzano il sistema. Genericamente ogni molecola d'acqua è coinvolta in quattro di questi legami: due in cui la molecola agisce da donatrice di protoni, due in cui agisce da accettrice di protoni. La dinamica strutturale è perciò intimamente correlata ai moti vibrazionali dei gruppi soggetti a legame a idrogeno, alla rottura e formazione dei legami a idrogeno, e/o al trasferimento di atomi di idrogeno [2].

A livello fisico il processo di fusione di una sostanza si caratterizza dal modo in cui questo è indotto. La forma più comune è sicuramente la fusione termica, per la quale la sostanza è scaldata fino al punto in cui i suoi atomi (molecole) acquisiscono un'energia traslazionale tale da distruggere il reticolo che li contiene. Si parla quindi del passaggio da una fase cristallina ordinata, caratterizzata da soli modi vibrazionali collettivi, a una fase liquida disordinata, dove modi traslazionali e vibrazionali di singola molecola coesistono. Ordinariamente la fusione ha inizio alla superficie del cristallo mediante nucleazione eterogenea e a temperature superiori alla temperatura di fusione [3]. Nel momento in cui il fenomeno di superficie è impedito, ha luogo quello di massa [4,5] in cui la fusione della massa cristallina avviene secondo nucleazione omogenea.

Per studiare la dinamica di fusione omogenea è necessario che l'evento che la determina sia temporalmente molto più breve della stessa fusione. L'energia richiesta per il processo non è elevata ed un modo per indurre la fusione può essere mediante l'utilizzo di un impulso laser corto e intenso. Questo metodo permette di sfruttare una

scala temporale ultraveloce che fornisce l'accesso ai fenomeni che avvengono nel dominio dei picosecondi, fino anche dei femtosecondi. La fusione termica del ghiaccio segue un processo di nucleazione che inizia localmente per poi propagarsi in tutto il cristallo, con una dipendenza temporale relativa alla quantità di energia depositata. La tecnica che induce questa rapida transizione di fase, utilizzando potenza e frequenza opportuna, è definita con il termine di *temperature jump* (T-Jump). A livello microscopico quello che avviene è l'eccitazione vibrazionale delle molecole d'acqua irraggiate e successivamente una redistribuzione di calore tra le molecole circostanti, attraverso il fenomeno della termalizzazione, omogeneizzazione della temperatura tramite rilassamento vibrazionale.

Per monitorare il processo di fusione, la tecnica di probe deve poter sondare la dinamica nei tempi fenomenologici di fusione. Nell'ambito degli studi strutturali di dinamiche ultraveloci è stata così genericamente utilizzata la tecnica di spettroscopia in assorbimento infrarosso e di diffrazione dei raggi X [2,6]. In seguito a esperimenti spettroscopici sono state fatte anche numerose simulazioni al computer in grado di fissare molti degli aspetti associati alla fusione [7]. Utilizzando simulazioni classiche di dinamica molecolare, sono state verificate le scale temporali riscontrate sperimentalmente per la cinetica iniziale studiata. Ne è stato così dedotto un meccanismo che parte dall'eccitazione dello stretching dell'OH caratterizzando l'evoluzione temporale di un tipico sistema che fonde [6,7]: durante l'impulso la temperatura aumenta e l'energia cinetica definita porta alla fusione iniziale dopo pochi picosecondi; il fenomeno arriva a completezza dopo circa 15-20 ps per la rottura di legami a idrogeno in punti localizzati ("melt seed") e poi si estende a tutto il corpo cristallino.

Mediante tecniche differenti sono stati tracciati numerosi profili sperimentali della fusione, caratterizzandone la dinamica in due intervalli di tempo distinti e separati da un intermezzo temporale lasciato irrisolto. Con l'utilizzo di tecniche ultraveloci sono, infatti, stati descritti i fenomeni che avvengono nell'arco dei femtosecondi fino al primo nanosecondo, mentre con tecniche fotografiche sono stati descritti i fenomeni successivi ai primi millisecondi. L'analisi in tempi successivi ai picosecondi è stata definita a partire da un fenomeno fondamentale di cui, da poco, è stato scoperto essere soggetto anche il ghiaccio, secondo sue specifiche condizioni di partenza [2].

Parliamo, infatti, del “superheating”, ovvero il sovra-riscaldamento, oltre la temperatura di fusione del solido senza passaggio di stato. Questo fenomeno è vincolato alla qualità del cristallo e impedito nel momento in cui ha luogo la nucleazione eterogenea per fusione di superficie. Perché abbia luogo è necessario che il reticolo cristallino, soggetto all’aumento di temperatura, non presenti, approssimativamente, quelli che sono generalmente i centri di nucleazione, ovvero difetti, impurezze e superfici interne.

Studi recenti [2] hanno dimostrato che il riscaldamento ultraveloce del ghiaccio tramite laser, non permettendo la fusione di superficie, in generale rende possibile il sostanziale sovra-riscaldamento della fase solida. È così che un cristallo può rimanere ad una temperatura superiore a quella propria di fusione senza fondere, anche per un intervallo di tempo di alcuni nanosecondi; tempo permesso prima che un germe di fuso si formi e porti ad un ripido decadimento esponenziale del numero di legami a idrogeno che ne definiscono il sistema: la fusione secondo nucleazione omogenea.

Il lavoro proposto in questa tesi ha lo scopo di andare a caratterizzare il processo di fusione indotto da riscaldamento ultraveloce per impulso laser nel campo infrarosso. L’analisi proposta è su scala temporale che va da pochi nanosecondi fino ai millisecondi, cercando di verificare il superheating del ghiaccio e di analizzare il processo successivo di fusione. Una descrizione di questo fenomeno su tale scala temporale, che corrisponde, dimensionalmente, a seguire il processo di fusione dal regime microscopico a quello mesoscopico, non è stata, infatti, ancora trattata. La tecnica utilizzata per indurre la fusione nel campione è stata quella di T-jump. Come sonda, per studiare la formazione e crescita di nuclei liquidi all’interno della matrice ghiaccio ovvero seguire le dinamica strutturale del processo e valutarne la cinetica associata, la tecnica utilizzata è stata quella di scattering. Grazie alla possibilità di operare in condizioni sia di temperatura che di pressione variabili, abbiamo studiato la fusione in due strutture cristalline differenti di ghiaccio. Il ghiaccio Ih è stato ottenuto a pressione ambiente e a temperatura inferiore a quella di cristallizzazione (circa -20°C), mentre il ghiaccio VI in seguito ad una diminuzione di temperatura a pressione di circa 1.2 GPa.

La tesi è organizzata nel modo seguente. Il primo capitolo descrive la dinamica di fusione con tecnica ultraveloce studiata nel regime temporale di pochi picosecondi

perciò a tempi inferiori a quelli trattati da questo lavoro sperimentale. Il secondo capitolo descrive il processo di scattering sfruttato per seguire la dinamica strutturale di fusione. Nel terzo capitolo sono spiegate le tecniche che sono state utilizzate e l'apparato sperimentale a esse associato, in relazione alla descrizione dei sistemi di temperatura e pressione richiesti per i campioni presi in considerazione. Nel capitolo quattro sono riportati i risultati sperimentali ottenuti in laboratorio e la metodologia di analisi dei dati. Nel successivo capitolo cinque i risultati ottenuti sono stati discussi e le conclusioni sono state infine esposte nel capitolo sei.

1 Dinamica di fusione ultraveloce

Il processo di fusione del ghiaccio mediante riscaldamento ultraveloce, è stato studiato nella scala temporale di centinaia di ps da alcuni ricercatori dell'università di Monaco [2,4,8]. Gli autori si sono proposti di investigare le proprietà fisiche dell'acqua trattandole in relazione al parametro di temperatura. In particolare è stata studiata la fusione come un processo governato, nelle modifiche strutturali del ghiaccio, dalle proprietà del network di legami a idrogeno. Lo scopo di questi studi è stato quello di qualificare il legame a idrogeno, la sua stabilità e il suo peso in natura, cercando di aprire la strada a una più fondata manipolazione dei materiali con questa tipologia di legami.

1.1 Il thermal jump e il superheating del ghiaccio

La tecnica utilizzata, “*ultrafast temperature jump*”, applicata su un campione di ghiaccio isotopicamente misto 15 M HDO in D₂O, si basa sull'utilizzo dei legami a H come sonda del sistema, sfruttando il tempo di vita nei picosecondi dello stato vibrazionale eccitato dello stretching idrossilico, gruppo OH o OD [2,4,8]. La frequenza di eccitazione utilizzata in questi studi era risonante con la banda di stretching (intervallo 2000-4000 cm⁻¹) permettendo una deposizione e redistribuzione rapida dell'energia. Una spettroscopia a doppia risonanza in infrarosso eseguita inizialmente su un campione a temperature differenti ha permesso di distinguere le strutture locali del sistema, con la risoluzione temporale dei picosecondi. L'evoluzione temporale dell'assorbimento indotto, ha dimostrato un andamento del processo di fusione del ghiaccio modellizzabile tramite due costanti di tempo esponenziali: la prima in accordo con il tempo di vita del modo vibrazionale (≤ 0.5 ps), e la seconda associata alla redistribuzione dell'energia tramite vibrazioni intermolecolari a bassa frequenza (termalizzazione, $8,7 \pm 0.5$ ps), caratterizzando la fusione ultraveloce. La dinamica di fusione si completa nel regime dei picosecondi e si caratterizza in due diversi step: l'uno relativo all'assorbimento dell'energia inviata con eccitazione dei modi vibrazionali delle molecole d'acqua, l'altro relativo ad una redistribuzione di questa energia nei modi esterni del reticolo, determinandone un

aumento di temperatura. I modi di stretching sono stati poi utilizzati come termometro della temperatura locale del ghiaccio stimando l'aumento termico associato all'impulso.

Aumentando la temperatura di partenza del campione è stato anche verificato un più veloce processo di termalizzazione (5.4 ± 0.5 ps) e attraverso l'analisi dell'evoluzione temporale degli spettri di assorbimento del ghiaccio HDO, è stata verificata l'assenza di fuso all'interno del campione oltre circa 1.33 ns. La temperatura raggiunta in questo stato è stata valutata ben oltre la temperatura di fusione del ghiaccio, con un tempo di permanenza di questo effettivo superheating, maggiore del tempo di termalizzazione stesso del campione. Il superheating si presenta così come uno stato in cui il reticolo riesce a mantenere la propria struttura cristallina nonostante che l'energia cinetica al suo interno sia teoricamente sufficiente per portarne la rottura completa. Seguendo un aumento progressivo dell'energia depositata sul campione, è stata accertata poi la presenza di un massimo, ovvero un valore massimo di temperatura, oltre il quale la struttura cristallina del ghiaccio non riesce più a sostenere le tensioni interne. Questa è stata valutata di 330 ± 10 K, osservando, a energie superiori, la fusione parziale. Questo risultato ha rilevato così la forte stabilità della struttura dei legami a idrogeno, tenendo conto di una forte influenza da parte della temperatura iniziale e delle impurezze del campione, sul risultato.

È possibile dedurre che il riscaldamento ultraveloce tramite raggio laser della massa del ghiaccio non permette la fusione di superficie, favorendo il fenomeno di nucleazione omogenea. Il campione deve comunque presentarsi con poche impurità e difetti, in altre parole il minor numero di agenti scatenanti la nucleazione eterogenea. La fase solida dell'acqua in particolare presenta dei difetti topologici dovuti alla forte direzionalità dei suoi legami a idrogeno ed è quindi necessario avere al meglio la qualità dei cristalli.

1.2 La dinamica di fusione

A seguito della deposizione di un quantitativo di energia superiore al limite di superheating misurato, è stato possibile studiare la dinamica di fusione parziale [8]. Per tempi inferiori ai 20 ps è stato osservato uno spostamento della banda di assorbimento dell'OH verso frequenze più alte che, caratteristico di un campione

acqua-ghiaccio, ha indicato la transizione di fase.

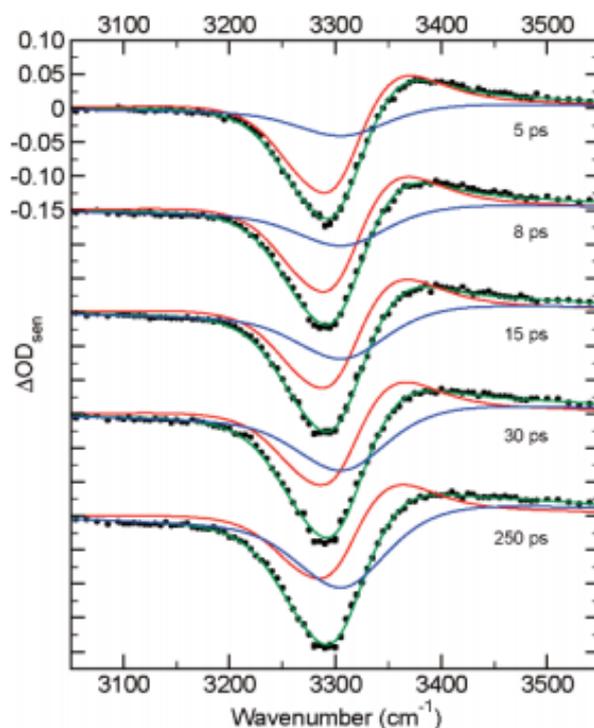


Figura 1. [8] Evoluzione nel tempo del processo di fusione su un campione di HDO:D2O irraggiato con un'energia pari a $165 \pm 5 \text{ J cm}^{-3}$ a $T = 255 \text{ K}$. I dati sperimentali sono mostrati come punti mentre le linee continue mostrano dati calcolati: la curva rossa per ghiaccio sovrariscaldato, la curva blu per un campione di liquido fuso, la curva verde come sovrapposizione dei due contributi.

La formazione del liquido e quindi la rottura dei legami a idrogeno, inizia ad aver luogo già nei primi picosecondi, ovvero durante il processo di termalizzazione, quando l'energia si trasferisce dal modo di stretching eccitato dell'OH al sistema di vibrazioni di legame intermolecolari.

Tramite i dati ottenuti è stato possibile anche ricostruire l'evoluzione temporale della frazione di fuso (figura 2a).

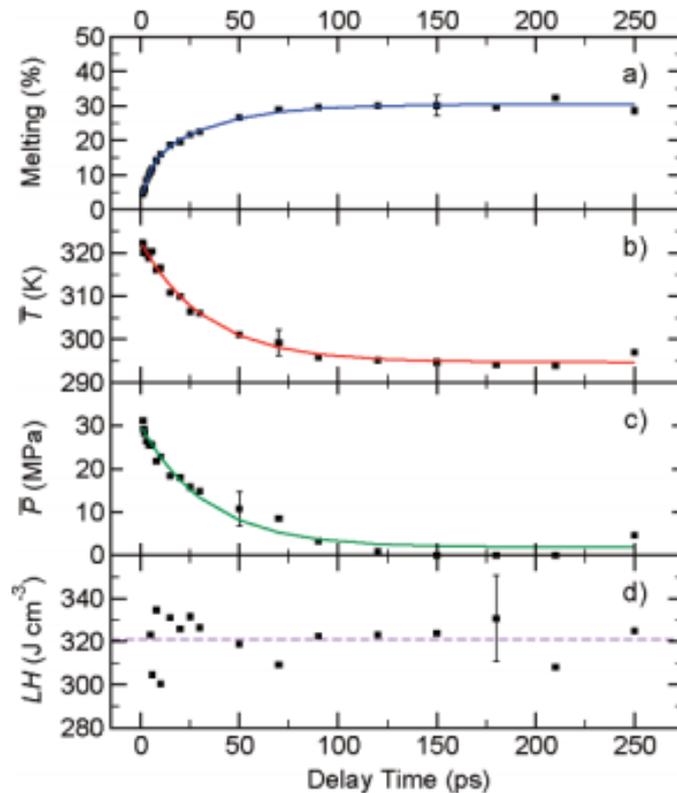


Figura 2. [8] Cinetiche della fusione parziale del ghiaccio HDO:D2O: (a) evoluzione temporale della quantità di liquido fuso; (b, c) evoluzione temporale del ghiaccio residuo secondo temperatura e pressione media; (d) calore latente consumato durante il processo di fusione.

L'analisi dei dati ottenuti ha permesso di ritenere il processo di termalizzazione come processo di avvio della fusione parziale del ghiaccio. È stato verificato che la fusione non possa iniziare con il progressivo avanzamento del fronte di fuso a partire dalla superficie del campione ma che, alla luce di calcoli teorici, la fusione prodotta dal soprariscaldamento abbia inizio con clusters di fuso, caratterizzati da un'instabilità elastica e vibrazionale indotta termicamente [9,10]. L'ipotesi finale proposta è stata quindi quella di guardare alla fusione omogenea come a una prima formazione di piccole gocce d'acqua all'interno della massa cristallina di ghiaccio.

È stata osservata poi una seconda fase del processo di fusione, fatta corrispondere all'avanzamento della transizione a questi confini di fase generati internamente. La dinamica ha associata una diminuzione di temperatura, in relazione a un consumo

dell'energia termica del ghiaccio soprariscaldato rimanente. Il calore è trasferito dal ghiaccio all'interfaccia ghiaccio-acqua per conducibilità termica. È stata poi stimata la dimensione dei primi germi di fuso tenendo conto della variazione della temperatura media nel ghiaccio rimasto, del valore del calore specifico, della densità del ghiaccio e del suo fattore di conducibilità termica. La dimensione dei cluster di liquido è stata stimata intorno ai 10-20 nm. Come conclusione il processo di fusione è stato considerato collettivo e non legato alla rottura singola di legami a idrogeno in quanto facenti parti di un network così complesso.

2 Scattering elastico

Come già detto lo scopo di questa tesi è quello di analizzare la dinamica del fenomeno di fusione. Ciò è stato possibile seguendo la variazione nel tempo del fenomeno di diffusione ottica o scattering all'interfaccia solido-liquido. È stato così possibile ricostruire nel tempo la dinamica strutturale che si genera all'interno del ghiaccio per assorbimento e successiva termalizzazione dell'energia. Come abbiamo visto, infatti, con il processo di termalizzazione, all'interno del campione, si vengono a creare delle superfici d'interfase ghiaccio-acqua che definiscono due regioni distinte a indice di rifrazione differente ovvero i cluster d'acqua, che sono in formazione e crescita all'interno della matrice cristallina.

2.1 Fondamenti teorici

Lo scattering generato da onde elettromagnetiche per irraggiamento di un sistema è associato all'eterogeneità di questo. Ogni volta che un'onda piana incide su di un oggetto delimitato in modo discreto e con caratteristiche ottiche differenti da quelle del mezzo in cui si trova, allora si genera in risposta un'onda di scattering. Sia per l'onda incidente che per quella di scattering la direzione di oscillazione del campo elettrico ne determina la polarizzazione [11].

Quando una molecola si viene a trovare in un campo elettrico esterno si genera in essa un dipolo (indotto). Questa separazione di carica oscillante all'interno delle molecole, è data dalla perturbazione delle nuvole elettroniche, generata dall'interazione con l'onda elettromagnetica associata al campo: il dipolo indotto oscilla così con la stessa frequenza della radiazione [11]. Il dipolo indotto può accoppiarsi con una vibrazione del sistema con una variazione del fattore di polarizzabilità funzione della coordinata vibrazionale e indice del grado di spostamento degli elettroni nella molecola rispetto al nucleo.

