

Università degli Studi Roma Tre Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali Dipartimento di Fisica 'E.Amaldi'

Dottorato di Ricerca in Fisica XXIV Ciclo

La funzione di distribuzione dell'impulso del protone nell'acqua in diversi stati termodinamici

Alessia Giuliani

Coordinatore: G. Altarelli

Relatori: Prof.ssa Maria Antonietta Ricci Prof. Fabio Bruni

Anno Accademico 2009-2010

Indice

| 1 | Inti | Introduzione 1 | | | | | | | | |
|----------|----------------------------|-----------------------------------------------------|----|--|--|--|--|--|--|--|
| | 1.1 | Le anomalie dell'acqua | 5 | | | | | | | |
| | | 1.1.1 Anomalie in sequenza | 7 | | | | | | | |
| | 1.2 | La molecola dell'acqua | 10 | | | | | | | |
| | | 1.2.1 Il legame Idrogeno | 12 | | | | | | | |
| | | 1.2.2 Le funzioni di correlazione sito–sito | 13 | | | | | | | |
| | 1.3 | Delocalizzazione dei protoni nell'acqua | 15 | | | | | | | |
| | 1.4 | Misure di distribuzioni d'impulso | 17 | | | | | | | |
| | | 1.4.1 Misure di distribuzione di impulso sull'acqua | 25 | | | | | | | |
| 2 | La | La teoria della diffusione di neutroni 30 | | | | | | | | |
| | 2.1 | I neutroni | 30 | | | | | | | |
| | 2.2 | La sezione d'urto | 32 | | | | | | | |
| | 2.3 | L'approssimazione impulsiva | 39 | | | | | | | |
| | | 2.3.1 Y scaling | 41 | | | | | | | |
| | 2.4 | Validità dell'approssimazione impulsiva | 43 | | | | | | | |
| | | 2.4.1 ISE | 44 | | | | | | | |
| | | 2.4.2 FSE | 45 | | | | | | | |
| | 2.5 | Proprietà del fattore di struttura dinamico nell'AI | 45 | | | | | | | |
| 3 | L'apparato sperimentale 49 | | | | | | | | | |
| | 3.1 | La sorgente di neutroni | 50 | | | | | | | |
| | 3.2 | Spettroscopia a tempo di volo | 55 | | | | | | | |
| | 3.3 | VESUVIO: uno spettrometro a geometria inversa | 57 | | | | | | | |
| | 3.4 | I rivelatori a risonanza | 60 | | | | | | | |
| | 3.5 | FCT: la tecnica del foglio ciclante | 63 | | | | | | | |
| | 3.6 | L'Analisi dei Dati | 67 | | | | | | | |

INDICE

| 4 | \mathbf{Ris} | Risultati sperimentali e Conclusioni | | | | |
|----------|----------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----|--|--|
| | 4.1 | L'acqu | 1a pesante | 74 | | |
| | | 4.1.1 | Il deuterio e l'acqua pesante | 74 | | |
| | | 4.1.2 | Gli effetti quantistici sulla struttura dell'acqua | 76 | | |
| | | 4.1.3 | Gli effetti quantistici sulla dinamica dell'acqua | 84 | | |
| | | 4.1.4 | Risultati | 87 | | |
| | 4.2 | H_2O a | a T=268 K in funzione della pressione | 94 | | |
| | | 4.2.1 | Effetto della pressione sulla struttura dell'acqua nel regime di sottoraf- | | | |
| | | | freddamento | 94 | | |
| | | 4.2.2 | Risultati | 98 | | |
| | 4.3 | .3 Fasi amorfe di ghiaccio: LDA e VHDA | | | | |
| | | 4.3.1 | Gli stati metastabili dell'acqua | 103 | | |
| | | 4.3.2 | Stato dell'arte | 106 | | |
| | | 4.3.3 | Risultati | 109 | | |
| | 4.4 | Conclusioni | | | | |

ii

Capitolo 1

Introduzione

L'acqua è la sostanza più diffusa, non solo perchè ricopre il 70% della superficie terrestre, ma anche perchè è presente in nevai e ghiacciai, in alcuni minerali come acqua di idratazione e di cristallizzazione, nell'atmosfera sotto forma di vapore acqueo e negli organismi viventi come costituente fondamentale. E' stata trovata nelle nubi interstellari della nostra galassia, la Via Lattea, ma si presume che sia abbondante anche in altre galassie dato che i suoi componenti elementari, idrogeno e ossigeno, sono tra i più abbondanti elementi dell'universo. La Terra è l'unico pianeta conosciuto, fino ad ora, con una gamma di temperature e pressioni che permettono al composto di esistere nei tre principali stati di aggregazione, ovvero quello solido, liquido e gassoso, ma è l'acqua liquida e le sue peculiarità ad interessarci in quanto le cellule sono in grado di proliferare solo se circondate da acqua in tale fase. In un certo senso anche l'acqua stessa può essere considerata come un qualcosa di 'animato' in quanto costituisce un sistema dinamico. Essa, infatti, passa continuamente ed eternamente dallo stato solido a quello liquido a quello gassoso, in un ciclo senza fine. L'abbondanza o la carenza d'acqua è la componente che più caratterizza ogni luogo della terra, determinandone la conformazione sia dal punto di vista morfologico che ambientale. Questo risulta chiaramente evidente anche a prima vista e ha fatto in modo che l'uomo le attribuisse un ruolo molto particolare fin dai tempi più remoti, tanto che nella filosofia aristotelica è considerata uno dei componenti essenziali dell'universo. Ne è derivato un grande interesse rivolto all'indagine scientifica sulle proprietà di questa specie chimica, e gli studi svolti hanno sempre più evidenziato quanto il ruolo essenziale che l'acqua ricopre, nei processi organici come in quelli inorganici, sia legato ad una sua 'straordinarietà' rispetto a qualsiasi altra specie chimica. Proprio questa sua 'straordinarietà' fa sì che rimanga ancora oggetto di studio, anzi che sorgano spesso nuovi interessi a riguardo dell'acqua con il progredire delle conoscenze in biochimica, chimica organica, geologia, astronomia, così come in ingegneria e nelle applicazioni industriali. Le caratteristiche chimiche e fisiche dell'acqua, che la rendono fondamentale e unica, sono dovute

CAPITOLO 1. INTRODUZIONE

alla sua struttura molecolare. La relativa intensità e la forte direzionalità del legame idrogeno, infatti, sono sufficienti a spiegare molte delle cosidette anomalie dell'acqua [1], almeno qualitativamente. Soprattutto nel mondo biologico, l'assemblaggio di molecole ed il loro funzionamento si basa sulla forza dei legami idrogeno. Come esempio storico basta pensare alla doppia elica del DNA(Fig.1.1) che si forma grazie alla presenza di numerosi legami idrogeno tra basi puriniche e pirimidiniche. Anche se l'energia necessaria per rompere il singolo legame idrogeno è piccola, in condizioni fisiologiche la struttura a doppia elica è stabilizzata proprio dal numero elevatissimo di legami idrogeno presenti.



Figura 1.1: La doppia elica del DNA. I due filamenti sono tenuti insieme da legami idrogeno e da altre interazioni intermolecolari.

Si consideri ora un modello di legame idrogeno tra due molecole semplici: A - H...B dove A - H sono uniti covalentemente, mentre H e B elettrostaticamente. Al variare dell'energia in gioco, l'atomo H si può spostare da A a B, fino a instaurare con questo ultimo un nuovo legame covalente rompendo quello precedente (nuova situazione di equilibrio energetico). Per il caso generale sopra descritto, si può dunque immaginare che l'andamento qualitativo della funzione potenziale presenti due punti di minimo con una barriera energetica posta fra di essi. Variando opportunamente l'energia si può superare tale barriera e cadere in una diversa buca di potenziale (fisica classica). Per attraversarla esiste però anche un altro modo descritto dalla fisica quantistica e cioè la possibilità che l'atomo H passi da un minimo ad un altro attraverso un 'tunneling'(Fig.1.2).

Questo effetto dipende dalla forma precisa della funzione potenziale quindi dal particolare sistema analizzato. La barriera può essere più o meno alta, le buche di potenziale più o meno larghe ed i punti di minimo più o meno diversi fra loro. Questo modello è una buona rappresentazione di quello che succede nell'acqua dove l'idrogeno funge da ponte tra due



Figura 1.2: Esempio di Potenziale a doppia buca

atomi di ossigeno. Ognuno dei due atomi H della molecola di H_2O infatti, si lega ad uno dei due doppietti solitari di un altro atomo O appartenente ad una seconda molecola d'acqua (Fig.1.3).



Figura 1.3: Il legame a idrogeno tra due molecole d'acqua.

Gli effetti quantistici quali appunto il 'tunneling' e, come vedremo successivamente hanno un ruolo cruciale nel comportamento dell'acqua, come evidente dalla variazione di molte sue proprietà quando si sostituisce l'atomo di idrogeno con uno dei suoi isotopi, l'atomo di deuterio o di trizio. Per esempio, il calore specifico dell'acqua pesante (D₂O) è del 13% più alto di quello dell'acqua leggera e questo effetto è ancora più pronunciato nell' acqua triziata (T₂O). Tale comportamento, non spiegabile con la meccanica classica cioè, facendo delle semplici considerazioni sulla differenza di massa, evidenzia come gli effeti quantistici destabilizzino la rete di legami idrogeno comportando una variazione del potenziale sentito dal singolo atomo H lungo il legame. Visto il ruolo cruciale che riveste nel legame idrogeno, chiarire il contesto locale dell'atomo H in diversi sistemi risulta, quindi, di fondamentale importanza. Tale studio è alla base del mio progetto di dottorato in cui mi sono occupata, in particolare, della analisi dei seguenti sistemi:

- Acqua leggera nel regime di sottoraffreddamento (mantenendo cioè il campione nello stato liquido al di sotto della temperatura di congelamento) ad una temperatura fissa di 268 K e per tre diverse pressioni P = 260, 530, 4000 bar;
- 2. Acqua pesante, D₂O, sia nella fase sottoraffred data a T = 276K che nella fase stabile a T =292 K;
- 3. Ghiaccio ordinario (Ih), ghiaccio amorfo ad alta (VHDA) e bassa densità (LDA) a ${\rm T}=80~{\rm K}.$

L'importanza, la descrizione e la tecnica utilizzata per analizzare tali sistemi saranno ampiamente discusse nei prossimi capitoli.

1.1 Le anomalie dell'acqua

E' noto ai più che il diagramma di fase dell'acqua mostra un aspetto significativamente diverso da quello della maggior parte delle sostanze. Contrariamente alla norma infatti, la pendenza della curva di coesistenza tra liquido e solido è negativa come è mostrato in Fig.1.4.



Figura 1.4: Curve di coesistenza di fase nel piano (P,T)

Il significato di questo cambio di pendenza si può apprezzare utilizzando l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{\lambda}{\Delta v}\right) \tag{1.1}$$

dove λ è il calore latente di fusione. Così per l'acqua la transizione da liquido a solido implica un aumento di volume, contrariamente al comportamento generale della maggior parte delle sostanze, per le quali la fase solida è più densa. L'acqua presenta un massimo nella curva $\rho - T$ ovvero una temperatura a cui la densità è massima. A pressione atmosferica questa temperatura è T=277 K (4°C). La temperatura alla quale l'acqua ha densità massima cambia con la pressione: è così possibile tracciare la curva delle temperature di massima densità (TMD) nel diagramma di fase. Altre anomalie nelle proprietà temodinamiche sono meno immediate da apprezzare e si rivelano attraverso andamenti insoliti nelle funzioni risposta macroscopiche. Consideriamo ad esempio la compressibilità isoterma ¹ $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ il calore specifico a pressione costante $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ e il coefficiente di espansione termica $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Tali grandezze legano le fluttuazioni microscopiche rispettivamente di

¹Nelle equazioni che seguono con ρ , P, T, indichiamo rispettivamente la densità, la pressione e la temperatura del sistema.

volume, $\langle \delta V^2 \rangle$, entropia, $\langle \delta S^2 \rangle$, e del loro prodotto $\langle \delta V \delta S \rangle$, alle variazioni di temperatura. Possiamo intuitivamente comprendere che, nel caso di un liquido semplice, si ha un andamento decrescente di χ_T e C_P al diminuire della temperatura, mentre α_P risulta sempre positiva. Nel caso dell'acqua invece, la compressibilità isoterma e il calore specifico mostrano un minimo rispettivamente per $T \simeq 46^{\circ}$ C e per $T \simeq 35^{\circ}$ C, mentre α_P diviene addirittura negativa quando la temperatura si porta al di sotto di 4°C (Fig.1.5).



Figura 1.5: Andamenti qualitativi di compressibilità isoterma, χ_T , calore specifico, C_P , e coefficiente di espansione termica, α_P , in funzione della temperatura.

Quest'ultimo comportamento si verifica come conseguenza del fatto che, nell'intervallo di temperatura in cui il sistema comincia ad ordinarsi per transire al suo stato solido, diminuendo quindi la propria entropia, il volume del sistema aumenta, a causa della natura delle interazioni che legano le molecole d'acqua, i legami idrogeno. Ed è proprio per la direzionalità tipica di questi legami che la massima interazione fra le molecole non si esplica ad una minima distanza caratteristica del legame, ma lungo una direzione che coincide con la congiungente atomi di ossigeno e di idrogeno appartenenti a molecole vicine. In questo modo, quando il sistema passa allo stato solido, cioè ad uno stato maggiormente ordinato rispetto al liquido, nel quale invece una percentuale di legami idrogeno si rompe², l'aumento del numero di legami non crea una situazione di maggiore impacchettamento, bensì un aumento del volume dovuto a questa estensione della rete dei legami. La disgregazione di questa rete, che può avvenire per effetto di un aumento di pressione, e che provoca quindi un aumento della mobilità molecolare, comporta anche una dipendenza anomala, proprio dalla pressione, di altre due grandezze, fondamentali nello studio di fenomeni legati alla dinamica di trasporto: la viscosità e il coefficiente di diffusione. In un liquido semplice infatti, come risulta nuovamente intuitivo, all'aumentare della pressione la prima di queste grandezze aumenta, mentre la seconda presenta una diminuzione, poiché la compressione ha l'effetto di avvicinare tra loro le molecole del sistema. All'aumentare della pressione infatti, diminuisce il volume libero a cui

 $^{^{2}}$ In base ad un puro criterio di carattere geometrico, un legame idrogeno si considera rotto se si presenta una deviazione dalla direzione che congiunge idrogeno e ossigeno maggiore di 30° .

una molecola può accedere nel suo moto e aumentano le forze di interazione con le molecole vicine. Nel caso dell'acqua, al contrario, si osserva, con il crescere della pressione tra 1 bar e circa 3000 bar, un aumento del coefficiente di diffusione per temperature inferiori a ~ 10° C (Fig.1.6) e una diminuzione della viscosità al di sotto di una temperatura $\simeq 33^{\circ}$ C [2].



Figura 1.6: Coefficiente di diffusione dell'acqua in funzione della Pressione ottenuto da Kiselnik et al. [3] tramite risonanza magnetica nucleare.

1.1.1 Anomalie in sequenza

Le anomalie che l'acqua presenta rispetto ai liquidi semplici sono riconducibili, a livello microscopico, alla natura delle interazioni presenti all'interno di questo sistema e alle loro caratteristiche; cioè, almeno qualitativamente, si possono collegare le anomalie cinetiche e termodinamiche dell'acqua alla sua struttura microscopica. In uno studio di P.G Debenedetti [4] si tenta di dare una spiegazione quantitativa di tale relazione, con simulazioni di dinamica molecolare, attraverso lo studio dell'ordine traslazionale e orientazionale delle molecole d'acqua. Si è potuta identificare una regione di anomalie strutturali — delimitata dal luogo dei punti di massimo ordine orientazionale (alle basse densità) e da quello di minimo ordine traslazionale (alle alte densità) — nella quale l'ordine decresce con la compressione, e dove, l'ordine traslazionale e quello orientazionale sono fortemente accoppiati. Questa regione racchiude l'intero range di temperature e di densità all'interno del quale si presentano le anomalie nella diffusività e nel coefficiente di espansione termica, e consente, quindi, di quantificare il grado di ordine strutturale necessario affinché queste anomalie si presentino. Per delimitare la regione di anomalie strutturali si sono introdotti due parametri:

- Il parametro d'ordine traslazione t : misura la tendenza delle coppie di molecole ad adottare una separazione preferenziale. E' zero per un gas di molecole ideale ed è molto grande per un cristallo.
- Il parametro d'ordine orientazionale q: misura la tendenza di una molecola e dei suoi primi 4 vicini ad adottare un arrangiamento tetraedrico, come quello che esiste nel ghiaccio (I_h) . E' zero per un gas ideale, ed è uguale a 1 per una perfetta disposizione tatraedrica.



Figura 1.7: Andamento di q e t in funzione della densità a due temperature: rombi neri, T=260 K; triangoli bianchi, T=400 K. Le frecce indicano la direzione in cui cresce la densità. A e C sono stati di massimo ordine orientazionale alle rispettive temperature. Lungo il percorso D-E, t e q sono variabili indipendenti.

La Fig.1.7 mostra il calcolo dell'evoluzione dei parametri $t \in q$ in funzione della densità. A 260 K, partendo da una $\rho = 0.85 g cm^{-3}$, sia t che q crescono con la densità. Nel punto A l'acqua raggiunge il massimo ordine orientazionale cioè, la rete dei legami idrogeno è molto strutturata. Una ulteriore compressione comporta una decrescita in q. L'ordine traslazionale è fortemente accoppiato a quello orientazionale in queste condizioni, infatti, come si vede in figura, anche t decresce sotto compressione. Questo significa che i legami idrogeno determinano sia la mutua orientazione che la separazione tra le molecole. Quando la temperatura cresce questo accoppiamento si indebolisce, e la decrescita in q non causa una corrispondente decrescita in t (isoterma a 400K di Fig.1.7). Un massimo nell'ordine orientazionale si ha nel punto C. A questa temperatura comunque, una compressione causa sempre un aumento nell'ordine traslazionale, come in un liquido di sfere rigide. Per studiare la relazione tra l'ordine molecolare e la dinamica, Debenedetti et al. nello stesso lavoro, hanno calcolato la dipendenza del coefficiente di diffusione D dalla densità e dalla temperatura. Come si vede in Fig.1.8 la regione anomala in cui $dD/d\rho$ è maggiore di zero scompare sopra i 300 K.



Figura 1.8: Dipendenza dalla densità del coefficiente di diffusione D. Dall'alto verso il basso le curve corrispondono alle temperature di T (in K)di: 400,350,320,300,280,260,240 e 200.

Infine la Fig.1.9 mostra il luogo dei punti di diffusività minima, diffusività massima, q massimo, t minimo e densità massima (TMD).

Come si può notare, il luogo dei punti di massimo ordine orientazionale a basse temperatura, è molto vicino a quello in cui si ha la minima diffusività. Il luogo dei punti di minimo ordine traslazionale va parallelamente a quello di massima diffusività. La TMD, e quindi tutti gli stati dove si ha un coefficiente di espansione termica negativa, si trovano interamente nella regione delimitata dal luogo dei punti di q massimo e t minimo. Tale zona è quella che viene indicata come la regione di anomalie strutturali perchè all'interno di essa entrambi gli ordini traslazionale e orientazionale decrescono con la compressione. Il quadro che emerge da questo lavoro è che le anomalie nell'acqua avvengono in sequenza:

- le anomalie strutturali, che causano una diminuzione dell'ordine una volta che il sistema è sottoposto a compressione, avvengono in un ampio range di densità e temperature;
- le anomalie nella diffusività, che causano un aumento nel coefficiente di diffusione D sotto compressione, si manifestano interamente nella regione delle anomalie strutturali;



Figura 1.9: Relazione tra il luogo dei punti di diffusività minima, diffusività massima, q massimo, t minimo e TMD

• le anomalie termodinamiche, per le quali la densità decresce quando il sistema viene raffreddato a pressione costante, avvengono nella regione delle anomalie nella diffusività.

Tutti gli 'stati anomali' condividono la proprietà che al loro interno gli ordini orientazionale e traslazionale sono fortemente accoppiati. Questo significa che, come già detto, i legami idrogeno determinano sia l'orientazione che la mutua separazione tra le molecole.

1.2 La molecola dell'acqua

Come già detto, le caratteristiche chimiche e fisiche dell'acqua, che la rendono fondamentale e unica, sono dovute alla sua struttura molecolare. L'ossigeno ha configurazione elettronica esterna $2s^22p^4$, cioè mostra due orbitali atomici con un elettrone ciascuno. Dalla sovrapposizione di questi orbitali con due orbitali 1*s* di due atomi di idrogeno, contenenti un elettrone ciascuno, si ottengono i due legami σ (sigma) della molecola d'acqua (Fig.1.10). Dalle misure sperimentali si è potuto appurare che l'angolo di legame fra i due idrogeni è di circa 105°, e non di 90° come ci si aspetterebbe visto che gli angoli degli orbitali atomici dell'ossigeno sono tra loro perpendicolari. Questa discrepanza è dovuta in parte alla repulsione fra i due H protonizzati, e in parte all'ibridizzazione sp^3 fra i due legami O–H e i due *lone pairs* dell'atomo O. Complessivamente quindi le cariche parziali positive e negative sono disposte alla massima distanza relativa in una struttura approssimativamente tetraedrica (l'angolo del tetraedro è 109.5°).



Figura 1.10: *Sx.:* struttura elettronica e legami covalenti nella molecola d'acqua. *Dx.:* struttura tetraedrica attorno ad una molecola d'acqua centrale.

E' noto che l'acqua possiede una distribuzione asimmetrica delle cariche elettriche; infatti, l'atomo di ossigeno è il più elettronegativo e attrae maggiormente gli elettroni di legame, quindi il baricentro delle cariche negative si trova pressapoco sul nucleo dell'atomo di ossigeno, mentre, quello delle cariche positive si trova sulla bisettrice dell'angolo di legame (circa all'altezza dell'atomo di idrogeno). In definitiva la molecola d'acqua viene ad assumere un momento dipolare con direzione e verso che va dal punto medio della linea congiungente i due idrogeni all'atomo di ossigeno. Schematicamente e approssimativamente la molecola si può approssimare ad un ellissoide carico positivamente su un'estremità e negativamente sull'altro (Fig.1.11).



Figura 1.11: Forma approssimata e distribuzione di carica nell'acqua.

Una molecola che presenta questo squilibrio di cariche elettriche è detta essere un dipolo elettrico. Le cariche fanno sì che le molecole vengano attratte reciprocamente l'una all'altra. Questa attrazione nell'acqua è particolarmente intensa e dà luogo alla formazione di legami intermolecolari detti: legami idrogeno. La molecola d'acqua può formare quattro legami idrogeno con quattro molecole d'acqua, due accettivi con i due atomi H, due dativi con i due lone pairs dell'atomo O; questi quattro legami ibridizzati sp^3 generano una struttura tetraedrica (Fig.1.5) particolarmente evidente nel ghiaccio[5], in cui ciascun atomo di idrogeno è di fatto condiviso tra due atomi di ossigeno.

1.2.1 Il legame Idrogeno

Il legame idrogeno (Fig.1.3) è un caso particolare di interazione fra dipoli. In particolare si tratta di un legame dipolo permanente-dipolo permanente in cui è implicato un atomo di idrogeno coinvolto in un legame covalente con elementi molto elettronegativi come azoto, ossigeno e fluoro, i quali attraggono a sè gli elettroni di valenza, acquisendo una parziale carica negativa (δ -) lasciando l'idrogeno con una parziale carica positiva (δ +).



Figura 1.12: Rappresentazione schematica di un legame idrogeno fra due molecole d'acqua.

Il legame idrogeno si forma quando la relativamente forte carica positiva dell'idrogeno viene in contatto con un doppietto elettronico di un gruppo funzionale di un'altra molecola, il quale lega l'H e viene definito accettore. Il gruppo dove è legato l'H in maniera covalente viene detto donore. Ad esempio nell'OH c'è una parziale carica negativa sull'O e una positiva sull'H quindi l'OH si polarizza parzialmente (dipolo permanente). Se questo gruppo ne incontra un altro polare (ad esempio un gruppo carbonile), si crea una interazione elettrostatica. Nell'acqua, si ha un forte legame direzionale tra un atomo di ossigeno e uno di idrogeno che appartiene ad un'altra molecola[6]. Il ghiaccio (Ih), una delle forme stabili dell'acqua sotto T = 273 K, a pressione atmosferica, è un esempio della capacità dell'acqua di formare una rete di legami a idrogeno. Ogni molecola d'acqua ha quattro primi vicini e fa da donore di idrogeno per due di esse, mentre si comporta come accettore per le altre due. Ne risulta una rete che riempie lo spazio, in cui i quattro primi vicini si trovano ai vertici di un tetraedro regolare che circonda l'atomo di ossigeno centrale. La rete è tenuta insieme dai legami a idrogeno ed è per questo aperta a causa della forte direzionalità del legame. Come conseguenza, quando il ghiaccio fonde la perdita dell'ordine a lungo raggio è accompagnata da un incremento di densità del 9%. Il basso valore del calore latente di fusione rispetto a quello di sublimazione è segnale del fatto che la maggior parte dei legami a idrogeno persiste nello stato liquido. Ne consegue che, allo stato liquido, vicino al punto di fusione, la simmetria tetraedrica è preservata, anche se questo ordine è transiente e a corto raggio. La forza del legame idrogeno, che è di ≈ 20 KJ/mole, è nettamente inferiore al legame ionico ed al legame covalente, ma è generalmente superiore alle forze di Van der Waals.