La risposta del campione alla radiazione si può razionalizzare in base alla tipologia di urto classico che provoca la diffusione. Si hanno, infatti, urti elastici per i quali i fotoni sono diffusi con la stessa energia di quelli incidenti e urti anelastici, per i quali invece i fotoni sono diffusi a energia maggiore o minore di quella dei fotoni incidenti:

i primi sono infatti caratterizzati da intensità 10^5 - 10^6 volte maggiore dei secondi. Lo scattering elastico, processo di interesse in questa tesi, viene trattato e caratterizzato da due differenti teorie: la prima è la teoria dello scattering Rayleigh applicata a piccole particelle sferiche non assorbenti; la seconda è la teoria dello scattering di Mie relativo a particelle sferiche senza un particolare vincolo dimensionale. Si hanno così due inquadrature teoriche di cui una comprende come caso limite l'altra sulla base della dimensione delle particelle scatteranti.

Per descrivere in breve queste due trattazioni in riferimento ad una singola particella scatterante, mostriamo il sistema di coordinate sferiche utilizzato (figura 3).

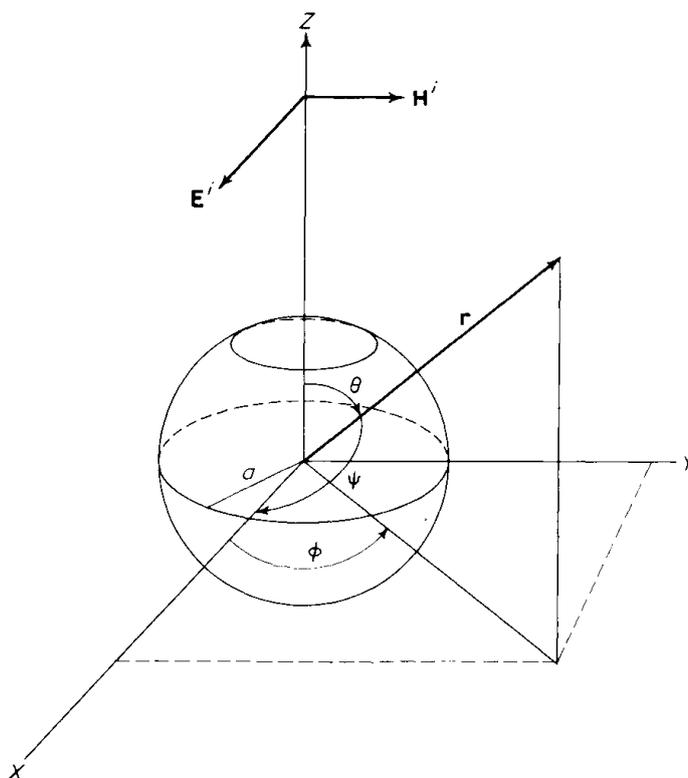


Figura 3. Geometria di scattering

L'onda incidente si propaga lungo l'asse z con il vettore campo elettrico polarizzato lungo l'asse x. La particella presa in considerazione, con raggio a , è considerata con il centro nell'origine e la direzione di scattering è definita dagli angoli Φ e θ . L'angolo θ è anche considerato l'angolo di osservazione e angolo di definizione del piano di scattering.

Per un raggio incidente d'intensità I_0 , l'intensità dell'onda scatterata, alla distanza r dalla particella e in corrispondenza, rispettivamente, dei due angoli di polarizzazione

verticale (Φ) e polarizzazione orizzontale (θ) rispetto al piano di scattering, è data da:

$$I_{\phi} = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 (\sin \phi)^2 \quad 2.1.1$$

$$I_{\theta} = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2 (\cos \theta)^2 \quad 2.1.2$$

In queste equazioni troviamo i parametri i_1 e i_2 ovvero quelle espressioni che definiscono l'intensità delle funzioni ampiezza relative alla radiazione uscente. Dalle due equazioni è possibile estrarre i due termini di sezione d'urto differenziale di scattering ovvero:

$$\sigma'_{\phi} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} i_1 (\sin \phi)^2 \quad 2.1.3$$

$$\sigma'_{\theta} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} i_2 (\cos \theta)^2 \quad 2.1.4$$

la cui media dà il valore di sezione d'urto di scattering differenziale con cui si esprime l'intensità di radiazione per un raggio incidente non polarizzato su una particella:

$$I_{scat} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma'_{scat} \quad 2.1.5$$

È importante a questo punto introdurre anche il parametro adimensionale con il quale viene trattato il raggio della sfera in unità di fattore $2\pi/\lambda$:

$$\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad 2.1.6$$

In questa espressione troviamo a come raggio della particella sferica e λ la relativa lunghezza d'onda di scattering, a sua volta definita a partire da quella della radiazione incidente (λ_0) e dall'indice di rifrazione del mezzo (m_0):

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{m_0} \quad 2.1.7$$

Infine l'indice di rifrazione della particella è dato dall'indice di rifrazione della luce (n) e un termine complesso associato al possibile assorbimento della particella:

$$m = n - ik \quad 2.1.8$$

Il raggio incidente, infatti, perde intensità a partire non solo dal fenomeno di scattering ma anche in seguito ad un assorbimento il cui valore è espresso dal parametro di sezione d'urto σ_{abs} .

Vediamo ora come i fattori appena espressi, sono caratterizzati all'interno dei differenti regimi delle due teorie di scattering accennate.

Regime Reyleigh

Lo scattering Rayleigh prevede delle restrizioni dimensionali ovvero che $\alpha \ll 1$ e $|\text{Im } \bar{m}| \ll 1$: queste condizioni corrispondono fisicamente al fatto che la particella sia sufficientemente piccola rispetto alla lunghezza d'onda del campo elettrico. La radiazione di scattering a partire da un raggio incidente non polarizzato, risulta fortemente polarizzata a 90° e la sezione d'urto di scattering totale e di assorbimento si presentano espresse come:

$$\sigma_{sca} = \frac{2\lambda^2}{3\pi} \alpha^6 \left| \frac{\bar{m}^2 - 1}{\bar{m}^2 + 2} \right|^2 \quad 2.1.9$$

$$\sigma_{abs} = \frac{-\lambda^2}{\pi} \alpha^3 \text{Im} \left\{ \frac{\bar{m}^2 - 1}{\bar{m}^2 + 2} \right\} \quad 2.1.10$$

Genericamente nella trattazione dello scattering Reyleigh la particella è approssimata a dielettrica, con, quindi, un fattore di assorbimento nullo ($\sigma_{abs}=0$). Com'è possibile vedere la sezione d'urto di scattering scala con la sesta potenza del parametro dimensionale della particella e quindi con la quarta potenza della lunghezza d'onda.

Regime di Mie

In questo caso trattiamo il fenomeno di scattering dato dall'irraggiamento, onda elettromagnetica piana, di una particella sferica omogenea di dimensioni arbitrarie. La sezione d'urto differenziale di scattering secondo questa trattazione si presenta espressa da:

$$\sigma'_{sca} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} (i_1 + i_2) \quad 2.1.11$$

In questa equazione le due funzioni d'intensità sono date ciascuna da una serie infinita dipendente da due funzioni angolari e due coefficienti di scattering. Questi ultimi due fattori si ritrovano così, anche nell'espressione relativa alla sezione d'urto totale di scattering:

$$\sigma_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n + 1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad 2.1.12$$

Definite a questo punto le equazioni fondamentali alla base delle due teorie di diffusione ottica, è importante riportare a livello grafico la relazione tra sezione d'urto e angolo di raccolta che mostri in modo chiaro la differenza di comportamento tra i due fenomeni (figura 4).

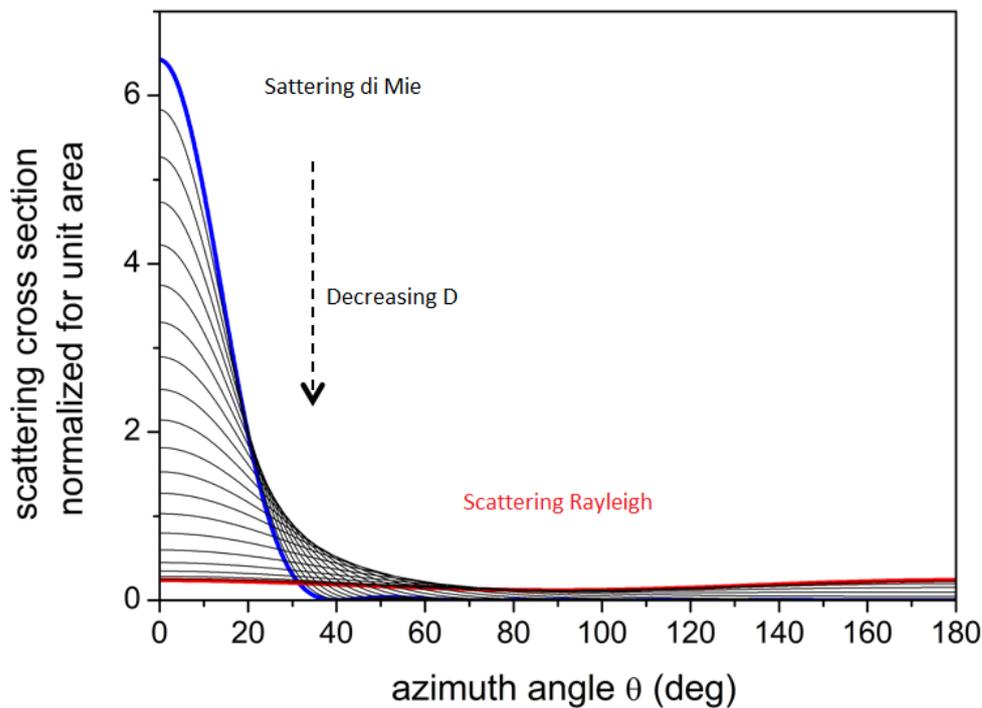


Figura 4. Distribuzione angolare della luce scatterata, in relazione alla forte dipendenza con la dimensione delle particelle (D =diametro).

Come possiamo vedere in questo grafico, lo scattering di Mie presenta una forte variazione di luce scatterata in relazione all'angolo di raccolta. Più le particelle sono grandi più aumenta la trasmissione in avanti: proprietà fondamentale dello scattering di Mie. Al contrario, quando le particelle sono piccole, e quindi vicine alle dimensioni della lunghezza d'onda, lo scattering si presenta distribuito su tutto l'angolo solido (Rayleigh).

3 Parte sperimentale

In questa tesi sono stati studiati due differenti cristalli di ghiaccio, il ghiaccio Ih e il ghiaccio VI. Questi cristalli richiedono due diversi metodi di preparazione in quanto stabili in regioni molto diverse dal diagramma di fase. Il ghiaccio Ih è stato, tra i due, oggetto di maggiori analisi, mentre i dati ottenuti con il ghiaccio VI sono stati essenzialmente utilizzati come conferma delle conclusioni tratte.

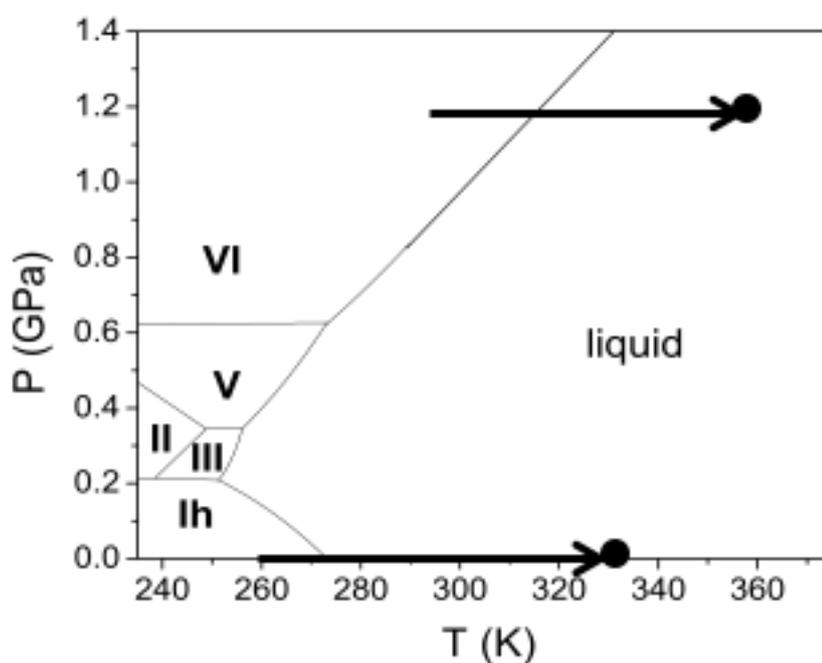


Figura 5. Diagramma di fase dell'acqua, troviamo segnate le transizioni effettuate con i due campioni di ghiaccio.

3.1 I campioni

L'acqua è caratterizzata da quindici fasi di ghiaccio, differenti in struttura cristallina e densità, che si formano dipendentemente dalle condizioni di temperatura e pressione.

Ghiaccio Ih

In natura l'acqua è prevalentemente costituita da una struttura cristallina esagonale, denominata ghiaccio Ih. Questa struttura è stabile a temperature inferiori a 0°C fino a -200°C, mantenendosi in un range di pressioni che va dalle condizioni atmosferiche,

fino a 0.2 GPa (figura 5). Il solido presenta una densità inferiore a quella del liquido: a pressione ambiente e temperatura di circa 4°C troviamo, infatti, la massima densità di 1 g/cm³, con conseguente diminuzione al tendere della temperatura a zero. Questa singolare caratteristica è in parte dovuta all'allineamento meno efficiente dei legami a idrogeno dato dall'impacchettamento nel cristallo. L'indice di rifrazione del ghiaccio Ih è di 1.31 e la sua struttura cristallina presenta ogni atomo di ossigeno circondato da altri quattro, posizionati nei vertici di un tetraedro regolare (figura 6).

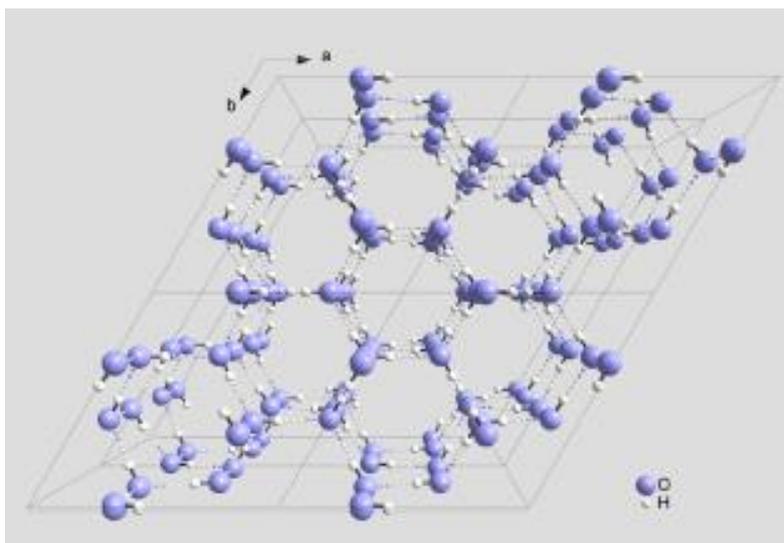


Figura 6. Struttura cristallina del ghiaccio Ih.

Il campione di ghiaccio Ih è stato preparato a partire da poche gocce di acqua pura depositate tra due finestre di fluorite (CaF₂), materiale utilizzato in quanto trasparente alle righe spettrali inviate al campione e esente da fluorescenza. Le finestre sono state separate da uno spaziatore di teflon, che ha determinato i 50 µm di spessore finale, e inserite all'interno di un torchio di alluminio. La cella è stata chiusa e fatta aderire a un criostato con raffreddamento a Peltier. Perché si avesse contatto termico, l'attacco è stato realizzato con pasta termica conduttiva a base di rame e grasso da vuoto.

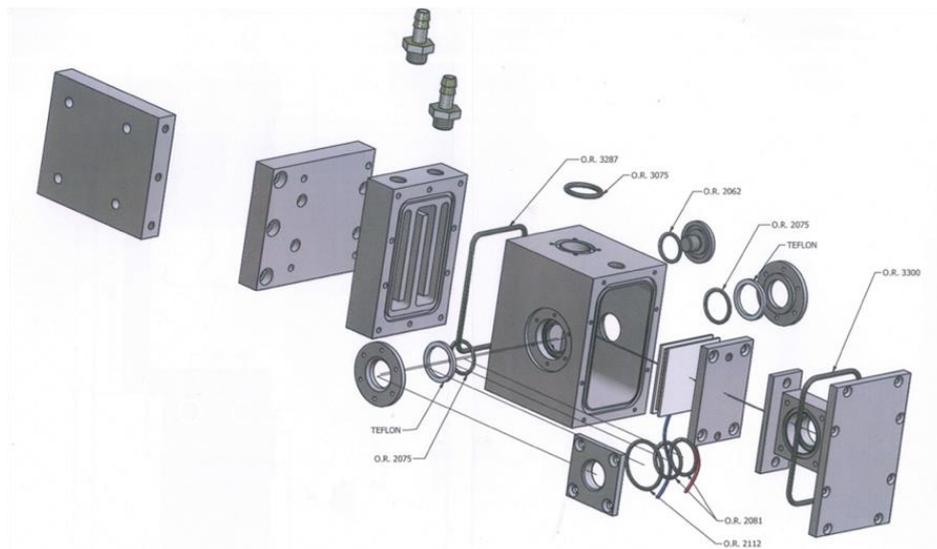


Figura 7. Parti costitutive del sistema di raffreddamento del campione con criostato e cella a bassa pressione.

All'interno del criostato è stato effettuato il vuoto con una pompa rotativa, in modo tale da non permettere il formarsi e depositarsi di vapor acqueo sulle finestre della cella. Il campione è stato sottoraffreddato per azione del criostato a una temperatura di circa -20°C , misurata in cella tramite l'utilizzo di una termocoppia. Il sottoraffreddamento è necessario a garantire la formazione della fase cristallina esagonale a partire del campione di acqua pura considerato, che, infatti, a pressione ambiente, richiede un minimo di -15°C . La temperatura è stata poi rialzata al valore desiderato.

Ghiaccio VI

Il ghiaccio VI è la seconda struttura cristallina dell'acqua pura, presa in considerazione. Si trova stabile a temperatura ambiente per pressioni comprese tra 1 GPa e 2,2 GPa. A causa della metastabilità del liquido, anche in questo caso è necessario operare una sovracompressione o un sottoraffreddamento per ottenere il cristallo.

Il ghiaccio VI si caratterizza di una struttura cristallina tetragonale in cui ogni molecola d'acqua è legata attraverso legame a idrogeno ad altre quattro. Si costituisce di due reticoli identici interpenetrati, ciascuno con elemento strutturale ottaedrico.

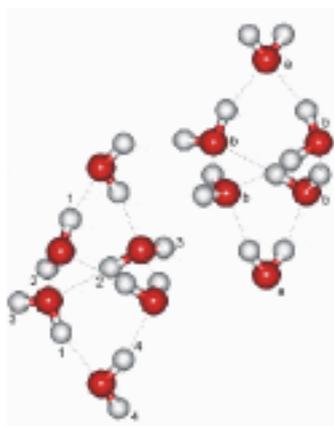


Figura 8. Disposizione spaziale delle molecole d'acqua caratterizzante la struttura cristallina del ghiaccio VI.