1.2.2 Le funzioni di correlazione sito-sito

A livello microscopico l'esistenza dei legami idrogeno e della rete tetraedrica sono ben visibili dalle funzioni di correlazione radiali sito-sito $g_{HH}(r)$, $g_{OH}(r)$ e $g_{OO}(r)$ (Fig.1.2.2), che descrivono rispettivamente le correlazioni spaziali tra ossigeno e ossigeno, ossigeno e idrogeno, idrogeno e idrogeno.



Figura 1.13: Disposizione 3-d e correlazioni ossigeno-idrogeno, idrogeno-idrogeno e ossigenoossigeno nell'acqua liquida.

Le funzioni di correlazione radiale infatti, rappresentano la probabilità che, posto un atomo nell'origine del sistema di riferimento, se ne trovi, a distanza r da questo, un altro, diverso o dello stesso tipo. Possono essere stimate con metodi di simulazione al calcolatore o determinate mediante esperimenti di diffusione di neutroni o raggi X. Una caratteristica di ogni legame è la sua lunghezza: nel caso di un legame idrogeno fra molecole d'acqua la distanza tra un atomo di idrogeno e un atomo di ossigeno è pari a circa 1.82Å e, sperimentalmente, questo si manifesta mediante la presenza di un picco nella funzione di correlazione $g_{OH}(r)$, riconosciuto in letteratura come la traccia dell'esistenza di tale interazione. La forma delle funzioni di correlazione parziali $g_{HH}(r) \in g_{OO}(r)$ e quella della $g_{OH}(r)$ per r > 2Å ci forniscono anche informazioni sull'orientazione locale relativa delle molecole e sull'estensione della rete di legami idrogeno [7].

La struttura dell'acqua di bulk è stata studiata anche nel regime di sottoraffredamento cioè, nella fase metastabile in cui si mantiene il campione di H_2O nello stato liquido al di sotto del punto di congelamento. Sciortino, Gallo et al. [8], mediante studi teorici di simulazione, mostrano come il sottoraffraddamento causi l'innalzamento dei picchi delle g(r) e una corrispondente diminuzione dei minimi.



Figura 1.14: Confronto delle g(r) sperimentali in condizioni standard (linea sottile) e nel regime di sottoraffreddamento a T = 267 K e alle due pressioni di p=1 (linea spessa) bar e p= 260 bar (puntini) [9]

Tali effetti sono attribuiti a una maggiore definizione della struttura locale del sistema alle

basse temperature. Il rallentamento della dinamica molecolare, dovuto alle basse temperature, rende più facile l'organizzazione delle molecole d'acqua in strutture tetraedriche (strutture comunque dinamiche). Una comparazione delle $g(\mathbf{r})$ sperimentali, ottenute con scattering di neutroni, in condizioni standard e nel regime di sottoraffreddamento a T = 267K (e alle due pressioni di p=1 bar e p= 260 bar) si può trovare nel lavoro di Botti et al.[9]. I risultati di questo lavoro sono in accordo con quelli di Sciortino et al.[8], si mostra inoltre come le funzioni di distribuzione dell'acqua sottoraffreddata siano più simili a quelle in condizioni standard per p = 1 bar, rispetto a p = 260 bar (Fig.1.14). E' importante notare, per lo studio che faremo in seguito, lo spostamento del primo picco della $g_{OO}(r)$ da r = 2.82Å a temperatura ambiente, a r = 2.70 Å nella fase sottoraffreddata a T=267K.

1.3 Delocalizzazione dei protoni nell'acqua

In un lavoro di H. J. Bakker e H.-K. Nienhuys [10] del 2002, si affronta il problema della delocalizzazione dell'atomo H lungo il legame a idrogeno nell'acqua liquida, di cui abbiamo accennato nell'introduzione. Si tratta di un esperimento che sfrutta una tecnica sperimentale nota come pump-probe spectroscopy: si eccitano i modi di libertà di streatching del legame O-H inviando un segnale (una radiazione nell'infrarosso con lunghezza d'onda dell'ordine dei micron) intenso e di brevissima durata (dell'ordine dei 200fs) e, dopo un intervallo di tempo opportuno, si colpisce il campione con un secondo impulso regolabile in maniera indipendente. Osservando come viene trasmesso il secondo segnale e ripetendo la misura più volte si ottengono informazioni sulla durata dell'eccitazione vibrazionale, sulla rapidità di rilassamento del sistema e quindi sulla velocità dei processi di interazione tra il sistema e tutto quello che lo 'circonda'. Il confronto con altre misure effettuate con molecole d'acqua libere (ovvero in assenza di legame idrogeno) permette di estrarre informazioni sulla natura dell'interazione del sistema O - H...O. Il risultato mostra come la presenza del legame idrogeno sia in grado di provocare una forte delocalizzazione dell' atomo H che, in certe condizioni, può riuscire a sistemarsi a metà tra i due atomi di ossigeno. Il potenziale di interazione sentito da un atomo H, legato covalentemente a un ossigeno della molecola d'acqua e con ponte idrogeno a un'altra molecola prima vicina di questa, risulta essere, infatti, fortemente anarmonico e dipendente sia dalla lunghezza del legame covalente r sia dalla distanza R tra gli ossigeni. In figura 1.15 è mostrato il potenziale del sistema O - H...O in funzione della distanza r e per tre diversi valori di R.

Si può vedere come, per $R \le 2.7 \times 10^{-10} m$, la barriera di potenziale tra i due minimi si abbassa e la funzione d'onda del livello vibrazionale $\nu = 2$ si estende alla seconda buca di potenziale. Il che vuol dire che l'atomo di idrogeno può essere trovato a una distanza



Figura 1.15: V(r,R) per tre valori di R. Sono inoltre mostrate le funzioni d'onda corrispondenti ai primi tre livelli vibrazionali ($\nu = 0, 1, 2$) quando $R = 2.7 \times 10^{-10} m$

 r_{OH} (lunghezza di equilibrio del legame O-H nello stato fondamentale $\nu=0$) dall'ossigeno di sinistra o alla stessa distanza da quello di destra. In simulazioni di dinamica molecolare usando il metodo Car-Parrinello si trova che questo trasferimento da un ossigeno all'altro è associato con un trasferimento di carica, quindi, è il protone e non l'atomo H che viene trasferito [11]. Nel lavoro di Bakker viene inoltre calcolata, per ogni livello del modo di streaching O-H, l'energia richiesta per avere un trasferimento del protone. Questo calcolo mostra come il traferimento di carica può essere indotto sia diminuendo la distanza O-O sia eccitando il modo di vibrazione O-H a uno stato delocalizzato. L'energia richiesta per causare questa delocalizzazione è bassa, meno del 20% dell'energia di dissociazione del legame OH nella molecola d'acqua libera e gli autori si spingono fino a suggerire che l'eccitazione vibrazionale del legame O-H possa essere il primo step nel processo di autodissociazione dell'acqua a temperatura ambiente:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

L'importanza di questi risultati sta nel fatto che, studiando campioni diversi in cui cambiano le lunghezze del sistema O - H...O, si può, in linea di principio, capire l'importanza e il ruolo che riveste il legame idrogeno in diversi sistemi. Nei prossimi paragrafi vedremo lo studio fatto su alcuni sistemi, in particolare sull'acqua nel regime di sottoraffreddamento, in cui l'ipotesi del proton transfer può spiegare i risultati ottenuti.

1.4 Misure di distribuzioni d'impulso

La tecnica sperimentale utilizzata in questo lavoro di tesi è nota in letteratura come DINS, acronimo di Deep Inelastic Neutron Scattering, e verrà analizzata nel dettaglio nel prossimo capitolo. Ad oggi è l'unica tecnica al mondo che permette, attraverso un esperimento di diffusione altamente anelastica di neutroni (alti valori di energia e momenti traferiti), di misurare la distribuzione radiale degli impulsi n(p) e l'energia cinetica media, $\langle E_k \rangle (\langle E_k \rangle = \frac{1}{2M} \int n(\vec{p})p^2 d\vec{p})$, di una particolare massa atomica in un campione contenente varie specie atomiche. Tali grandezze fisiche sono di fondamentale importanza per evidenziare comportamenti quantistici [12]. In un sistema classico, la distribuzione degli impulsi n(p) di una singola particella, è descritta dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann e la sua varianza, cioè la sua energia cinetica media $\langle E_k \rangle$, è proporzionale alla temperatura T. In un sistema isotropo, come per esempio un gas o un liquido, la n(p) dipende solamente dal modulo di \vec{p} e non dalla sua direzione, assumendo la forma Gaussiana:

$$n(p) \propto exp\left[-p^2/(2MK_BT)\right] \Rightarrow \sigma^2 = Mk_BT$$

All'aumentare della temperatura quindi la distribuzione si allarga e contemporaneamente il massimo si sposta verso momenti maggiori. La distribuzione di Maxwell-Boltzmann è una buona approssimazione per sistemi a temperatura abbastanza elevata e densità sufficientemente bassa, dove gli effetti quantistici sono generalmente trascurabili. Nella figura 1.16 vengono mostrati alcuni esempi di distribuzione degli impulsi per diversi sistemi sia classici che quantistici con relativo fattore di struttura.

Poiché gli operatori posizione e impulso non commutano, la distribuzione degli impulsi è sensibile al potenziale locale del protone. La posizione di equilibrio di un protone, che corrisponde al minimo del potenziale, può essere ricavata da misure di diffrazione, ma solo la conoscenza della distribuzione degli impulsi può darci un idea di quale forma abbia il potenziale in quell'intorno. Ad esempio da un potenziale armonico si otterrebbe una distribuzione di impulsi puramente gaussiana. E' interessante sottolineare che, immaginando un potenziale a doppia buca con la possibilità di tunneling di una particella da una buca all'altra, otterremo una distribuzione di impulso con un picco secondario in corrispondenza del secondo minimo (Fig.1.17).



Figura 1.16: Esempi di distribuzione degli impulsi per diversi sistemi e relativo fattore di struttura.



Figura 1.17: Particella in una buca di potenziale

Come vedremo in seguito, questa è una possibile spiegazione per la distribuzione degli impulsi misurata in acqua sottoraffreddata [13]. Essendo correlata alla trasformata di Fourier della funzione d'onda spaziale:

$$n(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \left| \int \Psi(r) exp(i\vec{p}\cdot\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \label{eq:nprod}$$

la distribuzione degli impulsi può essere usata per determinare la funzione d'onda della particella. In linea di principio quindi anche questa informazione può essere dedotta da un esperimento DINS, ne faremo a breve un esempio. La differenza con una misura di diffrazione risiede nella scala temporale che si va ad indagare: la diffrazione dà una media temporale, su tempi lunghi, della distribuzione spaziale, mentre dalla distribuzione di impulsi si ottiene una misura su tempi molto brevi. Anche per questo motivo, la DINS può distinguere il tunneling quantistico da un 'salto' del protone indotto dall'agitazione termica [14]. La sola conoscenza della struttura appare quindi incompleta al nostro scopo ultimo, che è quello di raggiungere una profonda comprensione sulla fisica del legame idrogeno. Le informazioni accessibili con questa tecnica sperimentale divengono in questo senso uno strumento prezioso, se non indispensabile, al raggiungimento della meta finale.

La tecnica sperimentale DINS ha avuto il suo maggiore sviluppo a partire dalla metà degli anni '80 quando cominciarono ad essere disponibili sorgenti di neutroni con un alto flusso nella regione, detta epitermica, di energie maggiori di 1 eV. Un esperimento di diffusione anelastica di neutroni fu proposto per la prima volta più di 40 anni fa da Hohenberg e Platzmann [12] per misurare l'energia cinetica media dell' ⁴He superfluido allo scopo di avere una misura diretta del condensato di Bose.

L'⁴He, ad esempio, è molto vicino ad essere un sistema modello, grazie alla sua massa leggera ed alla conoscenza accurata delle interazioni interatomiche. E' noto che alla temperatura di $T_{\lambda} = 2.17 \ K$, detta punto λ , transisce dalla fase liquida normale alla fase superfluida. Uno dei modelli con cui si decrive la fase superfluida è quello a due liquidi [15] in cui si considerano due componenti, uno a viscosità normale ed uno a viscosità pressoché nulla e si assume che la frazione di fluido non viscoso corrisponda alla frazione di bosoni che ha effettuato una condensazione di Bose Einstein. In questo caso la DINS permette, misurando la $\langle E_k \rangle$ al di sopra ed al di sotto del punto λ (figura 1.18), di avere una stima della frazione di atomi che hanno condensato.

Partendo dall'idea che una diminuzione dell'energia cinetica media sia dovuta ad una parte di bosoni che hanno condensato si è riusciti a stimare questa frazione, pari a $f = 0.088 \pm 0.003$



Figura 1.18: Energia cinetica media dell⁴He in funzione di T, intorno alla temperatura di transizione. I cerchi [16] ed i quadrati [17] sono misure effettuate su Vesuvio, lo stesso spettrometro utilizzato per questo lavoro, con due tipi di detectors diversi. I triangoli sono simulazioni Monte Carlo [18]

[16], in buon accordo con risultati sperimentali più recenti [19]. E' stata inoltre verificata l'esistenza di una correlazione tra l'energia cinetica media e la densità del sistema.

In figura 1.19 si può infatti vedere, rispetto all'andamento classico, $\langle E_k \rangle = 3/2k_bT$, che non solo c'è un eccesso di energia cinetica media dovuto ad effetti quantistici, ma anche che l'aumento di energia cinetica è maggiore per densità maggiori [16] [17] [18]. Una simile dipendenza è stata osservata anche nel caso dell'³He, che rappresenta un liquido (o un solido) di Fermi neutro quasi ideale, nonché l'unico accessibile in natura. Nessuna misura su l' 3 He in fase solida è stata fatta prima del 2001, a parte qualche misura di diffrazione, a causa della grandissima sezione d'urto di cattura di questo isotopo per i neutroni termici. In un lavoro del 2001 [23] è stata misurata, grazie alla DINS, l'energia cinetica media per l' 3 He sia in fase liquida ad alta densità, sia in fase solida a due densità diverse per le quali la struttura cristallina è hcp, corrispondente ad un volume molare $\nu = 18.75 \ cm^3/mole$, oppure bcc per $\nu = 20.1 \ cm^3/mole$. In figura 1.20 si può vedere come i dati sperimentali siano in buon accordo con valori calcolati da simulazioni [24] e mostrino appunto l'aumento di $\langle E_k \rangle$ con la densità. In generale si può affermare che questa correlazione è diretta conseguenza del principio di indeterminazione di Heisemberg: diminuendo il volume a disposizione di una particella diminuisce anche l'estensione della sua funzione d'onda spaziale, quindi aumenta la fluttuazione nello spazio degli impulsi dando luogo ad un aumento di energia cinetica media.

Risulta interessante sottolineare che la DINS è sensibile alla massa atomica e permette di isolare i contributi provenienti da differenti isotopi, come si può vedere da uno spettro di



Figura 1.19: Misura dell'energia cinetica media dell'⁴He liquido a varie temperature e densità [20] [21] [22]. Simboli uguali corrispondono alla stessa densità: $n = 44.7 \text{ nm}^{-3}$ (quadrati), $n = 37.9 \text{ nm}^{-3}$ (triangoli col vertice in alto), $n = 33.1 \text{ nm}^{-3}$ (triangoli col vertice in basso), $n = 22.5 \text{ nm}^{-3}$ (rombi), $n = 13.8 \text{ nm}^{-3}$ (cerchi), $n = 10.4 \text{ nm}^{-3}$ (stelle); la linea rappresenta l'andameto classico.



Figura 1.20: Energia cinetica media in funzione del volume molare: i cerchi neri rappresentano i valori sperimentali, mentre quelli bianchi sono il risultato di simulazioni DMC (Diffusion Monte Carlo)[24]



Figura 1.21: Spettro in energia e vettore d'onda scambiato (grafico superiore) e in tempo di volo (in basso) per una miscela di ⁴He col 35% di ³He, ottenuto da un singolo detectors a $\theta = 78^{\circ}$

misure effettuate su miscele di ³He ed ⁴He. Dalla figura 1.21 si può notare come i picchi dell' ³He e dell' ⁴He siano ben separati. Nei due grafici compare anche il contributo dell'alluminio dovuto alla cella porta campione. Da queste misure è possibile quindi condurre una analisi indipendente sul contributo dei due isotopi. Questa caratteristica rende la DINS efficace nello studio di sistemi molecolari, in cui si vuole isolare il contributo di masse atomiche diverse [25]. Nel caso dell'acqua, l'idrogeno non solo ha una massa 16 volte più piccola di quella dell'ossigeno e quindi un picco DINS ben risolto rispetto a quelli dell'ossigeno del sistema e del metallo che costituisce il porta campioni, ma soprattutto ha una sezione d'urto circa 4 volte maggiore di quella degli altri elementi. Questo rende la DINS particolarmente utile per studiare la distribuzione dell'impulso degli idrogeni.

Altro lavoro interessante per sottolineare le potenzialità di questa tecnica è quello di Reiter et al. [26] su un cristallo di $KDP(KH_2PO_4)$. Il KPD è un materiale ferroelettrico molto studiato in letteratura per le continue controversie circa la natura della transizione di fase paraelettrica-ferroelettrica che si osserva a $T_c = 124$ K, per la sua importanza tecnologica (soprattutto nella produzione di capacitori) e perchè costituisce un sistema conveniente in cui studiare i legami idrogeno. E' costituito da tetraedri PO_4 isolati, che si collegano attraverso gli ioni K^+ e legami idrogeno. Questi ultimi collegano ossigeni su tetraedri PO_4 adiacenti (Fig.1.22).



Figura 1.22:

E' noto che nella fase paraelettriche ad alta temperatura, T > Tc = 124K, l'atomo H si muove tra due posizioni di equilibrio equivalenti lungo il legame idrogeno, O - H...O e O...H - O(Fig.1.23), mentre nella fase ferroelettrica a bassa temperatura gli idrogeni si dispongono ordinati in modo da essere tutti associati al lato superiore, o a quello inferiore, di ciascun tetraedro. Questi idrogeni sono responsabili indirettamente della polarizzazione spontanea nei tetraedri PO_4 perchè gli atomi P si spostano, allontanandosi da questi, generando così dei dipoli in direzione parallela all'asse cristallografico c (FIG.1.24 a). Per invertire la direzione dei dipoli non è necessario invertire fisicamente i tetraedri, basta semplicemente un piccolo movimento degli atomi H lungo il legame idrogeno per ottenere lo stesso effetto (FIG.1.22 b). Questo movimento di atomi H quasi perpendicolarmente a c porta a invertire i dipoli parallelamente a c.



Figura 1.23: Siti equivalenti per il protone tra i due tetraedri PO_4

La transizione di fase che si osserva sembra del tutto imputabile agli idrogeni ma c'è un forte dibattito in letteratura riguardo la sua natura tra un modello in cui il protone, nella fase paraelettrica, effettua un tunneling tra le due posizioni equivalenti e uno, di tipo ordinedisordine, in cui è ben localizzato in un sito o nell'altro (Fig.1.23). Con la tecnica DINS è possibile distinguere le due immagini: nel primo caso, infatti, la distribuzione dei momenti conterrà due picchi relativi alle due posizioni equivalenti, nel secondo caso, invece, un picco stretto corrispondente alla distanza O-H del legame covalente. I risultati per la n(p) relativa al protone lungo il legame idrogeno sono mostrati nella figura 1.24.



Figura 1.24:

Al di sotto della temperatura di transizione T_C la n(p) mostra un solo picco in accordo

col fatto che il protone è ben localizzato mentre, nella fase paraelettrica, compare un picco secondario indicativo della coerenza tra due posizioni equivalenti. Dalla n(p) è stato possibile ricavare la funzione d'onda $\Psi(r)$ e il potenziale Born-Oppenaimer a singola particella, sentito dal protone lungo il legame idrogeno nella fase ad alta temperatura. Entrambi, come è possibile vedere nella figura comfermano l'ipotesi di coerenza del protone tra due siti equivalenti (Fig.1.25).

KDP Potential and Wavefunction



Figura 1.25:

1.4.1 Misure di distribuzione di impulso sull'acqua

Da studi precedenti eseguiti su campioni di acqua a varie condizioni termodinamiche, dall'acqua sottoraffreddata a quella sopraccritica [13] [27] [28] [29], è emersa una notevole variazione della n(p), accompagnata da un anomalo eccesso di energia cinetica media, non appena il liquido viene portato nello stato metastabile sottoraffreddato (Fig.1.26).

Mettendo insieme tutte le misure effettuate nell'intervallo di temperature che va da -4 a 27 °C è infatti possibile distinguere il comportamento dell'acqua nella fase stabile da quello nella fase metastabile. Nella fase stabile $\langle E_k \rangle$ mostra un eccesso di energia, rispetto al valore semiclassico atteso, che arriva fino a circa 30 meV in corrispondenza della temperatura di massima densità a 4°C [27]. Tale andamento è quindi un indizio di una possibile correlazione tra le due grandezze (Fig.1.27).

La correlazione tra energia cinetica media e densità non è una novità assoluta, in quanto è stata già osservata, con misure di DINS, nel caso dell'elio [21] [30], come discusso nel paragrafo precedente. Nel caso dell'acqua, invece, il particolare andamento della densità e l'evoluzione della rete dei legami idrogeno al variare della temperatura non permettono di



Figura 1.26: $\langle E_k \rangle$ dei protoni in funzione della temperatura. Sono stati utilizzati i cerchi bianchi per l'acqua nella fase stabile e quelli neri per l'acqua sottoraffreddata. Il valore dell'energia dei protoni del ghiaccio [29] è rappresentato col quadrato bianco. La linea punteggiata rappresenta l'andamento semiclassico, mentre la linea tratteggiata e quella continua sono guide per gli occhi.



Figura 1.27: Densità dell'acqua (triangoli neri) ed $\langle E_k \rangle$ (cerchi bianchi) in funzione della temperatura.

adottare un modello simile. Un ruolo peculiare è giocato dal legame idrogeno, ritenuto il responsabile della densità anomala. L'eventuale massimo della $\langle E_k \rangle$ in corrispondenza del massimo di densità potrebbe essere spiegato con l'indebolimento del legame covalente (che rende il protone delocalizzato) contemporaneamente al crescente ordinamento delle molecole in una disposizione tetraedrica al diminuire della temperatura. L'andamento anomalo della $\langle E_k \rangle$, può essere catalogato, per il momento, come un'ulteriore anomalia dell'acqua che va ad aggiungersi al lungo elenco di anomalie già note. Va notato comunque che nel caso dell'acqua il rapporto tra la variazione di $\langle E_k \rangle$ e quella di ρ è enormemente più alto che nel caso dell'elio e che la n(p), seppure anarmonica, non mostra la presenza di picchi secondari (Fig.1.28).

Nella fase metastabile l'eccesso di energia osservato rispetto al valore semiclassico atteso (che arriva a valori dell'ordine di 100 meV) può essere associato ad una possibile delocalizzazione dei protoni lungo i legami idrogeno, come confermato dalla forma della distribuzione radiale degli impulsi dove è presente un massimo secondario (Fig. 1.28).

Le distribuzioni degli impulsi a -2 ed a -4 °C presentano infatti due massimi, uno intorno a $p = 6 \text{ Å}^{-1}$, l'altro intorno a 17 Å⁻¹.

Nelle fasi stabili, come confermato anche da simulazioni quantomeccaniche [31] [32], la distribuzione degli impulsi radiale presenta solo il primo picco; analizzandone la simmetria e la posizione in p si possono ottenere informazioni sulla forza del legame idrogeno. Schematizzi-



Figura 1.28: Distribuzione radiale degli impulsi in funzione di p

amo il legame covalente intramolecolare con una molla di costante di forza K. Se il passaggio da una fase stabile all'altra provoca, ad esempio, un allungamento del legame, la costante di forza diventetà più piccola indicando un indebolimento del legame stesso con conseguente diminuzione della frequenza di vibrazione intramolecolare e rafforzamento del legame idrogeno. Ciò si riflettetà nella distribuzione radiale degli impulsi con uno spostamento verso p minori. Il secondo picco a 17 \mathring{A}^{-1} , invece, indica un protone delocalizzato su una distanza pari a $\Delta d = 2\pi/\Delta p \approx 0.6 \mathring{A}$, valore confrontabile con la distanza tra due minimi del potenziale a doppia buca che un protone sente quando viene a trovarsi tra due ossigeni [10]. Allora il picco secondario può essere interpretato, come abbiamo già visto nel caso del KDP, come il risultato di un'interferenza coerente del protone su due minimi del potenziale a doppia buca, ovvero il protone può effettuare un tunneling coerente tra le due buche. Ad avvalorare questa interpretazione c'è il fatto che il valore di $\langle E_k \rangle$ è pari a circa 20 KJ/mol nella fase metastabile (figura 1.26) e questo valore è circa pari all'energia del legame idrogeno.