Il campione è stato portato in fase solida in seguito ad una diminuzione di temperatura effettuata alla pressione di circa 1.2 GPa. La pressione è stata generata con una cella a incudine di zaffiro detta anche SAC (Sapphire Anvil Cell).

La SAC è in grado di generare pressione in modo statico. Genericamente per le celle a incudine è utilizzato il diamante, ma, in questo caso, lo zaffiro è stato necessario grazie all'elevata trasparenza ottica nella regione spettrale delle radiazioni inviate sul campione. Per l'esperimento sono stati utilizzati degli zaffiri di forma tronco-conica (diametro della faccia grande di 4 mm e diametro della punta di 950 μm), con la punta a diretto contatto con il campione. Le due incudini delineano la cella porta-campione, presentandosi come lati trasparenti attraverso cui la radiazione di pump-probe è fatta passare. La cella è costituita da due semicelle in acciaio su ciascuna delle quali è montato un piattino di supporto per le incudini. Tra di esse è inserito il gasket, ovvero una lastrina di metallo modellata per contenere il campione, secondo uno spessore preciso, e per separare le due punte di zaffiro, non facendole entrare in contatto in seguito alla compressione (figura 9).

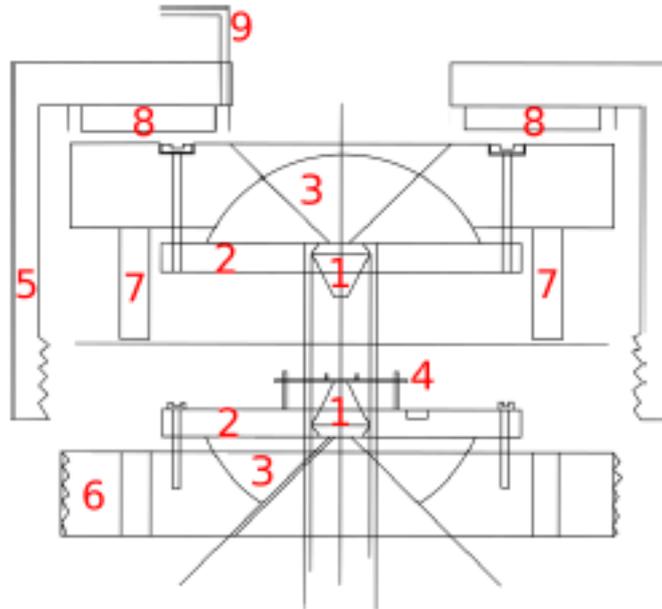


Figura 9. Elementi fondamentali della cella ad incudine di zaffiro: 1 zaffiro; 2 piattino; 3 semisfera; 4 gasket; 5 semicella superiore; 6 semicella inferiore; 7 spine di acciaio; 8 membrana; 9 capillare per il gas.

Il gasket si costituisce di uno specifico volume contenitivo del campione, ottenuto in seguito alla procedura d'indenting e successiva foratura a cui la lastrina è sottoposta. Il foglio metallico viene, infatti, compresso tra due incudini di diamante fino allo spessore desiderato (30-100 μm) determinando la formazione di un cratere, nel punto di contatto con le incudini. Al centro del cratere è poi praticato un foro, utilizzando una punta cilindrica di tungsteno di diametro pari al valore desiderato per il campione ovvero circa 500 μm , con il metodo dell'elettroerosione.

Il liquido viene così inserito nel foro praticato nel gasket che lo contiene lateralmente, con i due zaffiri che sigillano il campione. La pressione necessaria per sigillare la zona campione e successivamente per aumentare la pressione sul campione viene generata gonfiando una membrana in acciaio inox che spinge una semicella contro l'altra. La pressione è trasmessa a sua volta alla punta dello zaffiro e il rapporto tra le diverse superfici su cui la stessa forza è impressa, determina l'aumento di pressione cercato.



Figura 10. Cella a membrana con in evidenza le due incudini di zaffiro supportate ciascuna da un piattino a quattro bracci.

L'effettiva pressione creata in cella è misurata grazie all'inserimento di un rubino durante la preparazione del campione (diametro 5-10 μm). La pressione, infatti, determina uno spostamento dell'energia degli stati elettronici del rubino determinando, uno spostamento delle bande di fluorescenza e di assorbimento, a frequenze minori. In particolare viene utilizzato lo spostamento della lunghezza d'onda di emissione della banda R_1 che risulta essere la più intensa.

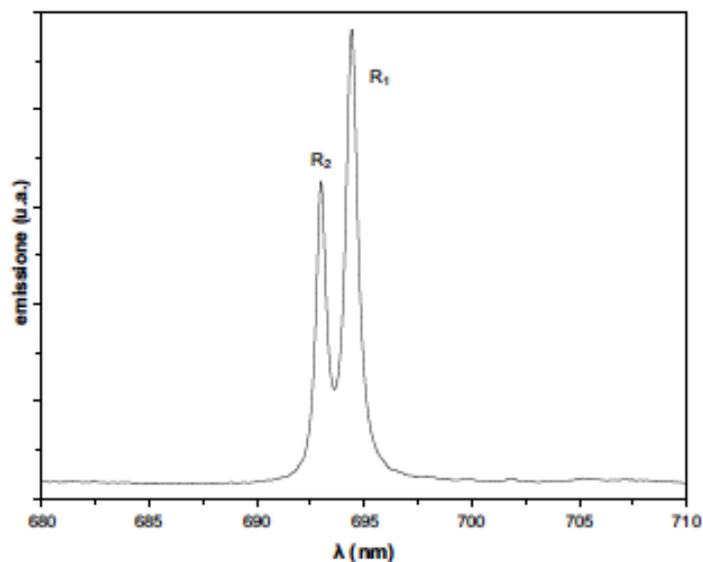


Figura 11. Bande di fluorescenza del rubino a pressione ambiente.

La pressione in cella è ottenuta utilizzando la relazione empirica [12]:

$$P = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\Delta\lambda - \Delta\lambda_T}{\lambda_0} + 1 \right)^B - 1 \right] \quad 3.1.1$$

Dove A e B sono costanti di valore rispettivamente 1904 e 7.665, λ_0 la lunghezza d'onda in nm del picco in condizioni ambiente; $\Delta\lambda$ è lo spostamento rispetto a questa e $\Delta\lambda_T$ è la correzione della temperatura. L'errore associato alla misura varia dallo 0.5% al 5% in relazione ad un valore maggiore di pressione.

3.2 Set-up sperimentale

L'apparato sperimentale si costituisce di un sistema pump-probe. Come già accennato, sono state utilizzate, con questo scopo, due diverse sorgenti laser, una con lo scopo di generare l'impulso di T-jump facendo fondere il campione per assorbimento. L'altra con lo scopo di sondare lo scattering del campione e perciò le dinamiche strutturali successive.

Analizziamo in breve i due sistemi con riferimento allo schema di lavoro.

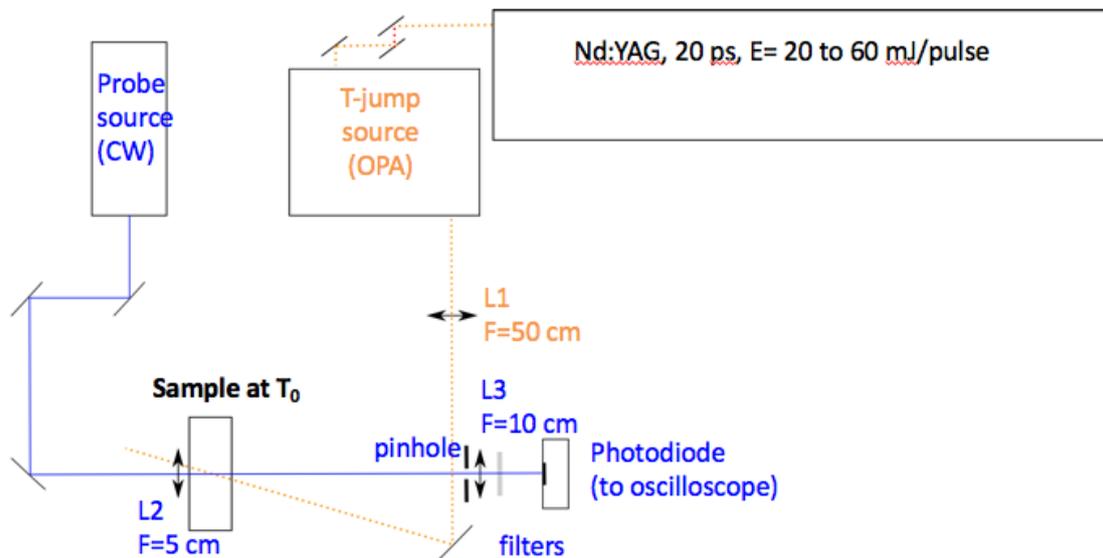


Figura 12. Schema semplificato del setup sperimentale di pump-probe utilizzato il laboratorio per l'acquisizione dati.

Sistema di pompa

Il sistema di pompa prevede l'utilizzo di un laser in pulsato Nd:YAG abbinato ad un generatore e amplificatore ottico parametrico (OPA) in grado di generare la lunghezza d'onda risonante con quella della banda di combinazione dell'acqua [13]. Il laser utilizzato è un mode-locked Nd:YAG, ovvero un laser a stato solido con, come mezzo attivo, un cristallo di granato di ittrio e alluminio drogato con neodimio. Il pompaggio di questa specie attiva è realizzato con un sistema di lampade a scarica di argon, con frequenza di scarica pari a quella di emissione del laser. La lunghezza d'onda della sorgente è di 1064 nm e il suo impulso in uscita è di 20 ps e 50-55 mJ.

La radiazione generata è fatta passare dall'OPA, fonte dell'effettivo impulso di pompa inviato sul campione (figura 13).

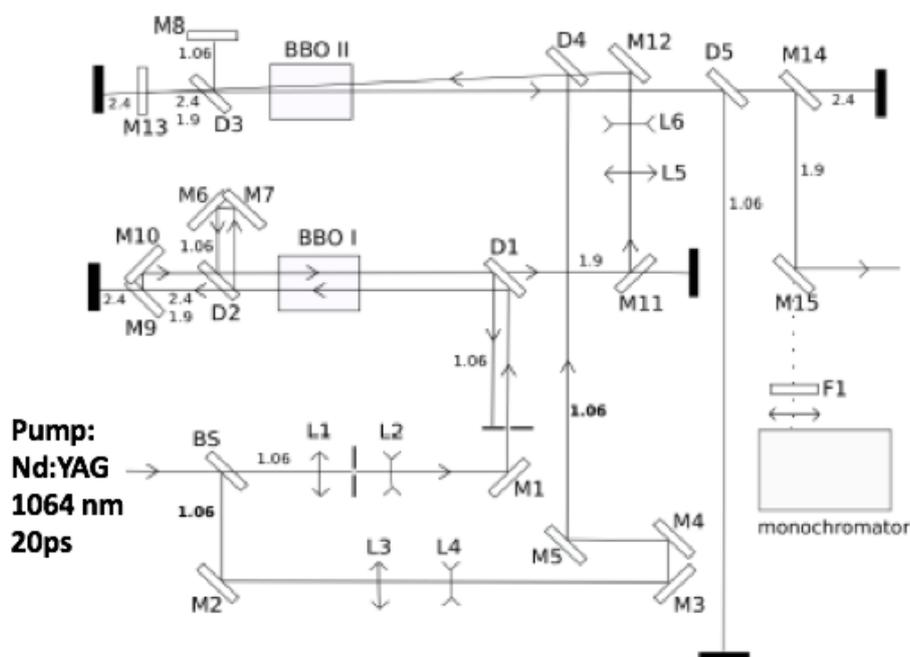


Figura 13. Schema generale dell'OPA. In piccolo sono specificati i valori delle lunghezze d'onda espresse in μm .

Il raggio di pompa entrante in questo generatore, è subito diviso tra due cammini ottici utilizzando un beam splitter:

- Il 20% del fascio viene mantenuto in linea con la direzione della pompa e, tramite un sistema di lenti, è demagnificato e focalizzato su un primo cristallo

non lineare di BBO (β -borato di bario BaB_2O_4), il quale, con una specifica angolazione, produce, a partire dalla radiazione in entrata, un numero ridotto di fotoni a frequenze differenti. Vengono, infatti, generate due lunghezze d'onda, il signal (1930 nm) e l'idler (2371,3 nm) la cui somma in frequenza eguaglia, secondo generazione parametrica, la lunghezza d'onda entrante. Com'è possibile vedere nello schema, l'idler viene trasmesso dall'elemento posto in prossimità del BBO (M9), in quanto radiazione non utile ai fini dell'esperimento. I fotoni a 1930 nm invece sono fatti passare una seconda volta, insieme alla radiazione di pompa rimasta e tramite un sistema di riflessioni ad altezze diverse, attraverso lo stesso cristallo, in modo tale da ottenere un'amplificazione. Il dicroico D1 elimina poi per trasmissione il fascio di pompa rimasto.

- L'80% del fascio iniziale è deviato per un percorso parallelo, dove si ha un processo di amplificazione e di ritardo, in modo tale da far arrivare la 1064 al secondo BBO in contemporanea al signal generato nell'altro cammino ottico. Si genera così un'ulteriore amplificazione della radiazione a 1930 nm, eliminando il resto dei fotoni a diverse lunghezze d'onda.

La radiazione prodotta viene infine collimata fuori dal sistema di amplificazione e diretta verso il campione. L'impulso in uscita presenta una durata temporale differente rispetto a quello in entrata, pari a 15 ps. L'energia associata diminuisce di un 60% rispetto a quella in uscita dalla pompa (massimo 16 mJ) e il diametro del raggio presenta un'ampiezza di 4 mm con divergenza di 1,5 mrad. In figura 14 si può vedere come varia l'energia dell'impulso in uscita dall'OPA rispetto all'impulso di pompa a 1064 nm. Nella stessa figura sono confrontate anche le bande di assorbimento dell'acqua, sia liquida che cristallina, con la distribuzione spettrale del nostro impulso per T-jump.

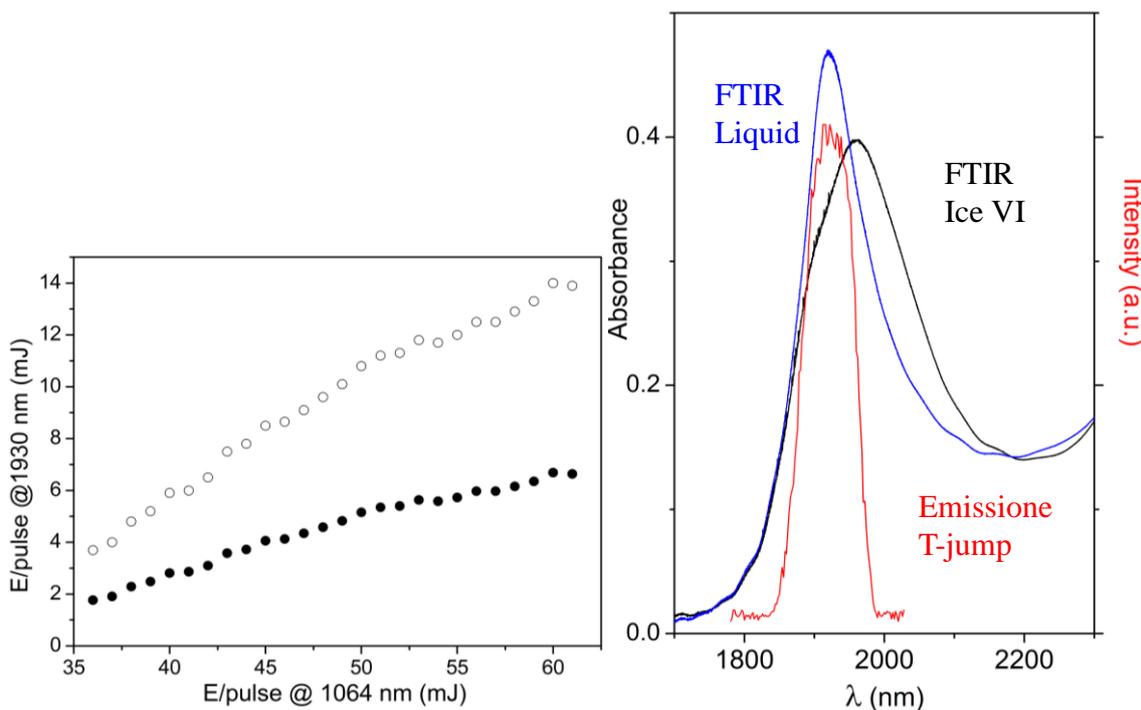


Figura 14. A sinistra è mostrato il grafico di comparazione tra l'energia misurata, con energy-meter, all'uscita della sorgente laser e quella invece misurata dopo il generatore parametrico. A destra, abbiamo invece lo spettro di correlazione tra l'intensità del raggio di pompa e i picchi di assorbimento dei due campioni di ghiaccio.

Il monocromatore presente nello schema in figura 13 è necessario per caratterizzare la distribuzione spettrale dell'impulso.

Il sistema di pump sfrutta la tecnica di T-Jump per andare a eccitare le molecole d'acqua, con conseguente processo di termalizzazione e di redistribuzione dell'energia nei modi esterni, innescando la fusione. La tecnica di riscaldamento ultraveloce, grazie alla specifica lunghezza d'onda, porta, infatti, all'eccitazione dei modi vibrazionali di circa un terzo delle molecole del campione, per un tempo di permanenza nel livello eccitato di pochi ps. Successivamente ciò che si determina è quindi una redistribuzione di questa energia nei modi esterni (termalizzazione) e un conseguente aumento dell'oscillazione delle molecole all'interno del reticolo, che si traduce in calore ovvero incremento della temperatura del campione.

È studiando lo spettro di assorbimento dell'acqua (figura 15) e valutando il volume di

campione che vogliamo fondere che è possibile individuare, tra i picchi caratteristici, un massimo relativo in corrispondenza del quale si possa depositare nel campione quel quantitativo di energia efficace per fondere.

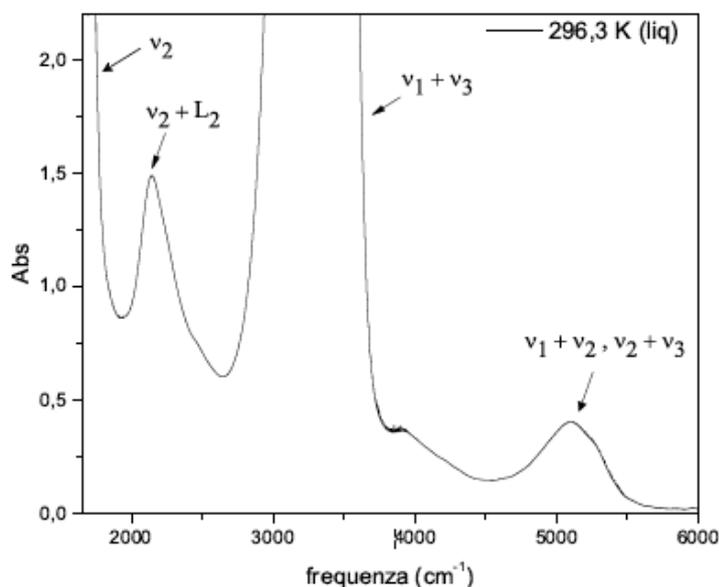


Figura 15. Spettro di assorbimento vibrazionale dell'acqua, a temperature e pressione ambiente.