Il potenziale visto da un protone lungo un legame idrogeno è solitamente descritto come una doppia buca. In questo schema quindi, negli stati stabili la barriera di potenziale è alta ed il protone risulta sostanzialmente localizzato, mentre la presenza del massimo secondario indica la transizione ad un potenziale con una barriera più bassa tra le due posizioni di equilibrio. Questo allora dà luogo ad una maggiore delocalizzazione del protone tra due atomi di ossigeno, che spiega anche l'eccesso di energia cinetica dell'acqua sottoraffreddata.

La delocalizzazione, come abbiamo visto nel lavoro di Bakker [10], può essere associata con la diminuzione della distanza media ossigeno-ossigeno, che a temperatura ambiente è pari a



Figura 1.29: Rappresentazione qualitativa del potenziale sentito da un protone tra due ossigeni. A sinistra è rappresentata una fase stabile in cui il protone è ben localizzato. A destra è rappresentata la fase metastabile in cui la funzione d'onda è delocalizzata sui due minimi. Al diminuire della distanza O-O la barriera di potenziale si abbassa rendendo più probabile il tunneling.

2,82 Å [33] mentre a -5 °C diventa 2.7Å [9]. Questa correlazione è supportata anche da alcuni risultati sperimentali sull'acqua confinata [34] [35] e da alcuni studi sulla delocalizzazione dei protoni al variare della distanza degli ossigeni [36] e [37].

Lo scopo di questa tesi è la misura dell'energia cinetica media del protone nei diversi sitemi menzionati precedentemente, allo scopo di validare l'ipotesi corrente di una correlazione tra l'energia cinetica media e la distanza O-O. Inoltre è interessante studiare la forma della distribuzione radiale degli impulsi, al fine di stabilire, in modo qualitativo, se il potenziale sentito dal protone vari in maniera significativa al variare del particolare sistema in analisi, e confrontare quanto ottenuto con i dati dell'acqua sottoraffreddata.

Nel secondo capitolo di questa tesi verrà esposta in dettaglio la tecnica DINS; nel terzo verrà descritto l'apparato sperimentale utilizzato e l'analisi dei dati che, a partire da un insieme di spettri in tempo di volo permette di calcolare sia l'energia cinetica media, sia la distribuzione radiale degli impulsi. Nei rimanenti quattro capitoli verranno descritti e mostrati i risultati ottenuti per i quattro sistemi analizzati.

Capitolo 2

La teoria della diffusione di neutroni

2.1 I neutroni

In questo lavoro abbiamo utilizzato una sorgente impulsata di neutroni, allo scopo di misurare la sezione d'urto di scattering anelastico dei neutroni da parte dei protoni/deuteroni dell'acqua e ricavare la funzione di distribuzione degli impulsi e, di conseguenza, la loro energia cinetica media.

L'utilità dei neutroni come sonda, per studiare le proprietà della materia condensata, deriva dalle loro caratteristiche fondamentali, ovvero il valore della massa e della carica, lo spin e il momento di dipolo magnetico [38].

| massa | $939.57 MeV/c^2$ |
|-----------------------------|------------------|
| carica | 0 |
| spin | 1/2 |
| momento di dipolo magnetico | $-1.913\mu_N$ |

| T 1 11 | 0 1 | D | . C 1 | 1 1. | 1 . | | • |
|---------------|------|-----------|--------|----------|-----|--------|-----|
| Tabella | 2.1: | Proprieta | a tond | amentali | dei | neutre | oni |
| | | | | | | | |

L'assenza di carica permette ai neutroni di penetrare in profondità all'interno della materia, rendendoli così ottime sonde nello studio delle proprietà di volume un sistema, anche in esperimenti in cui il campione, come nel caso di un liquido, deve essere contenuto in celle dalle pareti molto spesse, o comunque dalle dimensioni confrontabili con quelle del campione stesso. Poiché in un evento di scattering l'interazione di un neutrone avviene con il nucleo di un atomo, piuttosto che con la sua nube, elettronica come avviene invece per i raggi-X, la sezione d'urto non è correlata al numero atomico. Questo ha tre importanti conseguenze, che risultano evidenti osservando l'andamento delle ampiezze di scattering degli elementi chimici proprio in funzione del numero atomico:



Figura 2.1: Andamento dell' ampiezza di diffusione neutronica in funzione del numero atomico (linea continua), confrontata con l'andamento lineare tipico dei raggi X (retta tratteggiata).

- in primo luogo elementi chimici leggeri, come l'idrogeno, risultano ben rivelabili mediante neutroni, anche in presenza di atomi più pesanti, cosa che non avviene con i raggi-X.
- Atomi di elementi vicini nella tavola periodica poi, hanno generalmente sezioni d'urto di scattering abbastanza diverse, e possono quindi essere facilmente distinti fra loro.
- La dipendenza del potere di diffusione dalle caratteristiche del nucleo, e non dal numero di elettroni, infine, fa sì che anche isotopi dello stesso elemento presentino diverse lunghezze di scattering, e siano quindi chiaramente identificabili.

Secondo la nomenclatura standard i neutroni vengono classificati in diverse categorie a seconda della loro energia, come mostrato nella tabella 2.2, in un intervallo che varia dai meV alle centinaia di eV; queste sono esattamente le stesse scale di energie dei principali processi atomici e elettronici quali, tunneling quantistico, modi traslazionali molecolari, rotazioni, vibrazioni e transizioni elettroniche.

Per avere informazioni sulle proprietà di singola particella, che è il nostro scopo ultimo, i neutroni cosiddetti 'epitermici' rappresentano una sonda ideale. L'energia e il momento dei neutroni incidenti, infatti, devono essere tali che il tempo di collisione τ e la lunghezza d'onda

| | Energy(meV) | Temperature(K) |
|------------|-------------|----------------|
| Ultracold | < 0.1 | < 1 |
| Cold | 0.1 - 10 | 1 - 120 |
| Thermal | 10 - 100 | 120 - 1000 |
| Hot | 100 - 500 | 1000 - 6000 |
| Epithermal | > 500 | > 6000 |

Tabella 2.2: Categorie di neutroni in funzione della loro energia.

associata al neutrone, $\lambda = 2\pi/k$, siano sufficientemente piccoli rispetto alle scale temporali dei moti atomici e alle tipiche distanze inter-atomiche. Per avere una idea di queste quantità:

- Per un $\tau \leq 10^{-14}$ (tipica scala temporale dei moti atomici) la minima energia trasferita richiesta, $\hbar\omega$, è di circa 500 meV
- Per una $\lambda \leq 0.5 Å$ (tipica distanza inter-atomica) il vettore d'onda trasferito deve essere almeno di $15 Å^{-1}$

Le condizioni di alti momenti e energie trasferite, come vedremo nei prossimi paragrafi, sono essenziali per l'approssimazione fondamentale che sta alla base della tecnica DINS, l'approssimazione impulsiva, AI. La tecnica DINS si e' pertanto sviluppata presso le sorgenti impulsate, che forniscono un flusso di neutroni sufficientemente intenso nella regione epitermica.

In questo capitolo analizzeremo il formalismo che descrive eventi di diffusione altamente anelastici di neutroni da parte della materia condensata.

2.2 La sezione d'urto

Consideriamo un fascio monocromatico di neutroni termici incidente su di un bersaglio, secondo la geometria rappresentata in figura 2.2.

Il bersaglio, che può essere un cristallo, un solido amorfo, un liquido o un gas, è comunque un insieme di atomi, centri scatteratori per i neutroni che investono il sistema, sui quali, una volta avvenuta l'interazione, possono essere effettuati diversi tipi di misure, i cui risultati vengono sempre espressi in termini di una quantità nota come sezione d'urto del sistema.

Supponendo di contare, tramite un rivelatore posto dopo il campione, il numero n di neutroni di energia compresa fra $E' \in E' + dE'$, diffusi nell'angolo solido $d\Omega$, si può definire la sezione d'urto differenziale parziale come:



Figura 2.2: Geometria di un evento di scattering.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{n \ per \ unità \ di \ tempo}{\Phi d\Omega dE'} , \qquad (2.1)$$

dove Φ è il flusso dei neutroni incidenti, cioè il numero di particelle che attraversano l'unità di superficie, perpendicolare alla direzione del fascio, nell'unità di tempo. Integrando questa sezione d'urto rispetto all'energia, e cioè contando i neutroni scatterati entro $d\Omega$, senza selezionarli per il loro valore di E', si ottiene la sezione d'urto differenziale:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^\infty \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \, dE',\tag{2.2}$$

che è perciò il numero totale di neutroni diffusi in $d\Omega$ per un'unità di tempo, diviso il flusso iniziale Φ .

Integrando la (2.2) su tutto l'angolo solido, si ottiene la sezione d'urto totale di diffusione σ_{tot} . Essa rappresenta un modo per contare i neutroni che, dopo l'interazione col campione, sono stati diffusi in tutte le direzioni e con tutte le possibili energie:

$$\sigma_{tot} = \int_0^\infty \int_{in \ tutte \ le \ direzioni} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \, dE' \, d\Omega = \int_{in \ tutte \ le \ direzioni} \frac{d\sigma}{d\Omega} \, d\Omega \ . \tag{2.3}$$

Tramite esperimenti di diffusione, si riesce a misurare, a seconda del tipo di esperimento progettato, una di queste tre grandezze; è quindi estremamente importante metterle in relazione con le funzioni che descrivono le caratteristiche strutturali e dinamiche del sistema che si vuole analizzare.
Per ottenere un'espressione generale per la sezione d'urto di scattering nucleare da un sistema di particelle, consideriamo un neutrone di vettore d'onda **k** incidente su un sistema che si trova in uno stato descritto dal numero quantico λ . Indicheremo allora con $\psi_{\mathbf{k}}$ la funzione d'onda della particella sonda, e con χ_{λ} quella del campione. Definiamo inoltre un sistema di coordinate con l'origine in un punto arbitrario, e indichiamo con \mathbf{R}_j , per j = 1...N, dove N è il numero di nuclei scatteratori presenti nel sistema, il vettore posizione del j-esimonucleo, mentre con **r** indichiamo quello del neutrone.

La sezione d'urto differenziale di un processo di scattering in cui il neutrone transisce dallo stato iniziale \mathbf{k} ad uno finale \mathbf{k}' , e il sistema dallo stato λ a λ' , rappresenta la somma su tutti i processi che consentono tali transizioni, fatta su tutti i possibili valori di \mathbf{k}' che giacciono all'interno dell'angolo solido $d\Omega$, la cui espressione risulta

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda\to\lambda'} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \sum_{\mathbf{k}' \text{ in } d\Omega} W_{\mathbf{k},\lambda\to\mathbf{k}',\lambda'} , \qquad (2.4)$$

dove $W_{\mathbf{k},\lambda\to\mathbf{k}',\lambda'}$ rappresenta il numero di transizioni al secondo dallo stato (\mathbf{k},λ) allo stato (\mathbf{k}',λ') , che può essere valutato grazie a uno dei risultati fondamentali della meccanica quantistica, la regola d'oro di Fermi, secondo la quale

$$\sum_{\mathbf{k}' \text{ in } d\Omega} W_{\mathbf{k},\lambda \to \mathbf{k}',\lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\mathbf{k}'} \left| \langle \mathbf{k}' \lambda' \right| V \left| \mathbf{k} \lambda \rangle \right|^2.$$
(2.5)

In quest'ultima espressione $\rho_{\mathbf{k}'}$ indica la densità degli stati di momento \mathbf{k}' in $d\Omega$ accessibili



Figura 2.3: Momenti k' accessibili al neutrone scatterato nell'angolo solido $d\Omega$.

al neutrone durante la transizione. L'elemento di matrice si scrive esplicitamente come:

$$\langle \mathbf{k}' \lambda' | V | \mathbf{k} \lambda \rangle = \int \psi_{\mathbf{k}'}^* \chi_{\lambda'}^* V(\mathbf{r}, \mathbf{R_1}, \mathbf{R_2}, ..., \mathbf{R_N}) \psi_{\mathbf{k}} \chi_{\lambda} \, d\mathbf{R} d\mathbf{r} , \qquad (2.6)$$

con $d\mathbf{R} = d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots d\mathbf{R}_N$, dove $d\mathbf{R}_j$ e $d\mathbf{r}$ sono elementi di volume infinitesimi centrati rispettivamente intorno al j - esimo nucleo e intorno al neutrone.