È necessario, infatti, considerare il volume del campione irraggiato e valutare l'energia necessaria a rompere il reticolo cristallino. L'energia dell'impulso laser deve, infatti, eccedere l'aumento di temperatura desiderato più il calore latente di fusione, in modo tale che si abbia la transizione di fase. Considerando lo spessore del ghiaccio in cella ($50 \mu\text{m}$) e il diametro del raggio di pompa ($400 \mu\text{m}$), è stato calcolato un volume di campione pari a $6.2 \times 10^{-12} \text{ m}^3$, di massa $5.76 \times 10^{-9} \text{ Kg}$. A questo punto per ottenere l'energia necessaria alla fusione (E_m) è stato preso in considerazione il salto termico per arrivare a 0°C a partire dalla temperatura di partenza del ghiaccio (-4°C), il valore del calore specifico del ghiaccio (C_p) e la sua massa (M):

$$E_m = \Delta T \cdot C_p \cdot M = 4\text{K} \cdot 2.1 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 5.76 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ J}$$

In aggiunta a questa quantità va valutato il calore latente di fusione della massa di ghiaccio considerata, ovvero l'energia necessaria al passaggio di stato una volta raggiunta la temperatura di fusione. A partire dall'entalpia di fusione e dalla massa del

campione abbiamo:

$$E_m = H_f \cdot M = 5.76 \cdot 10^{-6} g \cdot 335 Jg^{-1} = 1.9 \cdot 10^{-3} J$$

La massima energia che può essere deposta con la frequenza del minimo relativo centrato a 1930 nm, pari al prodotto tra l'energia associata a un fotone della radiazione e il numero di molecole assorbenti nel campione (dato dal numero totale nel volume e il parametro di sovrapposizione spettrale) risulta pari a:

$$E_{max} = E_{fotone} \cdot N_{ads} = (h \cdot \nu_{1930}) \cdot (\sigma \cdot N_{mol}) = 6.5 \cdot 10^{-3} J$$

Questo valore eccede quindi l'energia richiesta per fondere interamente il campione e per dare l'aumento di temperatura richiesto, incluso il superheating.

Tramite irraggiamento può essere così sfruttata l'eccitazione della regione di combinazione dei modi vibrazionali $\nu_1+\nu_2$ (stretching simmetrico più banding) e $\nu_3+\nu_2$ (stretching asimmetrico più banding), che costituiscono un'ampia banda centrata a circa 5200 cm^{-1} ovvero 1930 nm (vedi figura 15).

Sistema di probe

Il sistema di probe ha il compito di generare il fenomeno di scattering durante la dinamica del processo indotto dal T-jump, permettendo di acquisire l'intensità di radiazione trasmessa, misura indiretta dell'efficienza di diffusione.

Il sistema di probe è costituito semplicemente da una sorgente laser in continua focalizzata sul campione [13]. La superficie irraggiata è contenuta in quella eccitata dal raggio di pump: la 1064 illumina una superficie di 400 μm di diametro, mentre la radiazione di sonda di 100 μm . Per monitorare la dinamica di fusione abbiamo utilizzato tre diversi laser, di lunghezze d'onda pari a 457 nm (Ar, Coherent Sabre Innova 90), 632 nm (He-Ne, Melles Griot 25-LHR-691), 1064 nm (Nd:YAG, Lightwave 126). Per misurare la radiazione trasmessa è stato utilizzato un fotodiodo al silicio UV-enhanced avente il diametro dell'area attiva di circa 4 mm e una costante di tempo di scarica di circa 3 ns. Questo valore ha rappresentato così la risoluzione temporale con cui sono stati acquisiti tutti i nostri dati

Questo è stato collegato a un oscilloscopio in grado di fornire la variazione nel tempo del segnale in arrivo, come un parametro di voltaggio (mV), producendo una corrente, in risposta ai fotoni acquisiti sull'area attiva del rivelatore. Tramite l'utilizzo di un pinhole e di un beam stopper posti in linea tra il campione e il rivelatore, sono state

realizzate diverse configurazioni di misura dirette alla verifica delle caratteristiche della tipologia di scattering. Un confronto tra i segnali ottenuti in seguito all'analisi di diversi intervalli di angoli di raccolta, ha permesso, infatti, di caratterizzare a livello dimensionale gli scatteratori in funzione del tempo.

4 Risultati sperimentali

Il campione di ghiaccio considerato si trova inizialmente in condizioni statiche ad una temperatura T_i . L'impulso di pump che arriva dal generatore parametrico ha una durata di 15 ps e un'energia che, per la gran parte di misurazioni fatte, si presenta, effettiva su campione, di 4-5 mJ per impulso. Le molecole d'acqua assorbono e, all'interno della durata dell'impulso, si eccitano e diseccitano rilasciando l'energia assorbita sui modi esterni. La dinamica successiva all'impulso di pompa viene seguita misurando la diffusione di un fascio laser in continua, da pochi nanosecondi dopo l'impulso ad alcuni millisecondi, con una risoluzione temporale di circa 3 ns.

Una traccia tipica del segnale dell'intensità del probe, trasmessa dal campione, in funzione del tempo di ritardo dall'impulso di pompa, è riportata in figura 16:

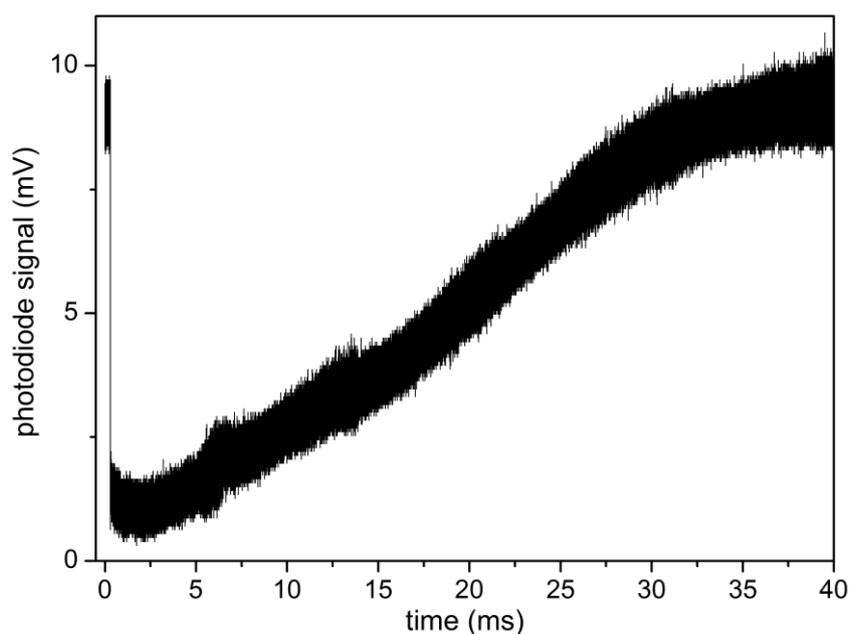


Figura 16. Esempio di traccia acquisita dal fotodiode in seguito all'irraggiamento del campione portato a fusione (temperatura del bagno termico di -4°C).

Come possiamo vedere dalla figura, l'intensità della radiazione trasmessa diminuisce bruscamente nei primi nanosecondi. A tempi di ritardo di pochi millisecondi vediamo invece che il segnale aumenta nuovamente d'intensità, ritornando approssimativamente al livello iniziale dopo alcune decine di millisecondi. La

diminuzione di intensità trasmessa può essere dovuta a fenomeni diversi quali assorbimento dell'impulso di sonda da parte del campione, scattering, oppure una variazione locale dell'indice di rifrazione dovuto all'assorbimento dell'impulso di pompa (lente termica). Indipendentemente da quale sia la causa del cambiamento di trasmissione del campione, questo si può considerare alla stregua di un processo di assorbimento correlando il segnale in trasmissione all'intensità di radiazione inviata inizialmente. È stata fatta così un'operazione di conversione, da trasmissione ad assorbanza, per ogni segnale. Riportiamo come esempio di questa operazione una traccia, figura 17, misurata a partire da una temperatura del bagno molto più bassa di quella relativa alla traccia in figura 16; notiamo infatti la trasmissione del cristallo recuperata in tempi molto più brevi, grazie alla quale è possibile anche analizzare con maggior dettaglio la regione del processo a tempi corti.

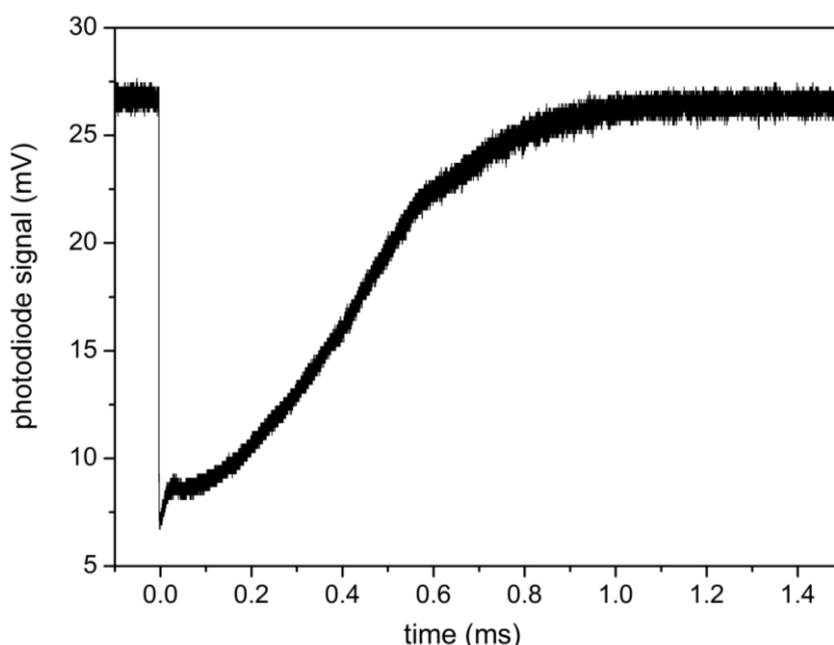


Figura 17. Traccia rilevata per un campione a partire dalla temperatura di partenza $T_i = -10^\circ\text{C}$.

L'operazione di conversione è stata effettuata applicando la funzione seguente (4.1) dove l'assorbanza $A(t)$ viene valutata a partire dal rapporto tra l'intensità di trasmissione $I(t)$ ad un qualsiasi tempo dopo l'impulso e quella invece relativa alla trasmissione statica I_s prima dell'impulso, ottenendo la traccia in figura 18:

$$A(t) = -\log \frac{I(t)}{I_S} \quad 4.1$$

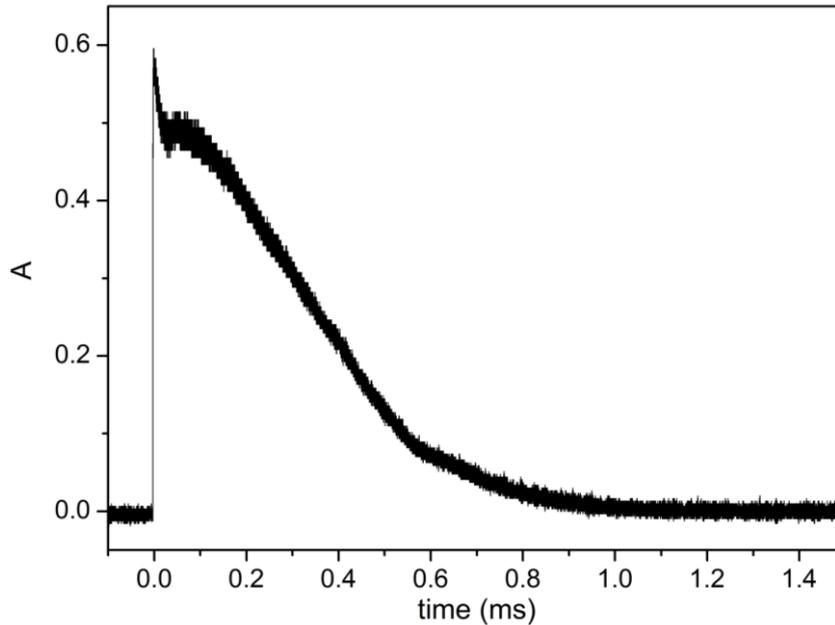


Figura 18. Esempio di conversione tra segnale in intensità di radiazione acquisita e segnale in assorbanza, secondo la relazione 4.1.

È stata cercata, a questo punto, una funzione che descrivesse al meglio l'andamento di queste tracce in assorbanza, in modo tale da poterne trarre informazioni correlabili con parametri fisici del sistema.

Le tracce misurate sono state riprodotte utilizzando due funzioni di fit dipendentemente dall'intervallo di ritardo:

- Tempi corti: il fit della parte di curva relativa ai primi nanosecondi di rilevazione dopo l'impulso di probe, è stato effettuato con una funzione mono-esponenziale (4.2), i cui parametri A_1 e τ_1 indicano rispettivamente il primo massimo in assorbanza del segnale e la costante di tempo associata alla curva (figura 19).

$$A(t) = A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) \quad 4.2$$

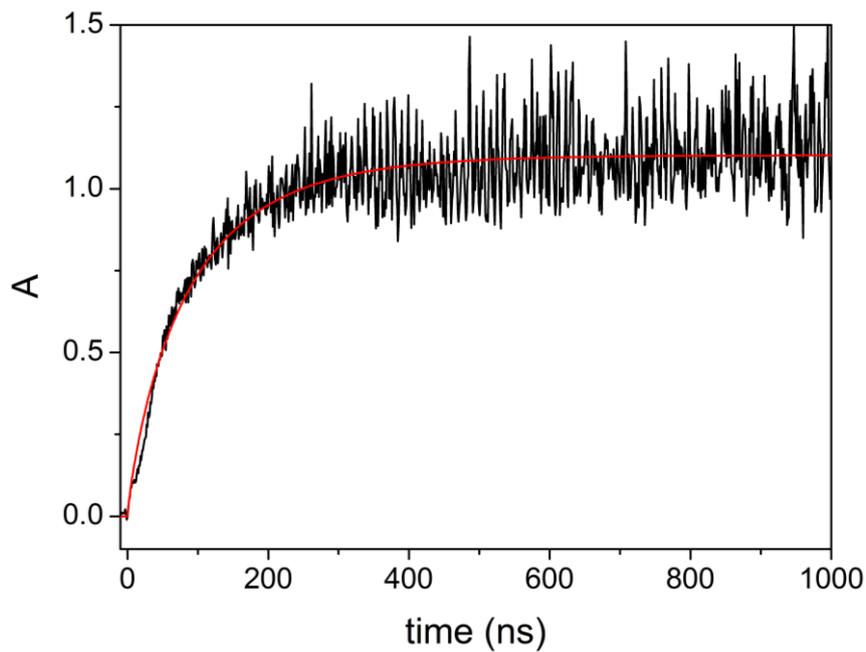


Figura 19. Rappresentazione grafica dei primi ns di una traccia acquisita su campione di ghiaccio Ih. In rosso è rappresentata la curva di fit secondo la relazione 4.2.

- Tempi lunghi: una seconda funzione di fit ha permesso di riprodurre l'andamento dell'intensità diffusa su tempi dell'ordine dei millisecondi; la costante di tempo (τ_2) è differente e descrive il decadimento dell'assorbanza (figura 20), il parametro A_{max} rappresenta invece il primo punto di massimo della curva.

$$A(t) = A_{max} \left(e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \quad 4.3$$

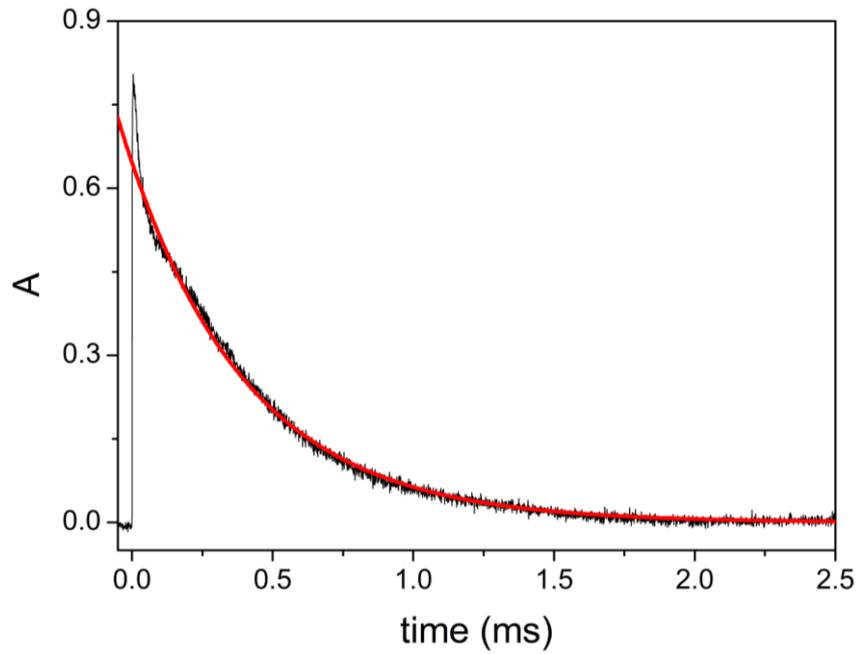


Figura 20. Rappresentazione grafica dei ms di una traccia acquisita su campione di ghiaccio Ih. In rosso è rappresentata la curva di fit secondo la relazione 4.3.

Riportando i due andamenti su di un'unica traccia, è possibile vedere come le due costanti di tempo si differenzino, descrivendo due processi distinti che verranno trattati successivamente (figura 21).

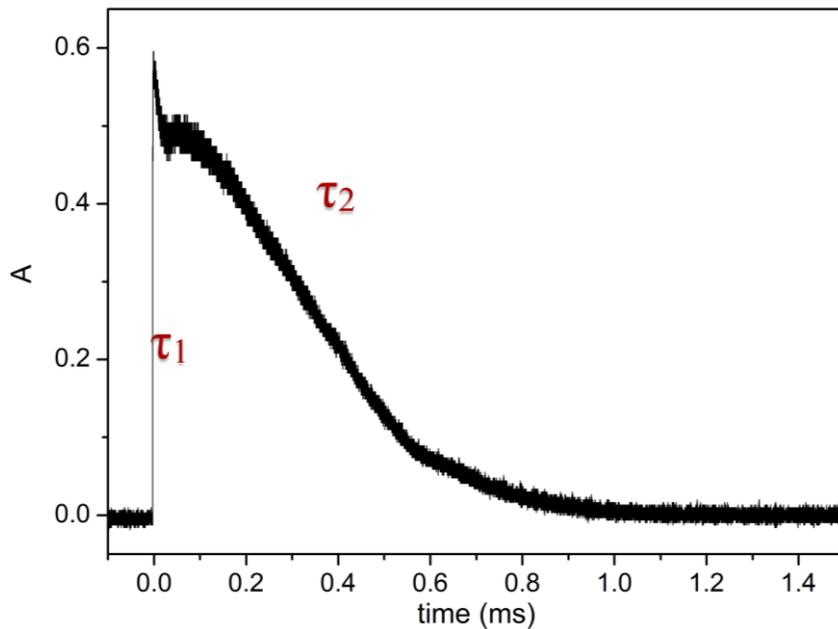


Figura 21. Dinamica di melting riprodotta con i due contributi descritti dalle relazioni

4.2 e 4.3.

In figura 22 sono riportate le tracce misurate dopo aver inviato l'impulso di pompa su un campione di acqua liquida a 25°C e di ghiaccio a -4°C.

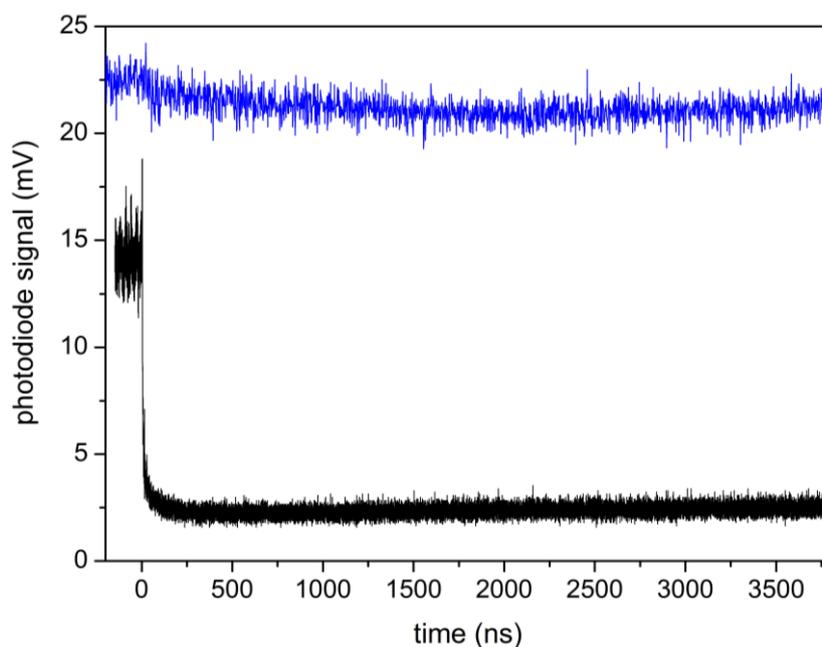


Figura 22. Contrapposizione tra due tracce relative ad un campione di acqua rispettivamente allo stato liquido (blu) e solido (nera).

Come possiamo vedere dalla sovrapposizione di queste tracce, la diminuzione di intensità di radiazione, riscontrabile nel campione di ghiaccio, non è visibile a partire dal campione in fase liquida, dove il segnale si mantiene pressoché costante ad una intensità superiore. Questa evidenza sperimentale ha permesso di scartare alcune delle possibili ipotesi considerate, relative al fenomeno alla base del segnale. Primo fra questi è il fenomeno di lente termica, ovvero il fenomeno per il quale il campione, assorbendo il raggio di pompa, rilascerebbe l'energia in modo non radiativo ma termico, originando un gradiente di temperatura e quindi di indice di rifrazione, al suo interno. Il fenomeno però, facendo riferimento alle tracce mostrate, si sarebbe dovuto presentare anche nel campione liquido dove invece, come abbiamo visto in figura, si mantiene un segnale d'intensità costante.

L'ipotesi di assorbimento da parte del campione è stata invece scartata considerando

lo spettro di assorbimento dell'acqua in quanto, nell'intervallo di frequenze del campo del visibile utilizzato per sondare il sistema, non si hanno risonanze con autostati del sistema. Il processo di scattering sembra perciò l'unico possibile e per verificarlo abbiamo effettuato misure in due diverse configurazioni.

La prima configurazione (figura 23) ha previsto l'utilizzo di un pinhole posto ad una certa distanza dietro al campione, in modo tale da far raccogliere al rivelatore esclusivamente quella parte di radiazione trasmessa e scatterata all'interno di un angolo di 1.5° .

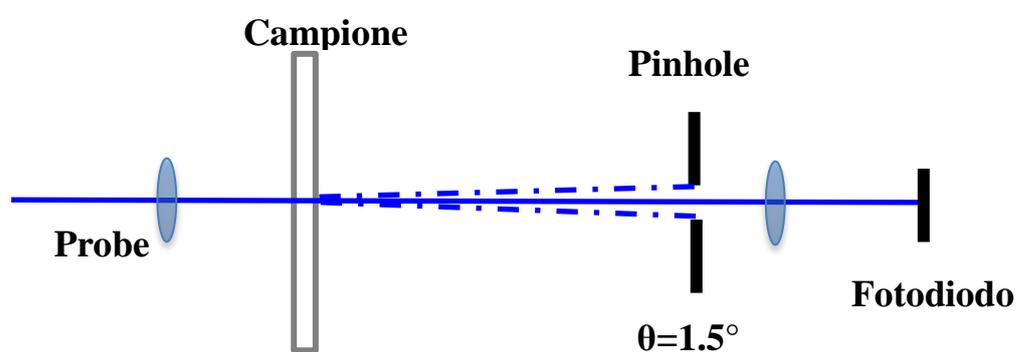


Figura 23. Rappresentazione schematica della configurazione detta di “in”, con angolo di apertura pari a 1.5° .

In questo modo è raccolta l'intensità di luce inviata sul campione meno la quantità di luce scatterata in tutto l'angolo solido fuori dagli 1.5° . Il segnale proprio di questa configurazione denominata “in” è analogo al segnale già presentato, in quanto per ogni traccia acquisita inizialmente è stato utilizzato il pinhole con apertura variabile. Questa configurazione, infatti, permette in generale di acquisire l'intensità di radiazione trasmessa, tenendo conto però che, l'angolo di raccolta non nullo, determina allo stesso tempo la presenza di luce diffusa dal campione nell'apertura della lente di focalizzazione sul rivelatore.

La seconda configurazione denominata “out” (figura 24) ha previsto l'utilizzo di un beam stopper ovvero un ostacolo alla radiazione del fascio trasmessa dal campione. Quello che è stato raccolto, grazie ad una lente posta dietro al beam stopper, è l'angolo compreso tra 2° e 7° dell'eventuale radiazione diffusa.

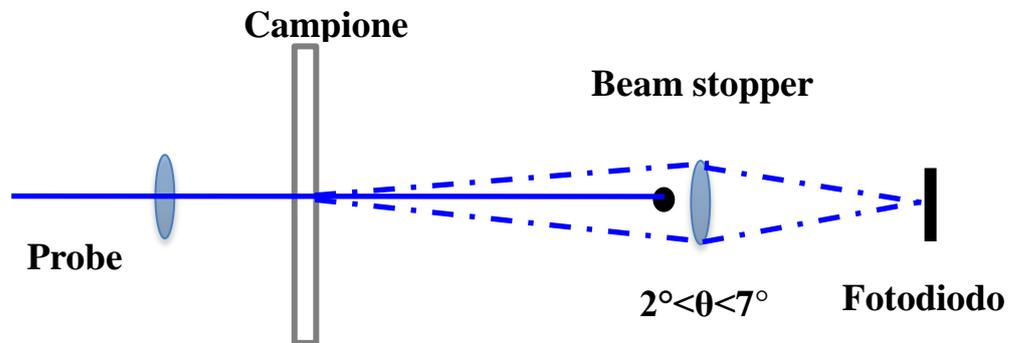


Figura 24. Rappresentazione schematica della configurazione detta di “out”, con un intervallo di angolo di raccolta del fascio scatterato pari a $2^\circ < \theta < 7^\circ$.

A riprova di ciò il segnale acquisito dal rilevatore si presenta differente (figura 25) mostrando un segno invertito rispetto al segnale in trasmissione, ovvero un aumento di intensità rispetto al tempo precedente all’impulso di pompa come atteso per un processo di scattering.

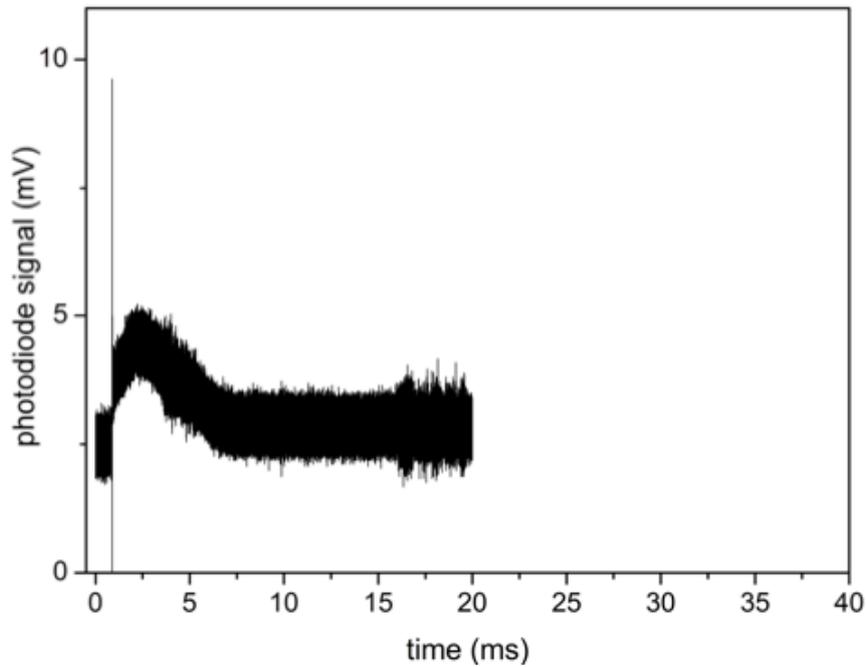


Figura 25. Traccia ottenuta dalla configurazione out del sistema di misura.

La configurazione “out” è un metodo di acquisizione del segnale di scattering poco accurato in quanto, senza l’utilizzo del pinhole, la quantità del raggio di pompa (1930 nm), risulta essere talmente intensa nei tempi corti da mascherare il segnale nel primo millisecondo. In aggiunta la presenza di una intensità di segnale intrinsecamente ridotta, determina un rapporto segnale rumore molto basso, ed una scarsa sensibilità a tempi lunghi.

Comunque, il confronto tra le due configurazioni ha permesso di verificare in modo qualitativo il processo di scattering. Abbiamo poi analizzato quantitativamente il processo diffusivo riproducendo i nostri profili mediante un programma di fit basato sulla teoria di Mie e tratto dal libro “Absorption and scattering of light by small particles” [11].

I parametri di input impostati sono: lunghezza d’onda della radiazione di probe (λ); indice di rifrazione delle particelle e del mezzo in cui si trovano (n_1 , n_2); spessore del campione; diametro degli scatteratori; concentrazione degli scatteratori; angolo di raccolta, per la misurazione sia della luce trasmessa sia della scatterata.

I risultati associati allo scattering di Mie sono invece: tutti gli elementi della matrice della sezione d’urto di scattering per ogni singola particella; parametro di assorbanza della sospensione, dato lo spessore e la concentrazione; distribuzione angolare della

luce scatterata sull'angolo azimutale, per luce polarizzata o naturale.

In questo modo è stato possibile verificare la tipologia di processo indotto con l'illuminazione del probe e di caratterizzare a livello dimensionale gli scatteratori che lo hanno generato.

L'utilizzo di questo calcolatore richiede due fondamentali assunzioni: la sospensione presa in considerazione deve essere costituita da particelle sferiche prese tutte con uno stesso diametro e allo stesso tempo queste devono presentarsi ugualmente trasparenti alla lunghezza d'onda del probe. Per quanto riguarda l'input, i parametri di diametro e concentrazione non sono noti ma, al contrario, rappresentano quelle proprietà del sistema che questa tesi vorrebbe individuare. Dato che diametro e concentrazione formano un numero infinito di coppie di valori che possono essere ricondotte alla stessa entità di scattering, è stata definita, per questo, la relazione lineare con il fattore di attenuazione del fascio centrale: $A = \sigma Lc$, dove σ è la sezione d'urto delle particelle, L il cammino ottico nel campione e c la concentrazione delle nanoparticelle in esso sospese.

Riportiamo adesso in figura 26 l'immagine, già mostrata come figura 4, dove si confronta l'intensità di scattering Mie e Rayleigh, in funzione dell'angolo al variare delle dimensioni delle particelle.

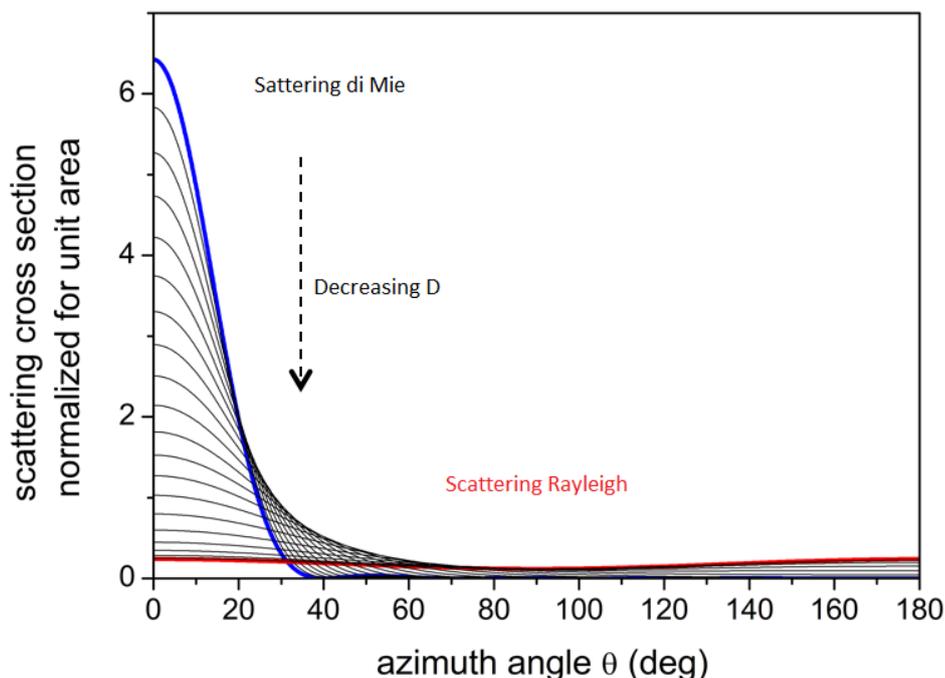


Figura 26. Distribuzione angolare della luce scatterata, in relazione alla forte

dipendenza con la dimensione delle particelle (D =diametro).

Come osservato da questo grafico, ciò che noi misuriamo all'interno dell'angolo di raccolta della luce trasmessa non è dato esclusivamente da quest'ultima ma comprende, allo stesso tempo, la quantità di luce diffusa in corrispondenza di quell'angolo. È così che dalla misura in trasmissione noi stimiamo l'intensità totale di scattering meno la luce diffusa a basso angolo ($\theta=1.5^\circ$). Al contrario dalla misura definita "out" ricaviamo la luce diffusa in $2^\circ < \theta < 7^\circ$. Ovviamente per ritardi identici, la concentrazione è la stessa nei due casi, perciò dal rapporto delle due intensità, maggiore all'aumentare delle dimensioni delle particelle sondate, possiamo ricavare l'evoluzione dimensionale in funzione del tempo. Questo dato sperimentale è riportato nel pannello in alto di figura 27.

Lo spettro che si ottiene dal programma di calcolo per lo scattering di Mie associa invece assorbanza e diametro teorici come mostrato nel pannello in basso di figura 27. È quindi possibile eseguire un confronto con i segnali di assorbanza-tempo ottenuti sperimentalmente, generando in risposta la dinamica temporale della dimensione delle particelle scatteranti durante tutto il processo.

Valutando il rapporto tra i segnali dati dalle due configurazioni precedentemente trattate è stato così possibile eliminare la dipendenza dalla concentrazione e dall'energia inviata, insita all'assorbimento, in quanto analoga in entrambi i segnali. Si è invece mantenuta la dipendenza con il diametro perché differente per le due configurazioni.

Ottenuta la traccia data dal rapporto dei due segnali (in e out), è stato fatto un confronto con i valori assorbanza-tempo calcolati invece dall'algoritmo di scattering. Dal programma di simulazione possiamo ottenere, in uscita, direttamente il rapporto tra le intensità di scattering nei due angoli sperimentali impostatevi. L'intervallo di diametro è stato preso da 1 nm a 2 μ m.

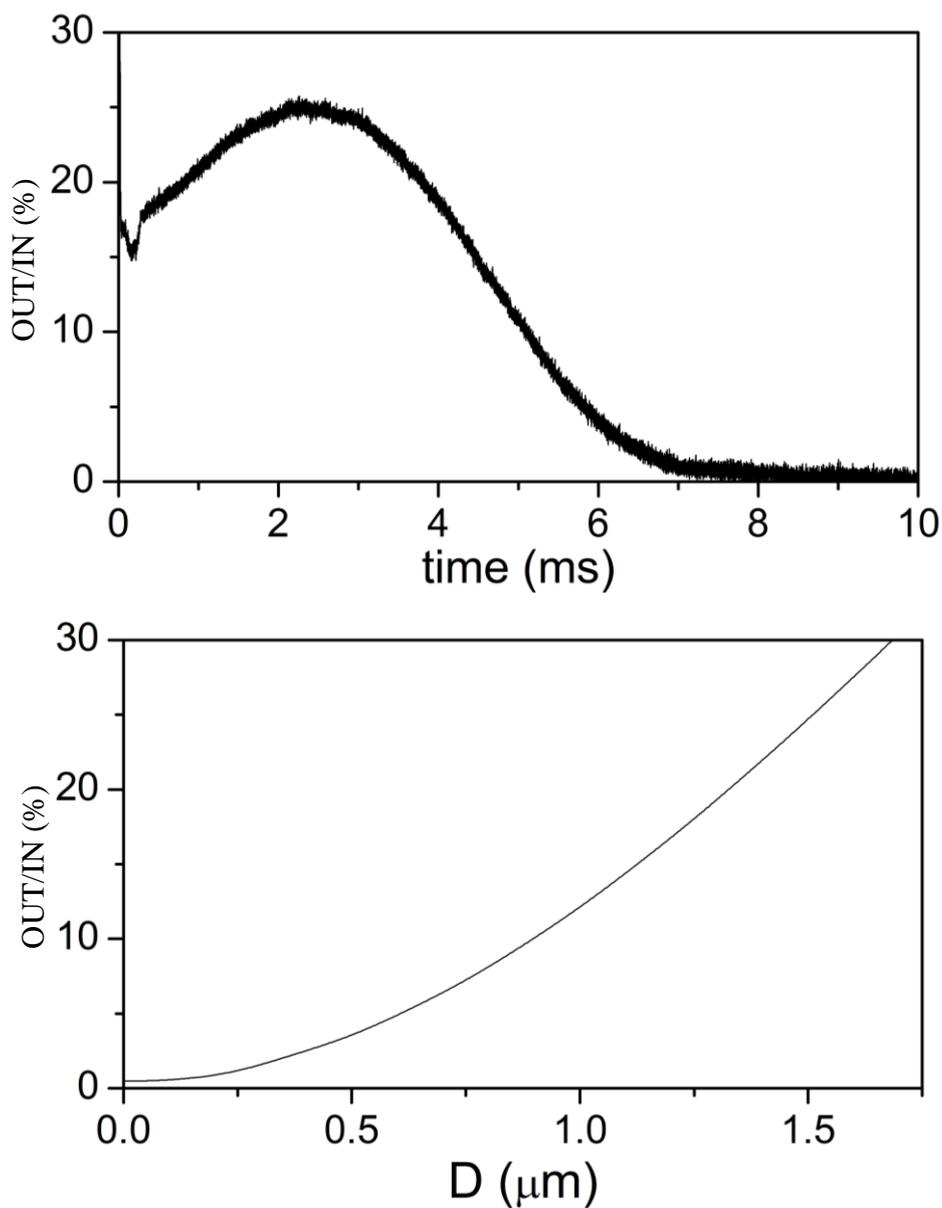


Figura 27. Confronto tra i due segnali: il primo ottenuto rilevando una traccia di ciascuna configurazione facendone poi il rapporto, l'altro con il calcolo dell'algoritmo di scattering.