Definendo il volume di normalizzazione come quello di un cubo di lato L, possiamo calcolare l'espressione per la densità degli stati $\rho_{\mathbf{k}'}$ ed esplicitare le costanti di normalizzazione delle funzioni d'onda del neutrone. Gli unici stati permessi al neutrone sono quelli per cui la sua lunghezza d'onda di De Broglie

$$\Lambda = \frac{h}{p}, \qquad (2.7)$$

è periodica nella scatola. I vettori d'onda di tali stati formano un reticolo nello spazio \mathbf{k} . Il volume della cella elementare di questo reticolo, l'energia finale del neutrone e il suo differenziale, sono rispettivamente:

$$v_{\mathbf{k}} = \frac{(2\pi)^3}{L^3}, \ E' = \frac{\hbar^2}{2m} \, k'^2 \,, \ dE' = \frac{\hbar^2}{m} k' dk' \,.$$
(2.8)

Per definizione $\rho_{\mathbf{k}'} dE'$ rappresenta il numero degli stati, nell'angolo solido infinitesimo $d\Omega$, di energia compresa fra E' e E' + dE' e si scrive

$$\rho_{\mathbf{k}'}dE' = \frac{1}{v_{\mathbf{k}}}k'^2dk'd\Omega , \qquad (2.9)$$

dalla quale, utilizzando le relazioni in (2.9), si ricava

$$\rho_{\mathbf{k}'} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} k' \frac{m}{\hbar^2} d\Omega .$$
 (2.10)

La funzione d'onda del neutrone $\psi_{\mathbf{k}}$ è un'onda piana: exp $(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. Viste le condizioni di normalizzazione imposte, consideriamo che in ogni volume L^3 ci sia un solo neutrone e che quindi la densità di tali particelle sia $1/(L^3)$, allora

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{(L^3)}} \exp\left(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\right) \,. \tag{2.11}$$

In questo modo l'elemento di matrice (2.7) diventa

$$\langle \mathbf{k}' \lambda' | V | \mathbf{k} \lambda \rangle = \frac{1}{L^3} \int \exp\left(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}\right) \chi_{\lambda'}^* V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_N) \exp\left(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\right) \chi_{\lambda} d\mathbf{R} d\mathbf{r} .$$
(2.12)

Il flusso di neutroni incidenti è il prodotto della loro densità per le velocità, cioè

$$\Phi = \frac{1}{(L^3)} \frac{\hbar}{m} k .$$
(2.13)

Sostituendo ora nella (2.5) le equazioni (2.6), (2.10), (2.12), (2.13), ricaviamo

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda\to\lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left|\langle \mathbf{k}'\lambda' | V | \mathbf{k}\lambda \rangle\right|^2 , \qquad (2.14)$$

nella quale i termini L^3 sono scomparsi, dal momento che il risultato finale, non può dipendere dal volume della scatola di normalizzazione, essendo questo arbitrario.

 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda\to\lambda'}$ è la sezione d'urto per neutroni scatterati nell'angolo solido $d\Omega$ nella direzione **k'**. Fissati **k**, $\lambda \in \lambda'$ i neutroni scatterati hanno tutti la stessa energia, determinata dalla legge di conservazione. Se E ed E' rappresentano rispettivamente l'energia iniziale e finale del neutrone e E_{λ} , E'_{λ} quelle del sistema bersaglio, allora

$$E + E_{\lambda} = E' + E_{\lambda'} . \tag{2.15}$$

In termini matematici, la funzione di distribuzione delle energie dei neutroni scatterati è, dunque, una funzione δ di Dirac, e, tenendo conto di ciò, la sezione d'urto doppio-differenziale si scrive

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\lambda\to\lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left|\langle \mathbf{k}'\lambda' | V | \mathbf{k}\lambda \rangle\right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E').$$
(2.16)

Ciò che si misura in realtà è la sezione d'urto differenziale parziale così come definita nella (2.2). Per ottenere questa quantità occorre sommare la (2.17) su tutti gli stati finali λ' , e operare una media di ensemble sugli stati iniziali λ , pesati con il fattore di Boltzmann p_{λ} . Se la temperatura del sistema scatteratore è T, si ha:

$$p_{\lambda} = \frac{e^{(-E_{\lambda}/k_BT)}}{Z} \tag{2.17}$$

dove

$$Z = \sum_{\lambda} e^{(-E_{\lambda}/k_BT)}.$$
(2.18)

è la funzione di partizione dell'ensamble canonico.

Finora inoltre abbiamo trascurato lo stato di spin del neutrone, che indichiamo con $|\sigma\rangle$. Uno stato iniziale completo per il sistema neutrone-bersaglio infatti dovrebbe essere descritto dal prodotto fra le funzioni di stato $|\psi_{\mathbf{k}}, \chi_{\lambda}\rangle |\psi_{\sigma}\rangle$, così come uno stato finale completo va espresso come $|\psi_{\mathbf{k}'}, \chi_{\lambda'}\rangle |\psi_{\sigma'}\rangle$. Volendo tener conto di questi stati completi, e considerando il fatto che anche ogni stato iniziale di spin deve essere pesato per la sua probabilità di occupazione p_{σ} , la (2.17) diventa:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\lambda\to\lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda,\sigma} p_\lambda p_\sigma \sum_{\lambda',\sigma'} \left|\langle \mathbf{k}'\lambda'\sigma'| \, V \, |\mathbf{k}\lambda\sigma\rangle\right|^2 \times \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \,. \tag{2.19}$$

Ciò che resta da fare ora, è dare una forma esplicita a V che descriva l'interazione fra il neutrone e il nucleo bersaglio. Tenendo conto del carattere a corto range, dell'ordine di $10^{-15} m$, dell'interazione neutrone-bersaglio, il potenziale di interazione è ben descritto da :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\,\delta(\mathbf{r})\,. \tag{2.20}$$

Tale potenziale è detto *pseudo-potenziale di Fermi*. La quantità b in (2.21) è conosciuta come *lunghezza di scattering*. Il suo valore, costante, dipende dal particolare nucleo da cui è scatterato il neutrone e dallo spin totale del sistema nucleo-neutrone. Diversi isotopi di uno stesso elemento avranno quindi lunghezze di scattering diverse.¹

La generalizzazione dello *pseudo-potenziale di Fermi*² al caso di un bersaglio costituito da N centri scatteratori risulta essere semplicemente

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N b_i \,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \,. \tag{2.21}$$

Sostituendo, quindi, la (2.22) nella (2.20) e considerando la dipedenza del potenziale dallo stato di spin del nucleo tutta compresa nelle lunghezze di scattering, si ottiene, passando in rappresentazione di Heisenberg e utilizzando la rappresentazione integrale della δ di Dirac, il seguente risultato

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right) = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \sum_{i,i'} b_{j'} b_j \exp\left[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)\right] \times \\
\times \exp\left[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)\right] \exp\left(-i\omega t\right) dt$$
(2.22)

dove **k** e **k'** sono rispettivamente i vettori d'onda del neutrone incidente e scatterato; **Q** = $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \in \hbar \omega = E - E'$ il vettore d'onda e l'energia scambiati dal neutrone col sistema; gli indici $j \in j'$ corrono su tutti i nuclei del sistema; $b_j \in \mathbf{R}_j(t)$ sono la lunghezza di scattering e l'operatore posizione, dipendente dal tempo, dell'j-esimo nucleo; le parentesi $\langle \dots \rangle$ indicano la media sugli stati iniziali del sistema, la composizione isotopica e gli stati di spin neutronenucleo. Se assumiamo che la lunghezza di scattering b, e quindi lo spin del nucleo, non dipenda dalla coordinata atomica \mathbf{R}_j il termine $\langle b_{j'}b_{ij} \rangle$ può essere scritto come:

$$\langle b_{j'}b_j \rangle = (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)\delta_{j,j'} + \langle b \rangle^2.$$
(2.23)

¹Questo parametro potrebbe quindi essere calcolato a partire da un'apposita teoria sulle forze nucleari senza la quale resta un parametro determinato sperimentalmente.

²L'utilizzo di tale espressione è, in realtà, un artificio matematico, poiché, rigorosamente, essa non potrebbe essere presa in considerazione in una trattazione basata sulla teoria delle perturbazioni, vista la sua divergenza per $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$.

La giustificazione sta nel fatto che la regola d'oro di Fermi combinata con lo pseudo potenziale, è equivalente all'approssimazione di Born nel caso di scattering da un singolo nucleo fisso nello spazio.

Introducendo allora la sezione d'urto di scattering coerente e incoerente

$$\sigma_{coe} = 4\pi \langle b \rangle^2 \tag{2.24}$$

$$\sigma_{inc} = 4\pi \left[\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right] \tag{2.25}$$

si può dividere la sezione d'urto doppio differenziale (2.23) in due termini, dal significato fisico profondamente diverso

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{coe} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{inc}$$
(2.26)

dove

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{coe} = \frac{\sigma_{coe}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \exp\left[-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j'}(0)\right] \times \exp\left[i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j}(t)\right]\right\rangle \exp\left(-i\omega t\right) dt$$
(2.27)

е

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \exp\left[-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j}(0)\right] \times \exp\left[i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j}(t)\right]\right\rangle \exp\left(-i\omega t\right) dt.$$

$$(2.28)$$

Dall'equazione (1.27) risulta che lo scattering coerente dipende dalla correlazione tra le posizioni dello stesso nucleo e di nuclei diversi a tempi diversi. Rappresenta, cioè, gli effetti di interferenza fra le onde diffuse da nuclei differenti, o dallo stesso nucleo, a tempi diversi, e contiene le informazioni che riguardano la struttura del sistema e la sua dinamica collettiva. Il termine incoerente, eq.(1.28), descrive le interferenze tra le onde scatterate da uno stesso nucleo in punti diversi della sua traiettoria, e contiene, quindi, solo informazioni sulla dinamica di particella singola.

Un'interpretazione fisica della sezione d'urto doppio differenziale, espressa come somma del contributo coerente e di quello incoerente, può essere pensata in questi termini: il sistema reale ha lunghezze di scattering diverse associate a nuclei diversi, lo scattering coerente è quello a cui darebbe luogo il sistema se le lunghezze di scattering di tutti i nuclei fossero esattamente uguali a $\langle b \rangle$. Il termine incoerente è quello che va allora aggiunto per ottenere la sezione d'urto del sistema reale, e infatti nasce considerando una distribuzione random delle deviazioni delle b_i dal loro valor medio, di cui tiene conto il fattore $(\langle b^2 \rangle - (\langle b \rangle)^2)$.

Queste espressioni possono essere messe in relazione alle proprietà strutturali del sistema investigato, tramite la funzione di correlazione. Tale funzione non è altro che la media di opportuni operatori che descrivono caratteristiche del campione, e oltre a permettere, quindi, il calcolo di queste proprietà, consentono anche di chiarire il significato fisico dei termini che figurano nelle sezioni d'urto. Introduciamo la funzione di scattering intermedio dell'atomo j con l'atomo j':

$$Y_{jj'}\left(\mathbf{Q},t\right) = \left\langle \exp\left(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j}\left(0\right)\right)\exp\left(+i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j'}\left(t\right)\right)\right\rangle$$
(2.29)

dove le parentesi $\langle ... \rangle$ indicano una media sull'ensemble. La trasformata temporale di Fourier della $Y_{jj'}(\mathbf{Q}, t)$ rappresenta il fattore di struttura dinamico del sistema:

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-i\omega t\right) \sum_{jj'} Y_{jj'}\left(\mathbf{Q},t\right) dt$$
(2.30)

dove N e' il numero di particelle del bersaglio.

Possiamo ora definire, considerando solo il contributo allo scattering dovuto allo stesso nucleo a tempi diversi, la parte *self* della funzione di scattering intermedia:

$$Y_{jj}\left(\mathbf{Q},t\right) = \left\langle \exp\left(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j}\left(0\right)\right)\exp\left(+i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j}\left(t\right)\right)\right\rangle$$
(2.31)

e, analogamente, Il fattore di struttura incoerente $S_I(\mathbf{Q}, \omega)$:

$$S_I(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-i\omega t\right) \sum_j Y_{jj}\left(\mathbf{Q},t\right) dt$$
(2.32)

La sezione d'urto anelastica per neutroni non polarizzati può essere quindi scritta in funzione del fattore di struttura $S(\mathbf{Q}, \omega)$ del bersaglio attraverso la relazione:

$$\frac{d^2\sigma(E_0, E_1, 2\vartheta)}{d\Omega dE_1} = \hbar^{-1} \sqrt{\frac{E_1}{E_0}} \left[|b|^2 S\left(\mathbf{Q}, \omega\right) + \left(\left|b^2\right| - \left|b\right|^2 \right) S_I\left(\mathbf{Q}, \omega\right) \right]$$
(2.33)

2.3 L'approssimazione impulsiva

Trattando il processo di scattering da un sistema a molti corpi nel regime di grande impulso trasferito, è possibile introdurre l'Approssimazione Impulsiva (AI), formulata da Chew nel 1950[39] alla cui base troviamo tre ipotesi fondamentali:

1. Il range di interazione è piccolo rispetto alle distanze medie tra le particelle in modo tale che durante la la collisione la particella incidente interagisca con una sola particella del sistema.