A questo punto sono stati associati gli stessi valori di assorbanza delle due funzioni, assorbanza-tempo e assorbanza-diametro, ottenendo in risposta il grafico di correlazione tra diametro e tempo (figura 28):

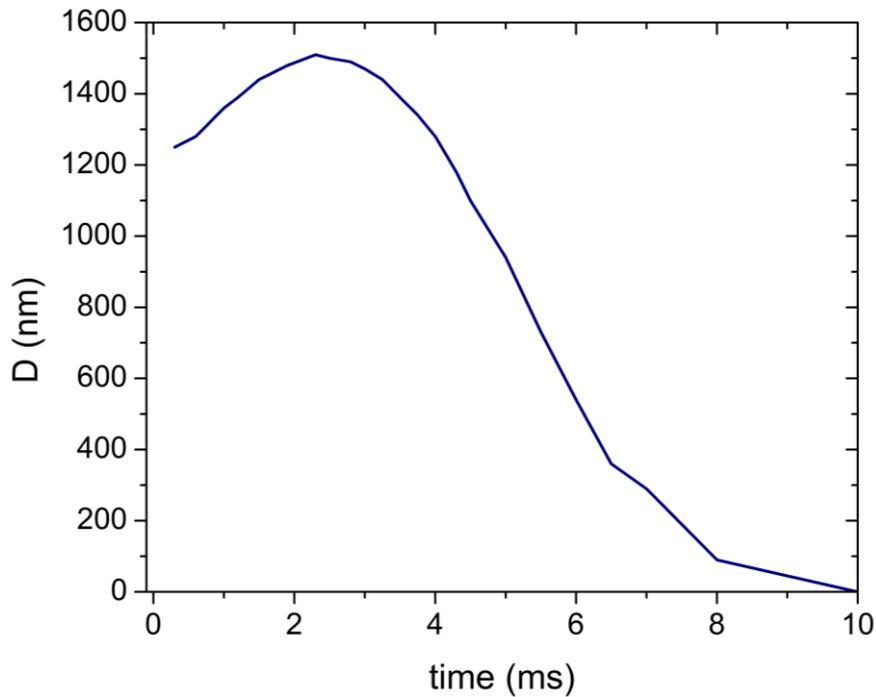


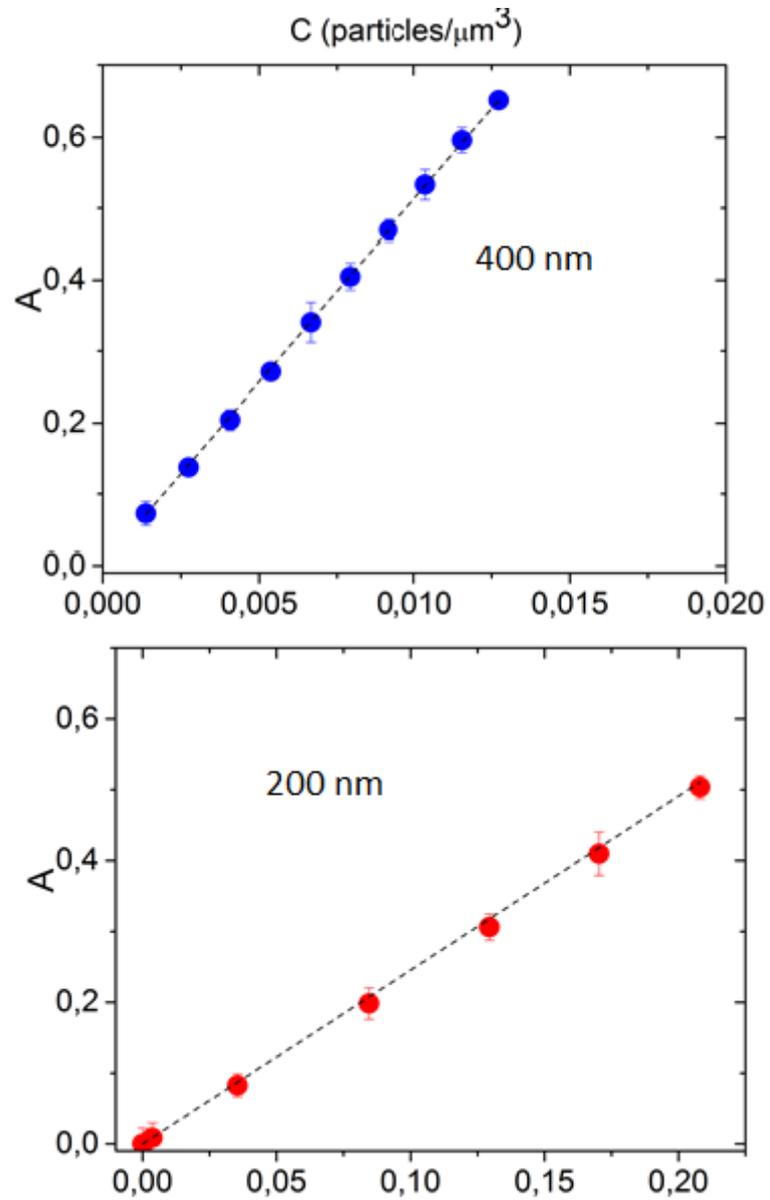
Figura 28. Grafico di correlazione tra tempo e diametro delle particelle scatteranti.

Com'è possibile vedere dal grafico abbiamo, come previsto, un aumento del diametro dei cluster di liquido nei primi millisecondi. Ad un certo punto però entra in gioco un fattore di competizione che, dopo un picco associato alla massima grandezza delle goccioline, riporta una riduzione del diametro per ricristallizzazione del fuso.

I risultati che si ottengono possono dare solo un'idea generale della dinamica temporale del diametro in quanto sono affetti da un errore elevato, dovuto alla variabilità delle tracce misurate e dalla scarsa affidabilità della configurazione di "out". Tuttavia guardando la figura 28 è possibile definire, se non le dimensioni effettive nel campione, quelle che sono le variazioni per crescita e diminuzione durante tutto il processo. È importante così che questa ipotesi approssimativa di crescita venga studiata anche attraverso i risultati ottenuti da un sistema di calibrazione per la sensibilità dell'apparato strumentale.

È stata perciò eseguita una calibrazione finalizzata a caratterizzare la sensibilità della nostra tecnica di misura. Sono state utilizzate delle sospensioni monodisperse, a concentrazione nota, di nanoparticelle di silice (SiO_2) con diverso diametro (20 nm, 80 nm, 200 nm, 400 nm) che sono state sondate all'interno di cuvette di diverso spessore con matrice acqua. Le lunghezze d'onda del laser di probe sono state inviate sulle

soluzioni campioni, acquisendo con un fotodiodo la radiazione trasmessa.
I risultati ottenuti con campione di spessore 1 cm, sono mostrati in figura 29.



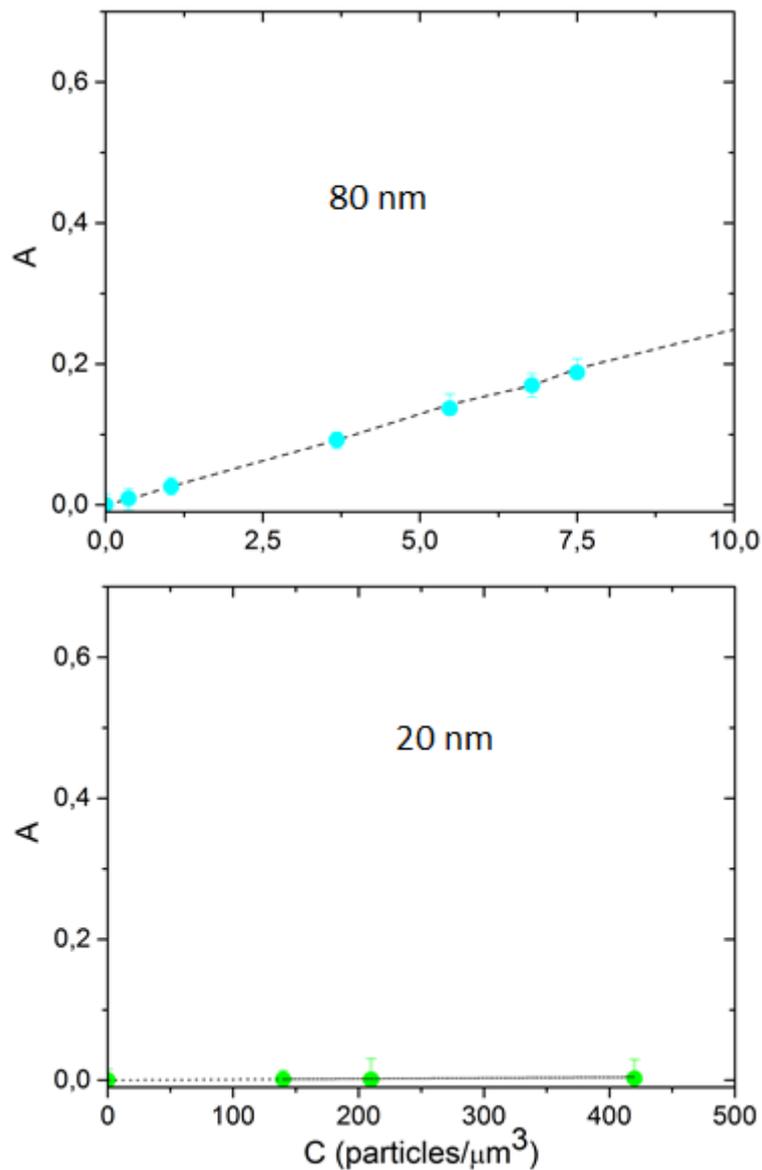


Figura 29. Grafico di correlazione tra i valori di assorbanza ottenuti in seguito all'irraggiamento di quattro diverse cuvette contenenti ciascuna nanoparticelle di silice in sospensione con specifico diametro: 400 nm (dati blu), 200 nm (dati rossi), 80 nm (dati azzurri), 20 nm (dati verdi). La linea tratteggiata rappresenta il valore calcolato tramite programma di scattering.

Il grafico ottenuto riproduce così l'assorbanza misurata in funzione della concentrazione per diametri diversi, considerando che lo spessore del campione di 1 cm rappresenta il sistema più preciso da poter valutare. L'assorbanza è stata anche calcolata con l'algoritmo descritto precedentemente ed è riportata come linea tratteggiata su ogni figura. Come si può vedere vi è un perfetto accordo con i dati

sperimentali, verificando ulteriormente il processo sotto esame (scattering di Mie) e l'affidabilità del nostro sistema di misura.

Con un altro esperimento su cuvette da 100 μm di cammino ottico, spessore più simile a quello del nostro campione, è stato possibile mostrare invece come il sistema di misura sia sensibile a particelle con diametro inferiore a 200 nm, solo per concentrazioni maggiori di 1 particella per μm^3 (figura 30).

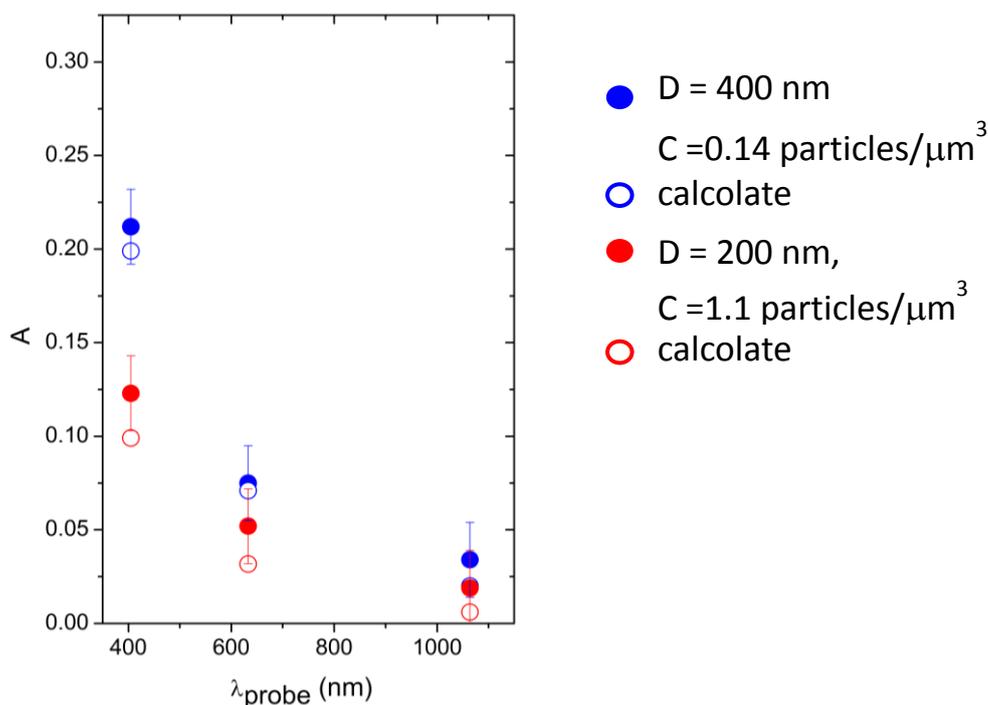


Figura 30. Grafico di correlazione tra dati ottenuti con le diverse lunghezze d'onda di probe.

Per avere un'idea della concentrazione delle goccioline d'acqua nel campione durante tutta la dinamica di fusione è stato preso in considerazione un vincolo geometrico per la disposizione del fuso nel volume di campione considerato. È stato, infatti, considerato l'impacchettamento cubico semplice. Fissato il volume di ghiaccio ad un certo diametro nell'evoluzione delle goccioline, si avrà, infatti, una situazione di massimo impacchettamento in cui la concentrazione non ha più la possibilità di aumentare, ma potrà solo diminuire, a causa di un fenomeno di coalescenza delle

goccioline, oppure mantenersi costante fino alla diminuzione per ricristallizzazione. Tenendo presente questo vincolo è stata così realizzata una simulazione a partire dalla considerazione di una scatola di dimensioni molto più piccole rispetto al nostro campione (10x10x10 μm). Per questo sistema sono stati così valutati i parametri di temperatura, diametro e concentrazione, tenendo conto delle unità di misura arbitrarie dovute alle dimensioni ridotte. Al tempo zero il sistema si caratterizza, prima di tutto, di una temperatura omogenea propria del cristallo sovrariscaldato, definita come T_1 . Secondo gli studi proposti nel capitolo due, già nei primi nanosecondi, intervallo di tempo non accessibile al nostro sistema di misura, gli scatteratori sono già presenti e caratterizzati da un diametro che in questo caso è considerato di un valore ipotetico D_1 . A questo diametro è così associata una concentrazione C_1 iniziale. Con il progredire del tempo, abbiamo una evoluzione dei diversi parametri del nostro sistema. La temperatura, avendo già raggiunto il valore massimo per il superheating e avendo portato già ad una fusione parziale del campione, prevede subito una diminuzione, in seguito alla sottrazione di calore data dal bagno termico e una stabilizzazione una volta raggiunti gli 0°C con transizione di fase. La funzione che può descrivere questo andamento è così un esponenziale di forma:

$$T_t = \Delta T e^{-t/a} + T_i \quad 4.4$$

Dove T_i è la temperatura iniziale del bagno termico mentre il ΔT è il salto termico dalla temperatura del bagno alla temperatura massima prima della fusione; a è invece una costante presa arbitrariamente. In figura 31 è riportato l'andamento di T_t in funzione del tempo calcolato con la relazione 4.4.

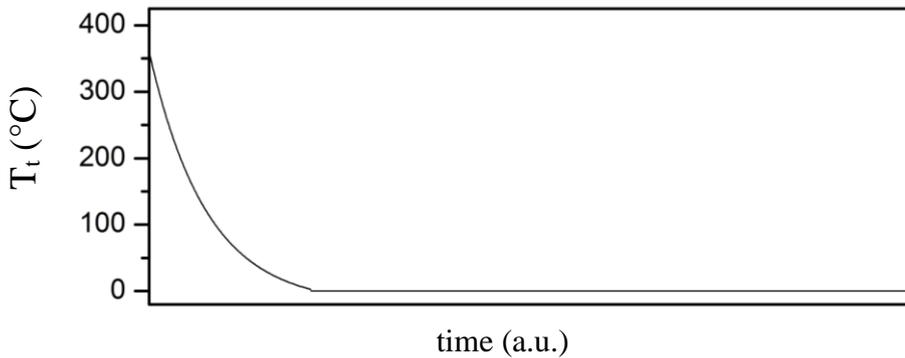


Figura 31. Simulazione dell'andamento di temperatura durante il processo di fusione e ricristallizzazione.

Considerando il diametro invece, questo può essere rappresentato da una funzione in crescita, in corrispondenza della fase di diminuzione della temperatura (figura 32). Una volta che le goccioline si sono formate alla massima temperatura, crescono durante la sottrazione di calore da parte del bagno termico, fino però al raggiungimento del punto in cui il fuso che le costituisce tende a ricristallizzare. La fase di crescita è così descritta dalla funzione 4.5 in relazione alla variabile temperatura (T_t) e ad una costante arbitraria c . Allo stesso modo si riporta in 4.6 la funzione relativa al processo di ricristallizzazione (costante arbitraria b).

$$D_t = D_{t-1}[1 + cT_t] \quad 4.5$$

$$D_t = D_{t-1}[1 + bT_t] \quad 4.6$$

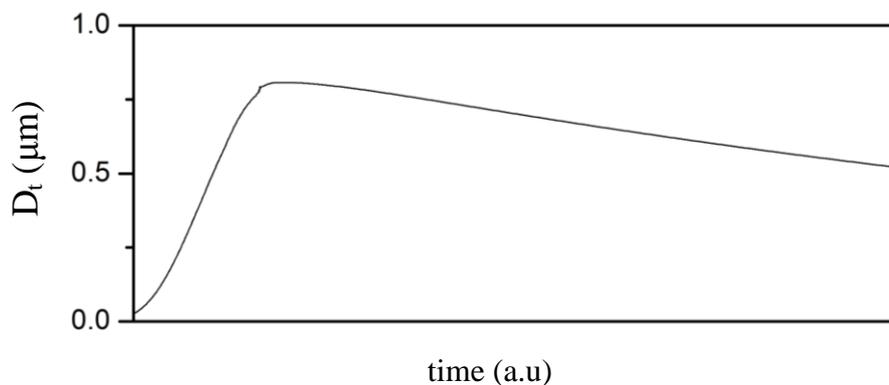


Figura 32. Simulazione dell'andamento del diametro di cluster d'acqua durante il processo di fusione e di ricristallizzazione

Rimane così da definire come e se varia la concentrazione nel tempo. Si assume, per questo, che il numero delle goccioline rimanga invariato nel tempo dopo l'impulso e che sia sostanzialmente uguale al numero di molecole eccitate. È stato deciso così di considerare in questo sistema un primo tratto di concentrazione costante in cui il diametro delle goccioline aumenti; quando le goccioline entrano in contatto la loro coalescenza porta ad una diminuzione rapida della concentrazione (figura 33). Per impulsi sufficientemente energetici si potrebbe anche prevedere già dall'inizio una concentrazione tale dalla quale si avrebbe subito la diminuzione per coalescenza.



Figura 33. Simulazione dell'andamento della concentrazione durante il processo di fusione e di ricristallizzazione.

Tenendo conto dell'andamento di tutti questi parametri è stato così utilizzato il calcolatore di scattering di Mie per associare ad ogni istante di tempo il relativo parametro di assorbanza di questo sistema, considerando la scatola come una soluzione monodispersa di particelle scatteranti. È così che è stata ottenuta una simulazione della dinamica di assorbimento teorica di un campione con proprietà analoghe al nostro (figura 34):

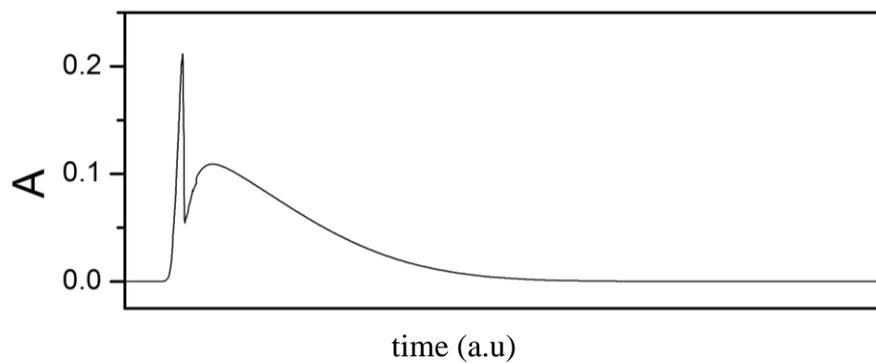


Figura 34. Simulazione dell'andamento del fattore di assorbanza durante il processo di fusione e di ricristallizzazione.

La traccia ottenuta risulta molto simile alle tracce sperimentali. Inoltre è importante tener conto che, aumentando il valore di concentrazione di partenza, otteniamo una serie di sagome differenti della traccia, effettivamente analoghe a quelle ottenute sperimentalmente all'aumentare dell'energia di partenza inviata sul campione (figura 35).

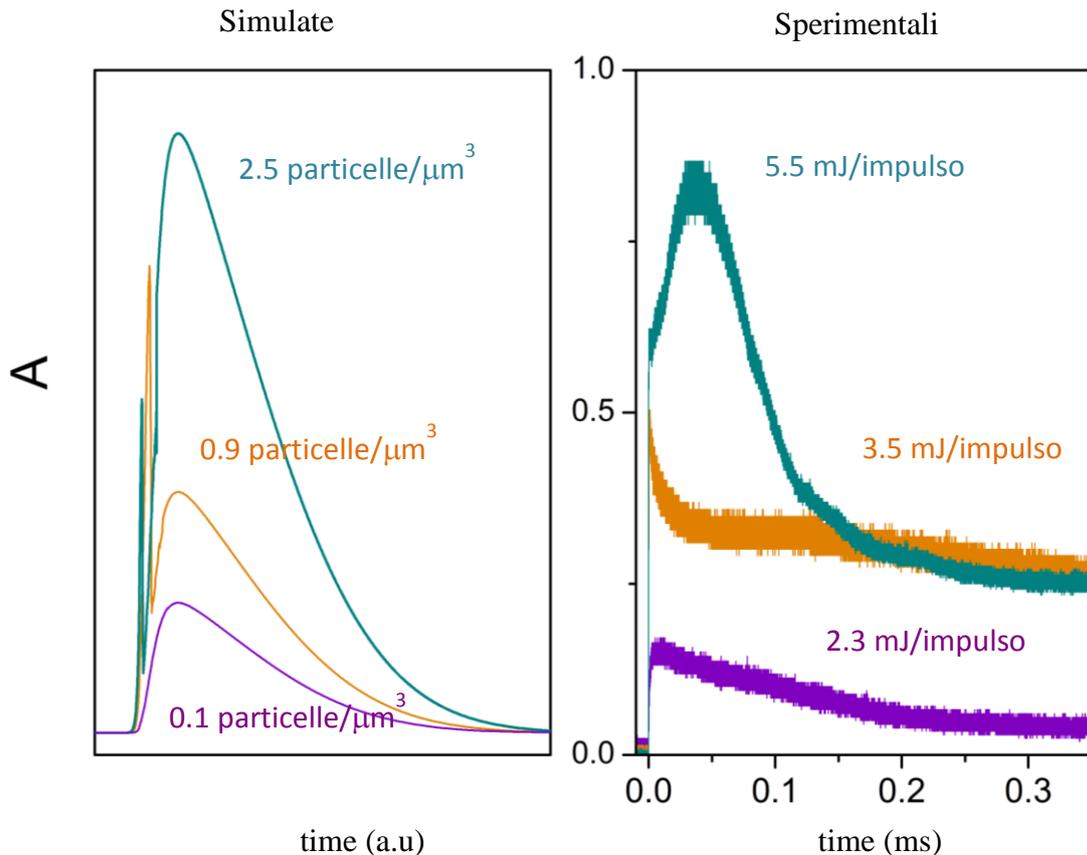


Figura 35. Confronto tra tracce sperimentali e tracce ottenute tramite metodo di simulazione con calcolatore di scattering.

La simulazione ha dimostrato così di avere un forte riscontro sperimentale con i risultati ottenuti sui campioni di ghiaccio. Aumentando l'energia troviamo, infatti, una forma del picco allungata e che, con riferimento alla simulazione, sembra esser dovuta ad un conseguente aumento del numero di goccioline di fuso all'interno del volume di campione considerato.

In relazione ai risultati ottenuti è possibile vedere poi, dalla simulazione, che il secondo picco risulta coincidente, nei tempi, con il fenomeno di coalescenza improvvisa e quindi diminuzione di concentrazione. Tuttavia al diminuire dell'energia il numero dei centri di nucleazione sembra essere ridotto e quindi nelle tracce a energia minore la coalescenza avviene gradualmente non generando il picco di scattering.

A questo punto per avere un'idea dei valori di concentrazione lungo tutta la curva di assorbimento delle nostre tracce, sono state prese in considerazione le funzioni di fit

dei diversi tratti di segnale e a queste, sono stati associati i vincoli e i parametri precedentemente descritti.

Per prima cosa con questi dati è stato considerato il primo tratto di traccia, ovvero quello definito a tempi corti, ed è stata valutata una media delle tracce sperimentali acquisite per ogni lunghezza d'onda (figura 36).

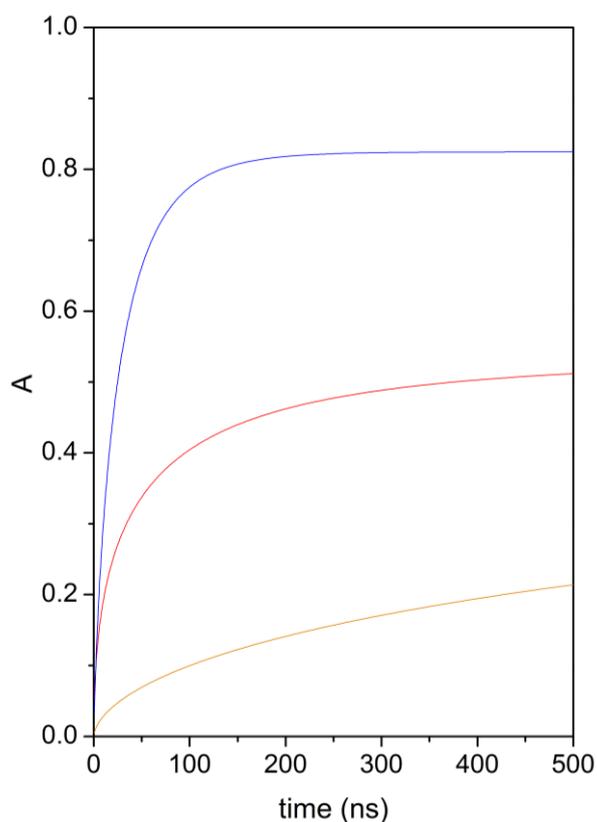


Figura 36. Tracce, ottenute per ogni lunghezza d'onda, mediando i dati sperimentali: traccia blu lunghezza d'onda 458 nm; traccia rossa lunghezza d'onda 633 nm; traccia gialla lunghezza d'onda 1064 nm.

In questo modo sono stati riprodotti gli andamenti sperimentali medi per ogni laser di probe. È stato applicato poi il vincolo di massimo impacchettamento in corrispondenza del primo massimo ovvero in corrispondenza di A_1 , massimo del fit a tempi corti, e poi per tutto il tratto precedente di curva. In questo modo utilizzando il calcolatore di scattering, è stata fissata la concentrazione tramite il vincolo di impacchettamento cubico semplice definito dalla legge di concentrazione e diametro

$C=1/D^3$. Sono stati così calcolati, in riferimento agli andamenti sperimentali di assorbanza-tempo, gli andamenti assorbanza-diametro associati, arrivando alla costruzione del grafico di dinamica temporale del diametro degli scatteratori (figura 37).

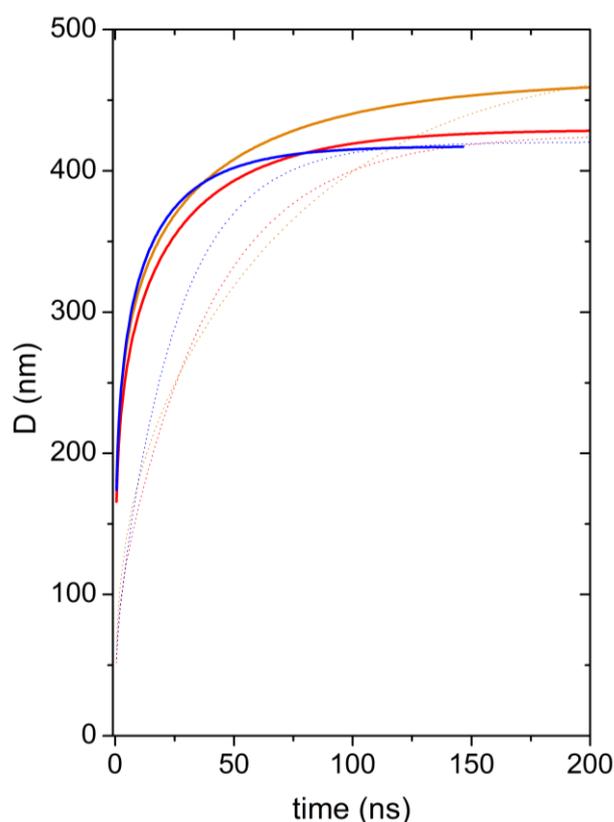


Figura 37. Grafico di crescita del diametro nel tempo di acquisizione del segnale, ottenuto confrontando i risultati sperimentali, con i risultati forniti dal calcolatore di scattering: la traccia blu è dinamica con lunghezza d'onda 458 nm; la traccia rossa è la dinamica con lunghezza d'onda 633 nm; la traccia gialla è la dinamica con lunghezza d'onda 1064 nm.

Considerando il primo massimo (A_1) per ogni funzione di fit sperimentale (figura 36), è stato assunto un tempo medio di circa 200 ns, valido per tutte, relativo alla terminazione della prima crescita di assorbanza. Tenendo conto che la concentrazione massima raggiungibile dalle goccioline di fuso nel campione è stata assegnata proprio a questo massimo della traccia, è stato possibile definire, in riferimento alla legge

$C=1/D^3$, anche la concentrazione associata. Per diametri di circa 420 nm sono state ottenute delle concentrazioni di circa $13 \mu\text{m}^{-3}$. Il valore di concentrazione trovato è stato così considerato come concentrazione iniziale, costante fino al punto di coalescenza. Una volta a conoscenza della concentrazione approssimativa di particelle nel campione, è stato possibile stimare la frazione di fuso associata, considerando il volume di campione irraggiato e la concentrazione stessa.

A questo punto conoscendo la concentrazione iniziale, sono state valutate le tracce a tempi lunghi, facendo una media dei parametri di fit associati ad ognuna di esse. Queste tracce sono considerate a partire dai primi millisecondi di acquisizione e quindi descrivono ciò che avviene nel campione successivamente alla coalescenza, ovvero ad una diminuzione della concentrazione fino a diametro di fuso massimo. Le goccioline, infatti, si uniscono fra loro, diminuendo la concentrazione mantenendo il massimo impacchettamento, con un diametro, posto al denominatore della legge, che tende ad aumentare sempre di più fino alla temperatura di 0°C . A questo punto, mantenendo la concentrazione raggiunta ma non l'impacchettamento massimo, le goccioline diminuiscono di diametro fino alla completa ricristallizzazione.

È stata così calcolata la concentrazione di massimo impacchettamento C_2 ($0.3 \mu\text{m}^{-3}$), associata al diametro massimo raggiunto dalle particelle che, considerando l'evoluzione del diametro presentata in figura 28, è stato stimato pari a $1.5 \mu\text{m}$.

Facendo un confronto con le tracce medie ottenute sperimentalmente è stata così ottenuta la funzione di correlazione tra diametro e tempo. Questo risultato è stato rielaborato utilizzando al posto del diametro il volume correlato secondo la funzione:

$$V = C \cdot \frac{\pi D^3}{6} \quad 4.7$$

Le diverse tracce sono state poi calcolate a partire da temperature iniziali (T_i) differenti, cercando di capire, allo stesso tempo, la relazione del processo con la temperatura.

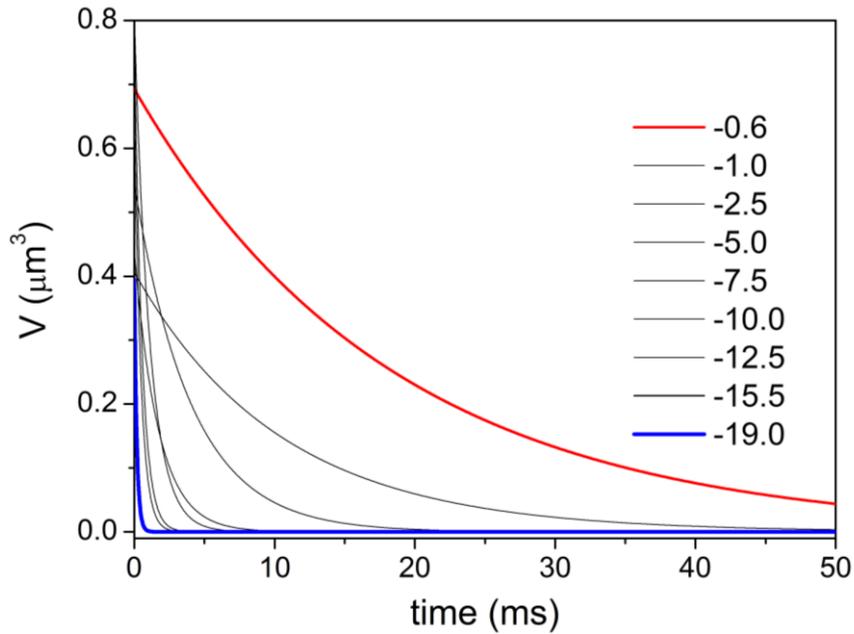


Figura 38. Andamento del volume delle singole particelle assunte sferiche, nel tempo di acquisizione del segnale; le diverse tracce sono relative a differenti temperature di partenza impostate nel bagno termico (T_i).

La variazione di andamento con questo parametro risulta molto grande, con una velocità di diminuzione del fuso all'interno del campione che aumenta al diminuire di T_i . Ciò che determina questa variazione è così la differenza di temperatura tra il fuso che sta raffreddando e la matrice di ghiaccio che lo circonda.

Si può così realizzare un grafico che mostri la variabilità della costante di velocità di queste curve (τ) rispetto alla differenza di temperatura tra T_i della matrice ghiaccio e la temperatura di fusione T_m del fuso.

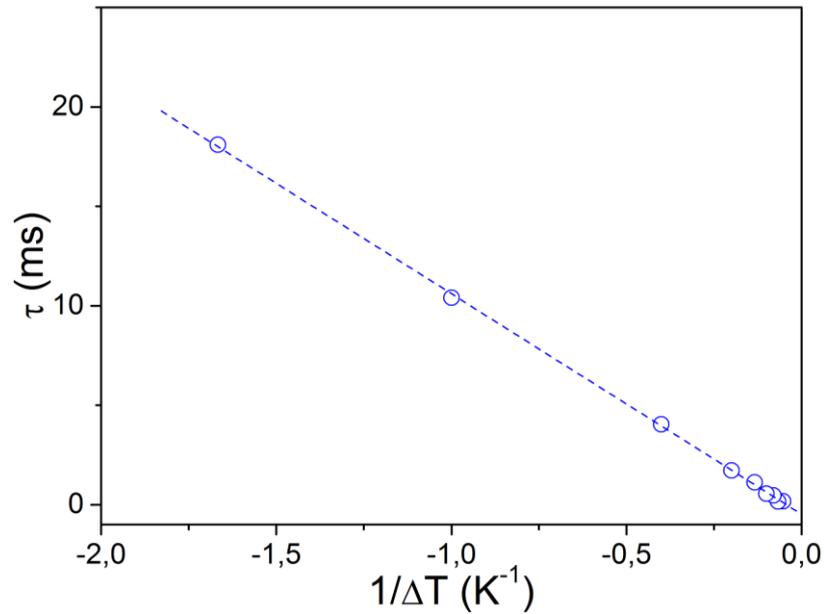


Figura 39. Velocità di chiusura delle particelle (espressa dal reciproco di τ) in funzione della differenza di temperatura tra il fuso e la matrice di cristallo in cui questo si trova.

La relazione tra questi due parametri si determina considerando che il fattore l/τ esprime la velocità di chiusura delle goccioline, dettata dalla sottrazione di calore del bagno termico, a sua volta dipendente dalla differenza di temperatura tra matrice e fuso. Il calore sottratto al fuso segue la relazione del coefficiente di diffusione termica:

$$\frac{dQ}{dt} = c\Delta T$$

Dove la variazione del calore è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura. La diffusione termica si dimostra così il fattore principale sul processo di crescita del solido.

Importante è infine sottolineare che la diffusione termica in corrispondenza delle interfacce della cella non è un fattore limitante del processo in quanto grazie a esperimenti fatti con celle di materiali differenti (zaffiro e fluorite) sono stati ottenuti gli stessi risultati, non dipendenti quindi dalla diversa dispersione di calore tramite finestre.

4 Discussione

La dinamica di fusione del ghiaccio indotta da un riscaldamento ultraveloce con impulsi laser a $1.9 \mu\text{m}$, è stata studiata nel campione di ghiaccio Ih a pressione ambiente, e nel campione di ghiaccio VI a temperatura ambiente e pressione di 1.2 GPa. I risultati ottenuti sono stati discussi senza separare la trattazione per i due campioni, in quanto le tracce acquisite dal sistema di misura si sono presentate pressoché analoghe.