- 2. l sistema può essere considerato trasparente cioè, l'ampiezza della funzione d'onda della particella incidente non diminuisce sensibilmente attraversandolo.
- 3. l'interazione avviene in un tempo così breve, tipicamente dell'ordine di $\Delta t = \Delta r/v$, dove Δr è il raggio dell'interazione e v è la velocità della particella incidente, in modo tale che le forze di legame possano essere trascurate.

Nell'ambito di tale approssimazione può essere quindi trascurata la parte coerente della sezione d'urto. Inoltre, per tener conto del carattere impulsivo della collisione, possiamo espandere in serie di Taylor l'operatore di Heisembreg che compare nella $Y_{jj}(\mathbf{Q},t)$ eq.2.31:

$$\mathbf{R}_{j}(t) \approx \mathbf{R}_{j} + \frac{t}{M_{j}}\mathbf{P}_{j} + \left(\frac{\mathbf{F}}{2 \cdot M_{j}}\right)t^{2} + \dots$$
(2.34)

dove \mathbf{P}_j è l'operatore momento ed M_j la massa della particella j. Fisicamente questo vuol dire che la particella si muove liberamente su tempi molto brevi e quindi può essere trascurata la forza d'interazione \mathbf{F} con le altre particelle:

$$Y_{jj}\left(\mathbf{Q},t\right) = \left\langle \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j)\exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j + \frac{it}{M_j}\mathbf{Q}\cdot\mathbf{P}_j)\right\rangle$$
(2.35)

Utilizzando le regole di commutazione $[\mathbf{R}_i, \mathbf{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, e l'identità operatoriale che permette di scrivere l'esponenziale di una somma di operatori come prodotto degli esponenziali, se i due operatori hanno il commutatore eguale ad una costante:

$$\exp(\mu \hat{A} + \nu \hat{B}) = \exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) \exp(\frac{1}{2}\mu\nu\chi)$$

$$\left[\mu \hat{A}, \nu \hat{B}\right] = \chi$$
(2.36)

si ottiene per la $Y_{jj}(\mathbf{Q},t)$:

$$Y_{jj}\left(\mathbf{Q},t\right) = \exp\left[\frac{i\hbar tQ^2}{2M_j}\right] \left\langle \exp\left[\frac{it}{M_j}\mathbf{Q}\cdot\mathbf{P}_j\right] \right\rangle$$
(2.37)

Combinando le equazioni 2.32 e 2.37 si ottiene per il fattore di struttura dinamico incoerente l'espressione:

$$S_I(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi N} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-i\omega t + \frac{i\hbar t Q^2}{2M_j}\right) \left\langle \exp\left[\frac{it}{M_j} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{P}_j\right] \right\rangle dt$$
(2.38)

D'altra parte la funzione di correlazione che compare nella precedente espressione può essere espressa in termini della distribuzione degli impulsi $n(\vec{p})$:

$$\left\langle \exp\left[\frac{it}{M_j}\mathbf{Q}\cdot\mathbf{P}_j\right] \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} n(\vec{p}) \exp\left[\frac{it}{M}\mathbf{Q}\cdot\vec{p}\right] d\vec{p}$$
(2.39)

Se $\phi(\vec{p})$ è la funzione d'onda del protone nello spazio degli impulsi, allora $n(\vec{p}) = |\phi(\vec{p})|^2$, quindi $n(\vec{p})$ è legata alla funzione d'onda spaziale tramite la trasformata di Fourier di $\phi(\vec{p})$:

$$\phi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp\left[\frac{i\vec{p}\cdot\vec{x}}{\hbar}\right] \Psi(\vec{x})d\vec{x}$$
(2.40)

dove $\Psi(\vec{x})$ è la funzione d'onda in spazio reale.

Inserendo nell'equazione 2.38 la 2.39 ed integrando su t otteniamo il fattore di struttura dinamico nell'approssimazione impulsiva:

$$S_{AI}(\mathbf{Q},\omega) = \hbar \int n(\vec{p})\delta\left[\hbar\omega - \hbar\omega_r - \frac{\vec{p}\cdot\hbar\mathbf{Q}}{M}\right]d\vec{p}$$
(2.41)

dove $\hbar\omega_r=\hbar^2Q^2/2M$ è l'energia di rinculo.

Fisicamente l'equazione 2.41 rappresenta l'interazione tra il neutrone ed una particella singola del bersaglio con la conservazione dell'energia e del momento del sistema particellaneutrone. Il termine $\hbar \omega_r$ è l'energia cinetica che la particella bersaglio avrebbe dopo l'urto se fosse ferma e assorbisse tutto l'impulso trasferito dal neutrone e ci dà la posizione del centro del picco, ad un certo Q, associato alla particella di massa M. La distribuzione dei momenti della particella bersaglio ha l'effetto di allargare questo picco in modo analogo a quanto succede per le linee spettrali degli atomi che si allargano per effetto Doppler. Inoltre la posizione del picco dipende dalla massa e quindi è possibile distinguere sullo spettro picchi dovuti a componenti di massa diversa. Ad esempio, nei sistemi H_2X il picco dell'idrogeno è separato dai picchi delle altre masse atomiche ed è quindi possibile distinguerlo.

2.3.1 Y scaling

L' equazione 2.41 mostra che la risposta del bersaglio dipende da Q e da ω soltanto attraverso la funzione δ che impone la conservazione dell'energia. $\delta \left[\hbar \omega - \hbar \omega_r - \frac{\vec{p} \cdot \hbar \mathbf{Q}}{M} \right]$. Nelle condizioni in cui l'approssimazione AI descrive bene il nostro esperimento, quindi, Q e ω non sono più variabili indipendenti e il fattore di struttura si riduce ad una funzione di una sola variabile. E' possibile allora definire una nuova variabile y, detta variabile di scala o variabile di West[40]:

$$y = y(Q,\omega) = \frac{M}{\hbar^2 Q} \left(\hbar\omega - \hbar\omega_r\right)$$
(2.42)

tale che, il fattore di struttura dinamico incoerente in AI possa esprimersi come:

$$S_{AI}(\mathbf{Q},\omega) = \frac{M}{\hbar Q} J\left(y,\hat{Q}\right) \tag{2.43}$$

 con

$$J\left(y,\hat{Q}\right) = \hbar \int n\left(p'\right)\delta\left(\hbar y - \vec{p'}\cdot\hat{Q}\right)d\vec{p'}$$
(2.44)

 $J\left(y,\hat{Q}\right)$ è detta Neutron Compton Profile e formalmente è la trasformata di Radon della funzione di distribuzione dei momenti. In queste equazioni \hat{Q} è un versore che ha direzione e verso di \vec{Q} . Fisicamente $J\left(y,\hat{Q}\right)dy$ è la probabilità che un atomo abbia momento parallelo a \hat{Q} con modulo compreso tra $\hbar y \in \hbar (y + dy)$. Chiaramente per un sistema isotropico la direzione di \hat{Q} non gioca alcun ruolo e quindi si può ridefinire l'equazione 2.44:

$$J(y) = 2\pi\hbar \int_{|\hbar y|}^{\infty} pn(p) dp$$
(2.45)

Dalla conoscenza di J(y), nel caso di sistema isotropico, si può esprimere la distribuzione degli impulsi, quindi dalla 2.45 segue che

$$n(p) = -\frac{1}{2\pi\hbar^{3}y} \frac{d}{dy} J(y)|_{\hbar y = p}$$
(2.46)

L'ultimo passo è quello di ricavare l'energia cinetica media per particella $\langle E_K \rangle$. Quest'ultima si può ottenere dalla distribuzione degli impulsi, oppure dalla J(y). Risulta infatti che $\langle E_K \rangle$ è proporzionale al momento secondo della J(y):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y^2 J(y) \, dy = \sigma_y^2 = \frac{2M}{3\hbar^3} \left\langle E_K \right\rangle \tag{2.47}$$

dove σ_y è la deviazione standard del Neutron Compton Profile.

Ad esempio, nel caso di un sistema cristallino studiato in approssimazione armonica, la n(p) è uguale a quella che si avrebbe nel caso di un gas, eccetto per le temperatura che viene sostituita con una temperatura effettiva T^* [41]:

$$n(\vec{p}) = \left(\frac{1}{2\pi M T^*}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-p^2}{2M T^*}\right]$$
(2.48)

 \cos

$$k_B T^* = 2/3 [\langle p^2 \rangle / 2M]$$

La J(y) in questa approssimazione assume la forma Gaussiana:

$$J(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M T^*}} exp(\frac{-y^2}{2M T^*})$$
(2.49)

Deviazioni dalla forma Gaussina ci danno quindi indicazioni su come la superficie potenziale differisca dalla forma quadratica ipotizzata in tale approssimazione.

2.4 Validità dell'approssimazione impulsiva

L'approssimazione impulsiva risulta esatta nel limite di impulso scambiato infinito. In tutti gli altri casi è necessario considerare quali siano le correzioni al modello e se queste siano trascurabili o meno. Generalmente ci si riferisce a tali correzioni come effetti di stato finale (FSE) ed effetti di stato iniziale (ISE). Negli FSE si considera la possibilità che lo stato finale della particella colpita differisca da quello di una particella libera a causa delle interazioni che ha col sistema. Gli ISE invece tengono conto della rottura di un'altra assunzione implicita della AI, ovvero del fatto che le particelle del sistema abbiano una distribuzione in energia nel loro stato iniziale. Questo ad esempio non è vero per un sistema quantistico a T = 0 K dove, sebbene ci sia una distribuzione dei momenti atomici, il valore dell'energia è unico. Questi effetti saranno considerati in seguito, ora ci interessa dare un criterio generale di validità della IA. La valutazione della bontà di tale approssimazione viene fatta definendo il parametro τ , che può essere visto sia come il tempo di decadimento della funzione di correlazione $Y_{jj}(\mathbf{Q}, t)$ definita nell'equazione 2.37, sia come il tempo in cui l'interazione tra il nucleo ed il neutrone è efficace[42], in modo tale che sia:

$$Qv_0\tau = 1\tag{2.50}$$

dove v_0 è la velocità quadratica media della particella bersaglio. Se F_0 è la forza media esercitata sulla particella scatterata dagli atomi che la circondano, allora questa riceverà un impulso dell'ordine di $F_0\tau$ durante l'interazione. Affinché l'approssimazione di impulso sia valida deve verificarsi che:

$$F_0 \tau \ll m v_0 \tag{2.51}$$

e quindi:

$$Q >> \frac{F_0}{mv_0^2} = \frac{F_0}{2K_0} \tag{2.52}$$

dove $K_0 = mv_0^2/2$ è l'energia cinetica media per atomo.

Valori di F_0/K_0 per alcuni liquidi rappresentativi sono mostrati nella tabella seguente:

| | m(g/mol) | T(K) | $p_0(\text{\AA}^{-1})$ | $F_0(pN)$ | $F_0/K_0(\text{\AA}^{-1})$ |
|----------|----------|------|------------------------|-----------|----------------------------|
| ^{4}He | 4.0026 | 1 | 1.52 | 8.9 | 4.6 |
| Ne | 20.183 | 27 | 6.33 | 55 | 8.3 |
| Ar | 39.948 | 85 | 14.5 | 118 | 6.7 |
| Rb | 85.47 | 473 | 50.0 | 237 | 2.4 |

Tabella 2.3:

2.4.1 ISE

Gli effetti di stato iniziale, ISE, tengono conto del fatto che in un sistema la distribuzione delle energie è un insieme di valori discreti, E_i ed al limite per $T \rightarrow 0$ tutte le particelle avranno come unico valore l'energia di punto zero [43]. Si può esprimere il fattore di struttura, in modo che tenga conto dei valori discreti dell'energia, come:

$$S\left(\mathbf{Q},\omega\right) = \int n\left(\vec{p}\right)\delta\left(\omega - \left[\left(\vec{p} + \mathbf{Q}\right)^2 / 2M + E_i\right]\right)d\vec{p}$$
(2.53)

Si può notare quindi come la $S(\mathbf{Q}, \omega)$ sia costituita da una serie di picchi. Le correzioni dovute agli ISE sono rilevabili solo a temperature molto basse, in tutti gli altri casi è impossibile osservare tali effetti. In questo lavoro saranno analizzati i dati di un esperimento condotto a temperature che vanno da -5 a 19 °C. Possiamo quindi ritenere trascurabili gli ISE.