Il lavoro sperimentale di questa tesi è basato su studi precedenti, descritti nel capitolo 2, che hanno caratterizzato il processo di fusione per tempi nel regime dei picosecondi. Partendo da questo, è stato studiato il fenomeno a tempi immediatamente successivi fino a decine di millisecondi.

Gli studi precedenti, basati sulla tecnica di infrarosso transiente in combinazione con tecnica di riscaldamento ultraveloce (T-jump), hanno dimostrato che pur fornendo al ghiaccio l'energia necessaria per avere un processo di fusione massiva, si ha la possibilità di un soprariscaldamento del cristallo oltre la temperatura propria di fusione. Questo stato è stato osservato nei vari esperimenti fatti, fino ad un tempo massimo successivo all'impulso di riscaldamento di circa 1.3 ns. È nel regime temporale successivo a questi eventi che si colloca il nostro esperimento, andando quindi a trattare un campione che ha già in sé i germi di fuso e che, nella condizione di sottrazione di calore esterna, evolve nel tempo.

L'impulso usato per indurre la fusione ha una durata di 15 ps e porta all'eccitazione di una certa quantità di molecole d'acqua del volume irraggiato. L'energia assorbita viene poi rilasciata sui modi esterni del sistema portando ad un processo di termalizzazione, con successivo riscaldamento delle disomogeneità del campione. Queste portano così alla rottura del cristallo e alla formazione di piccole regioni di fuso, stimate negli studi precedenti, per i primi nanosecondi, avere un diametro di circa 20 nm.

L'evoluzione temporale del sistema è stata monitorata tramite l'analisi dello scattering generato dalle particelle di fuso createsi, utilizzando laser in continua a tre diverse lunghezze d'onda (1064 nm, 633 nm, 405 nm). Lo scattering è stato rivelato mediante

una misura della radiazione trasmessa, la quale diminuisce durante le prime decine di microsecondi e per poi riaumentare, tornando successivamente sui valori di trasmissione del cristallo. Le tracce sperimentali hanno perciò un andamento separabile in due tratti: l'uno relativo alla caduta del segnale (tempi corti), l'altro relativo alla ricrescita successiva (tempi lunghi). Il comportamento dello scattering prevede quindi quella che è prima una forte diffusione della radiazione inviata, fino ad un massimo in cui la radiazione trasmessa al rilevatore risulta minima, e poi una diminuzione della diffusione da parte delle particelle scatteranti, lasciando passare gran parte dell'intensità del raggio di probe.

Una delle prime cose che è importante sottolineare in questa sezione di discussione dei risultati è che nonostante sul sistema sia depositato un quantitativo di energia maggiore a quello necessario alla fusione del campione, questo non giunge alla fusione completa, non essendo mai stato rilevato il valore di intensità di trasmissione proprio del sistema allo stato liquido. Ciò implica così che il processo di fusione risulta abbastanza lento perché la sottrazione di calore del bagno termico rappresenti un fenomeno competitivo, riportando i germi di fuso allo stato cristallino. Nel regime dei millisecondi l'intensità della radiazione trasmessa torna al valore di intensità iniziale prima dell'impulso di pump, ovvero quell'intensità associata alla trasmissione del cristallo. L'andamento di questo segnale è stato perciò qualitativamente interpretato sulla base della rapida formazione di gocce nei primissimi istanti dopo l'impulso di pompa. Si ha poi una crescita in dimensione e numero, che comporta un aumento dell'efficienza di scattering ovvero una diminuzione del segnale, e la successiva scomparsa nel regime da 1 a 50 ms. I tempi di permanenza delle particelle dipendono dalla temperatura del bagno termico in quanto più è bassa la temperatura di partenza più risulta veloce il processo di ricristallizzazione.

Le varie tracce acquisite presentano alcune variazioni di forma in base all'energia inviata sul campione e in base alla temperatura iniziale del bagno. In generale i dati riportati in questa tesi sono stati ottenuti con energie di 4-5 mJ per impulso, per ogni lunghezza d'onda.

Grazie al confronto di due configurazioni di raccolta del segnale trasmesso e diffuso, è stato possibile identificare il processo alla base della diminuzione del segnale in trasmissione come scattering di tipo Mie. Ciò è dovuto al fatto che le dimensioni degli

scatteratori, gocce di liquido in ghiaccio, hanno dimensioni comparabili alla lunghezza d'onda di sonda. Seguendo l'evoluzione temporale dello scattering è stata ottenuta una descrizione della dinamica dimensionale delle particelle all'interno della matrice di cristallo. In base al rapporto tra le tracce acquisite nelle diverse configurazioni e grazie all'ausilio di un programma di simulazione del processo di scattering, è stato possibile ottenere l'andamento del diametro delle particelle in funzione del tempo. Tuttavia questo metodo ha fornito risultati (figura 28) limitati a tempi maggiori uguali di 300 μs , in quanto, per tempi inferiori, la misura diretta del segnale diffuso è oscurata dal riflesso del raggio di pump.

Questa determinazione del diametro delle particelle, a partire dalla distribuzione angolare, ha permesso comunque di avere un'idea dei tempi associati alle variazioni dimensionali degli scatteratori. Questo risultato non tiene comunque conto dell'incertezza relativa al parametro di concentrazione, per cui, come discusso più avanti, sono state fatte delle assunzioni sia per quanto riguarda il processo di nucleazione che il successivo processo di crescita delle gocce di fuso.

La crescita delle particelle va avanti fino circa 2 ms, in corrispondenza di un diametro massimo di 1.2-1.5 μm . Raggiunto questo valore il diametro tende a ridiminuire secondo un andamento, più o meno ripido, associato, come abbiamo detto, alla temperatura del bagno termico. Il valore che viene raggiunto a circa 7 ms è di un diametro pari a 210 nm.

I dati sperimentali sono stati riprodotti in maniera molto buona mediante una simulazione di scattering di Mie. Relativamente ad una soluzione monodispersa di particelle scatteranti con volume $10 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$, sono state riportate all'interno dell'algoritmo di calcolo, delle assunzioni relative all'evoluzione dei parametri fondamentali del nostro sistema. È stata considerata infatti una concentrazione costante per il primo tratto di segnale fino al punto di raggiungimento del massimo impacchettamento valutato come cubico semplice. Questa fase è stata associata alla crescita delle gocce sferiche che, in modo uniforme, aumentano di diametro fino al punto in cui danno inizio al fenomeno di coalescenza, con conseguente diminuzione della concentrazione ma mantenimento del volume di fuso. La termalizzazione del fluido con il ghiaccio circostante porta invece, ad un tratto, alla contrazione delle gocce, che quindi ridiminuiscono mantenendo costante la loro concentrazione. Il

grafico assorbanza-tempo che è stato così ottenuto dalla simulazione, è risultato molto simile alle tracce sperimentali, mostrando la corrispondenza fondamentale tra il picco di assorbimento (minima trasmissione e quindi massima efficienza di scattering) e il fenomeno di diminuzione rapida della concentrazione delle particelle, ovvero la coalescenza. Questo fenomeno avviene nei primi microsecondi del processo, evidenziando un rapido calo del numero di scatteratori, ovvero un continuo accrescimento del diametro delle particelle con l'unione di più goccioline a definirne l'espansione.

In seguito, data la buona corrispondenza con i risultati sperimentali, è stato possibile definire un'importante relazione tra concentrazione iniziale delle particelle scatteranti e energia effettiva inviata su campione. Le tracce relative alla deposizione di quantità di energia maggiori si sono presentate pressoché analoghe, per andamento, alle tracce simulate per concentrazioni maggiori della soluzione di partenza considerata. È stato dimostrato così che aumentando la quantità di energia deposta sul campione aumenta, come atteso, anche il numero di germi di fuso. Per concentrazioni, e quindi energie, maggiori abbiamo il più veloce raggiungimento del picco di assorbanza ovvero una più ripida salita verso il massimo di impacchettamento delle gocce di liquido.

La caratterizzazione del diametro e della concentrazione delle particelle a tempi minori di 300 μs , è stata ottenuta imponendo un vincolo geometrico che permettesse di definire la concentrazione delle particelle durante tutta questa fase. A partire così dalla considerazione che, in corrispondenza del picco, si ha la massima concentrazione raggiungibile e, tenendo conto del diametro massimo raggiunto per coalescenza prima del processo di ricristallizzazione, è stata calcolata la concentrazione associata all'ultimo tratto di dinamica strutturale, per un valore di 0.3 μm^{-3} .

L'interpretazione qualitativa del processo di fusione e successiva ricristallizzazione è stata, con queste assunzioni, resa quantitativa. È stato ottenuto un andamento di crescita rapido entro i primi 20 ns di acquisizione del segnale, seguito da un arrangiamento lento sempre associato ad un aumento del diametro. Tra i 10 μs e i primi millisecondi di rilevazione non è stato possibile tracciare una dinamica di crescita, tenendo conto comunque che l'andamento dei due tratti, il precedente e il successivo a questo intervallo, presentano un andamento pressoché lineare. Ciò che è

stato ottenuto, è così mostrato in figura 40.

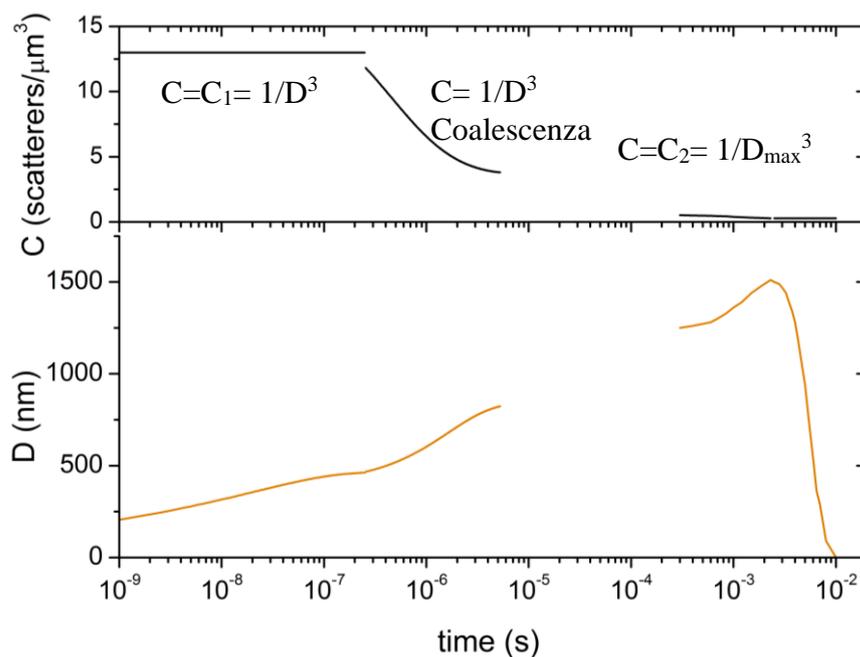


Figura 40. Riproduzione di tutti i risultati ottenuti: andamento della concentrazione e relativa evoluzione dimensionale delle particelle nel tempo.

La dinamica ottenuta rielaborando i dati, ha permesso di caratterizzare l'evoluzione delle goccioline di fuso all'interno della matrice di cristallo. Ripercorrendone infatti i tratti vediamo che, una volta depositata l'energia sul campione, si formano, in corrispondenza delle disomogeneità del sistema, un certo numero di goccioline, direttamente proporzionale al quantitativo di energia rilasciata. Queste si presentano quindi ad una certa concentrazione che si mantiene costante durante tutta la prima espansione del fuso. Nel momento in cui però le goccioline d'acqua formatesi arrivano ad uno stato di impacchettamento massimo all'interno del volume irraggiato, coalescono e in questo modo portano ad una rapida diminuzione del loro numero e quindi della loro concentrazione, mantenendo però il diametro in crescita. La quantità di fuso quindi aumenta gradualmente fin tanto che, la sottrazione di calore del bagno termico non comporta il raggiungimento, da parte delle goccioline, della temperatura di 0°C , ovvero la temperatura di cristallizzazione. Ciò avviene prima che il campione abbia raggiunto la fusione completa, portando ad una ridiminuzione del numero di

goccioline rimaste, in parte fuse fra loro, mantenendone così la concentrazione costante. Nel regime dei millisecondi il processo giunge al termine, ovvero il cristallo è di nuovo completamente formato.

L'andamento di ricrescita del cristallo risulta in fine fortemente dipendente dalla temperatura iniziale e finale del campione che è anche la temperatura del bagno termico in cui è immerso il sistema ghiaccio/acqua generato dall'impulso di pompa. La ricristallizzazione è interamente controllata dalla temperatura del cristallo circostante mentre non contribuisce il trasferimento di calore sulla cella che risulta essere più lento.

5 Conclusioni

Questo lavoro di Tesi ha avuto come scopo quello di andare a indagare la dinamica strutturale del processo di fusione di due fasi solide dell'acqua, ovvero il Ghiaccio Ih e il Ghiaccio VI, indotta da un riscaldamento ultraveloce. L'importanza di questa indagine risiede nella caratterizzazione della transizione di fase in un regime temporale completamente inesplorato. Infatti se con tecniche ultraveloci sono stati descritti i fenomeni che avvengono nell'arco dei picosecondi fino al primo nanosecondo e con tecniche fotografiche quelli successivi ai primi millisecondi, nell'intervallo di tempo dai nanosecondi ai millisecondi, non si hanno studi sperimentali che caratterizzino la fusione.

La tecnica che è stata messa a punto per seguire la transizione solido-liquido dell'acqua dal regime microscopico al regime meso-macroscopico, consiste nell'utilizzo di un sistema pump-probe. Impulsi della durata di pochi ps, con lunghezza d'onda risonante con una banda vibrazionale dell'acqua, sono stati inviati sul campione di ghiaccio, determinando un sovrariscaldamento e poi una fusione massiva per termalizzazione. Tramite la rapida deposizione di energia sul campione è stato così prodotto un vero e proprio salto termico per il quale questa tecnica si definisce "*ultrafast temperature jump*". L'evolversi della fusione è stato caratterizzato tramite la misura della trasmissione di luce laser in continua, a diverse lunghezze d'onda. La variazione di intensità di luce trasmessa è stata correlata al fenomeno di scattering di Mie, prodotto dalla presenza di cluster d'acqua liquida in crescita all'interno della matrice cristallina circostante. La tecnica del T-jump con un impulso di 15 ps ha così generato tanti piccoli germi di fuso all'interno del cristallo, portandone poi ad una evoluzione dimensionale a partire da pochi nanometri. Il valore di diametro massimo trovato è quello di circa 1.5 μm che viene raggiunto in tempi molto lunghi, nel regime dei millisecondi, a caratterizzare un processo di fusione che, nonostante sia parziale, procede molto lentamente. I tempi sono talmente lunghi che il bagno termico in cui è stato posto il campione, con continua sottrazione di calore, riesce a impedire la fusione totale creando un fenomeno competitivo di ricrescita del cristallo. Al contrario la diffusione termica in corrispondenza delle interfacce della

cella non è risultato un fattore limitante.

Ciò che è stato indotto e quindi studiato, non è così una fusione di superficie che, come avviene genericamente in natura, è dettata da una dinamica eterogenea; ciò che si genera è una fusione omogenea, che inizia all'interno del reticolo cristallino del ghiaccio ed evolve poi fino alla superficie.

La scelta dell'acqua come campione per lo studio del processo di fusione è dovuta alla sua importanza a livello biologico e geologico nel nostro pianeta. Comprendere infatti la dinamica strutturale causata da modifiche nei parametri di temperatura e pressione del sistema, permette di definire le proprietà dell'acqua e quelle che sono le interazioni interne che la caratterizzano. Importanza particolare assume il network di legami a idrogeno che definisce la tipologia e la modalità di interazione intermolecolare. Questo presenta infatti un ruolo fondamentale in quella che è la redistribuzione dell'energia vibrazionale nei modi esterni e la rottura successiva del reticolo cristallino. Studiare i tempi e le modifiche strutturali associate alle transizioni di fase dell'acqua, permette così di andare a definire un prototipo per tutti i sistemi legati a idrogeno.

In questa tesi è stata anche cercata la possibile influenza, sul processo di fusione, di una diversa struttura cristallina di partenza. Nel caso del ghiaccio Ih e VI non sono state riscontrate differenze nella dinamica di fusione, ma rimangono comunque molte strutture di cristallizzazione dell'acqua per le quali sarebbe utile, ai fini di conoscere al meglio le proprietà del sistema, definirne l'influenza, agendo quindi non solo sulla temperatura ma anche sulla pressione. La tecnica messa a punto per monitorare il processo di fusione può essere estremamente proficua anche per lo studio del processo di cristallizzazione, partendo dal liquido puro con un processo di nucleazione omogenea. Tramite l'applicazione di un sottoraffreddamento, è possibile infatti inviare un impulso laser che generi nuclei cristallini nella matrice liquida: questi possono essere così rilevati per presenza e per dinamica di crescita in modo analogo a quanto fatto per il liquido.

Molte sono le prospettive così che questo studio apre, dirette alla comprensione di fenomeni e proprietà inerenti la dinamica di transizione di fase. Interessanti da analizzare sarebbero anche sistemi che non siano caratterizzati da legame a idrogeno, permettendo di mostrare le differenze, in tempi e modalità, proprie di interazioni

intermolecolari differenti. Con la tecnica utilizzata si introduce la possibilità di caratterizzare i fenomeni mesoscopici associati alle diverse transizioni di fase che risultano, ancora oggi, pieni di interrogativi nonostante i numerosi studi chimico-fisici che li hanno trattati.

Bibliografia

- [1] George Malenkov, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 283101 (35pp)
- [2] Marcus Schmeisser, Andy Thaller, Hristo Iglev and Alfred Laubereau New Journal of Physics 8 (2006) 104
- [3] Lasse Makkonen, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 6196-6200
- [4] Marcus Schmeisser, Hristo Iglev, Alfred Laubereau, Chemical Physics Letters 442(2001) 171-175
- [5] D. Donadio, P. Raiteri, M. Parrinello, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 5421
- [6] Carl Caleman, David van der Spoel, Filipe R. N. C. Maia; Phys. Chem., 2008, 10, 6344-6349
- [7] Carl Caleman and David van der Spoel; Angew. Chem. 2008, 120, 1439-1442
- [8] Marcus Schmeisser, Hristo Iglev, Alfred Laubereau, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 1271-11275
- [9] Jin, Z. H.; Gumbsch, P.; Lu, K.; Ma, E. Phys. Rev. Lett. 2001, 87 . 055703
- [10] Donadio, D.; Raiteri, P.; Parrinello, M. J. Chem. Phys. B 2005. 109, 5421-5424.
- [11] M. Kerker. "The scattering of light and other electromagnetic radiation"; Academic New York, 1969.
- [12] J. Shaner, H. Mao, P. Bell, and D. Steinberg, "Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar," J. Appl. Phys., vol. 49, no. 6, p. 3276, 1978.
- [13] M. Citroni, S. Fanetti, B. Giugue, P. Bartolini, A. Taschin, A. Lapini, P. Foggi, and R. Bini, "Picosecond optical parametric generator and amplifier for large temperature-jump", Opt. Express, vol. 22, no. 24, pp.30047-30052, 2014.