2.4.2 FSE

Nel limite in cui l'AI risulta esatta, la funzione d'onda dello stato finale della particella colpita può essere considerata un'onda piana. Nei casi reali, quando l'impulso scambiato è una quantità finita, questo non è rigorosamente vero ed il nucleo colpito non rincula esattamente come una particella libera. Gli effetti di stato finale, FSE, sono dovuti quindi alla presenza degli atomi intorno alla particella colpita. Ciò introduce due effetti sul NCP: J(y) non è simmetrica nè centrata in zero. Si nota inoltre che la larghezza del picco e la posizione del suo massimo hanno una dipendenza oscillatoria in funzione di Q e questo è da attribuirsi ad alcuni effetti di interferenza che sono trascurati nella IA.

Il calcolo delle correzioni dovute agli FSE è stato proposto da Sears [42], che nel suo lavoro considera uno sviluppo della J(y) in serie di 1/Q:

$$J(y) = J_{AI}(y) - A_1 \frac{d^3 J_{IA}(y)}{dy^3} + A_2 \frac{d^4 J_{IA}(y)}{dy^4} - \dots$$
(2.54)

dove

$$A_1 = \frac{M}{36\hbar^2 Q} \left\langle \nabla^2 V \right\rangle \; ; \; A_2 = \frac{M^2}{72\hbar^4 Q^2} \left\langle \left(\vec{F}\right)^2 \right\rangle \tag{2.55}$$

 $J_{AI}(y)$ è il Neutron Compton profile nel caso in cui l'IA sia esatta. $\langle \nabla^2 V \rangle$ è il laplaciano del potenziale inter-atomico rispetto alla posizione dell'atomo scatterato e \vec{F} è la forza inter-atomica media che agisce su quest'ultimo. Si può notare come questa espansione, all'aumentare dell'impulso Q trasferito, tenda al valore limite esatto $J_{AI}(y)$; Evans et. al hanno mostrato che per i valori di energia e momenti scambiati attualmente ottenibili con lo spettrometro VESUVIO utilizzato in questo lavoro ($1 \leq \hbar \omega \leq 50$ eV; $30 \leq Q \leq 200$ Å⁻¹), le deviazioni dall'approssimazione impulsiva sono trascurabili per sistemi con legami idrogeno forti [44].

2.5 Proprietà del fattore di struttura dinamico nell'AI

Alcune proprietà della $S(\mathbf{Q}, \omega)$ possono essere ricavate riscrivendo il fattore di struttura dinamico in funzione della variabile di scala y che lega tra loro le variabili \mathbf{Q} ed ω . Ad esempio se è soddisfatta la condizione che lo scattering sia totalmente incoerente allora la $S_{AI}(\mathbf{Q}, \omega)$ deve soddisfare la regola di somma [45]:

$$\int S_{AI}\left(\mathbf{Q},\omega\right)d\omega = 1\tag{2.56}$$



Figura 2.4: Fattore di struttura anelastico in funzione dell'energia e del vettore d'onda scambiati.

Questa condizione deriva direttamente dalla 2.41. L'interpretazione fisica della J(y) come una distribuzione di probabilità di impulsi atomici implica che sia una funzione simmetrica col suo massimo per y = 0. Dalle equazioni 2.42 e 2.43 segue che per Q costante, $S_{IA}(\mathbf{Q}, \omega)$ ha il suo massimo alla frequenza di rinculo ω_r ed è simmetrica in ω intorno ad ω_r . Dall'equazione 2.42 si ricava:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial y}\right) = \frac{\hbar Q}{M} \tag{2.57}$$

quindi se la larghezza a mezza altezza della $J(y) \in \Delta y$, allora quella della $S(\mathbf{Q}, \omega)$ a Q costante è $\Delta \omega = \hbar \Delta y/M$. Quindi la larghezza della $S(\mathbf{Q}, \omega)$ è proporzionale a Q. Dalla 2.43 invece segue che, ad y costante, il valore del fattore di struttura dinamico è proporzionale a 1/Q.

La tecnica DINS risulta molto utile nel caso di campioni contenenti differenti masse atomiche. Infatti la posizione di un picco della $S(\mathbf{Q}, \omega)$ è dato dalla parabola:

$$\omega = \omega_r \left(Q \right) = \frac{\hbar Q^2}{2M} \tag{2.58}$$

Quindi la posizione del massimo dipende dalla massa atomica. Questo permette di distinguere contributi alla $S(\mathbf{Q}, \omega)$ dovuti a masse differenti. In particolare è molto semplice distinguere il picco dovuto all'idrogeno da quello di tutte le altre masse atomiche. Questa relazione permette inoltre di verificare la validità della AI. Se un esperimento viene eseguito a diversi angoli di scattering, allora è possibile graficare nel piano (Q^2, ω_{max}) i diversi valori di ω_{max} trovati al variare di Q. Quello che ci si aspetta è una retta la cui pendenza è inversamente proporzionale alla massa atomica (si veda figura 2.5).

Un'altra relazione importante è quella tra la velocità dei neutroni incidenti, v_0 , e quella dei neutroni diffusi, v_1 , per i quali l'energia e l'impulso scambiato sono legati dalla relazione $\omega = \omega_r(Q)$. Il loro rapporto può essere scritto come:

$$\alpha = \frac{v_1}{v_0} = \frac{\cos 2\theta + \left[(M/m)^2 - \sin^2 2\theta \right]^{1/2}}{(M/m) + 1}$$
(2.59)

dove m è la massa del neutrone, 2θ è l'angolo di scattering ed M la massa del nucleo colpito. Se M = m, come nel caso di scattering da un protone, questa equazione si riduce a $\alpha = \cos 2\theta$, quindi $\alpha = 0$ per $2\theta = 90^{\circ}$: la misura della distribuzione di impulsi di protoni viene fatta solo per neutroni diffusi in avanti, mentre per $2\theta > 90^{\circ}$ lo scattering è praticamente nullo.



Figura 2.5: Energia di rinculo in funzione del quadrato del vettore d'onda scambiato per nuclei di massa diversa. L'energia di rinculo dell'idrogeno è ben separata da tutti le altre, mentre i nuclei più pesanti tendono a sovrapporsi. La DINS lavora in modo ottimale coi nuclei leggeri [25]

Capitolo 3

L'apparato sperimentale

Lo strumento utilizzato per condurre gli esperimenti presentati in questo lavoro, è lo spettrometro VESUVIO, installato presso la sorgente impulsata ISIS situata presso il Rutherford Appleton Laboratory (Discot (UK)). Come già detto, la misura della n(p) del protone e della sua $\langle E_k \rangle$, richiede un valore di energie e momenti trasferiti, molto più alto rispetto a quelle ottenibili con altre tecniche (FIG.3); la tecnica DINS, di conseguenza, è utilizzabile solo presso sorgenti di neutroni impulsate che permettono l'uso della tecnica del tempo di volo [47], necessaria per uno accurato studio dello scattering anelastico a energie dei neutroni incidenti dell'ordine dell'eV.



Figura 3.1: Schema illustrativo della regione cinematica accessibile con differenti tecniche; in alto a destra è mostrato quello relativo alla tecnica DINS (eV spectroscopy).

3.1 La sorgente di neutroni

I neutroni si ottengono come prodotto di molte reazioni, di diverso tipo, che coinvolgono nuclei pesanti. L'esperimento che è oggetto di studio in questa tesi è stato condotto presso una sorgente di neutroni impulsata. Può essere utile illustrare i modi con cui si possono produrre impulsi di neutroni :

- la produzione di foto-neutroni a partire da elettroni;
- la fissione;
- la spallazione.

Nel primo caso i neutroni vengono ottenuti in seguito alla diseccitazione di nuclei pesanti che hanno interagito con la radiazione di bremsstrahlung emessa da elettroni ad alta energia, decelerati proprio a causa dell'interazione col campo elettromagnetico degli stessi nuclei. Questo processo non è molto efficiente, solo una piccola percentuale di elettroni incidenti dà luogo all'emissione di un neutrone, causando seri problemi pratici di raffreddamento. La fissione nucleare è la reazione che si sfrutta per produrre neutroni all'interno dei reattori convenzionali, ma, in alcuni di essi, opportunamente progettati, il fascio ottenuto viene poi trasformato in un fascio impulsato.

Il processo di spallazione è quello utilizzato presso ISIS, dove sono stati condotti i nostri esperimenti. Si vuole quindi descriverne con maggior dettaglio il meccanismo di funzionamento e, al tempo stesso, analizzare le caratteristiche della sorgente e quelle del fascio prodotto utilizzato come sonda per il campione investigato.

Una sorgente a spallazione presenta certamente alcuni vantaggi, sia rispetto alle altre sorgenti pulsate, che ai reattori tradizionali [47]. Prima di tutto la potenza media dissipata è molto bassa, pari a $160 \, kW$ contro le decine di MW dei reattori nucleari; l'energia che accompagna la produzione di un singolo neutrone poi è di circa $55 \, MeV$, contro i $180 \, MeV$ di un reattore pulsato e i $2000 \, MeV$ di una sorgente ad elettroni, e, sebbene gli acceleratori di protoni costino più di quelli di elettroni, restano comunque economici se paragonati ai reattori ad alto flusso. Rispetto a questi ultimi tra l'altro, oltre al miglioramento del rapporto costoprestazione, i maggiori vantaggi consistono nella possibilità di sfruttare il tempo di volo, e nella produzione di un flusso di neutroni molto più esteso in energia.

La spallazione consente di ottenere neutroni a partire dalla collisione fra protoni altamente energetici e un bersaglio di metallo pesante, il tantalio nel caso di ISIS, i cui nuclei vengono eccitati nell'urto. La diseccitazione avviene in due fasi: nella prima, detta di *cascade*, sono emessi neutroni ad alta energia, mentre successivamente, attraverso la *evaporation*, si osserva l'emissione di altre particelle, neutrini, pioni, protoni, ma soprattutto neutroni di energia minore.



Figura 3.2: Rappresentazione schematica del processo di spallazione.

Il fascio di protoni incidente viene prodotto e accelerato attraverso una serie di passaggi successivi [46]. In primo luogo, a partire da idrogeno gassoso, si ricavano ioni H^- , in una sorgente di ioni, che vengono poi estratti e accelerati dalla differenza di potenziale esistente tra la sorgente e l'ingresso di un LINAC, nel quale raggiungono un'energia di 70 MeV. Entrambi gli elettroni vengono poi strappati agli ioni nel passaggio attraverso una sottile lamina di alluminio, (spessore $0.3 \,\mu m$). Il fascio di protoni così ottenuto entra poi in un sincrotrone, di $52 \,m$ di diametro, da cui viene estratto e convogliato verso il bersaglio di tantalio, su cui a questo punto incide con un'energia di 800 MeV e una frequenza di 50 Hz. Ogni protone di alta energia produce, in seguito all'urto col bersaglio, circa 15 neutroni.

Il bersaglio di tantalio, detto target station, costituito da un insieme di fogli, è circondato da un complesso sistema di riflettori, moderatori e dissipatori di calore. I moderatori hanno la funzione di rallentare i neutroni più veloci (energie pari a 1 MeV) fino ad energie utili agli strumenti che tipicamente vanno da 1 meV a 100 eV. Le caratteristiche di un moderatore, in particolar modo il suo spessore ΔS e la densità di nuclei leggeri contenuti al suo interno, devono essere scelte con attenzione al fine di trovare un giusto equilibrio tra la necessità di rallentare i neutroni del fascio, e quella di dover evitare il problema del frame overlap, della sovrapposizione cioè degli impulsi, che potrebbe verificarsi a causa dell'allargamento



Figura 3.3: Schema della sorgente e della linea di neutroni.

temporale degli impulsi stessi. Infatti, pur ammettendo che tutti i neutroni arrivino contemporaneamente al moderatore, essi ne usciranno con un certo ritardo, la cui distribuzione e la corrispondente larghezza a metà altezza $\Delta t(\lambda)$ saranno diverse a seconda della lunghezza d'onda. Nella regione epitermica, si può dimostrare che questo allargamento è lineare con λ [47], e può essere espresso proprio in termini di ΔS come

$$\Delta t(\lambda) = \frac{\lambda m \Delta S}{h} \,. \tag{3.1}$$

dove m è la massa del neutrone.

A partire da questa relazione, si può valutare lo spessore massimo di un moderatore, che è in generale dell'ordine di qualche decina di millimetri [45]. Presso ISIS, il fascio di neutroni che emerge dal moderatore è formato da impulsi, di durata minore di $1 \mu s$, contenenti ciascuno $\approx 3 \cdot 10^{16}$ neutroni. Il fascio alimenta contemporaneamente 18 distinti apparati strumentali (Fig.3.3), fra cui VESUVIO, attraverso altrettanti collimatori, che restringono il fascio sulla posizione di ciascun campione, in modo che sia sufficientemente collimato da dare un'adeguata risoluzione angolare, ma anche abbastanza largo da fornire una statistica significativa. VESUVIO vede un moderatore ad acqua a temperatura ambiente, che consente di ottenere impulsi di neutroni di durata breve e un alto flusso epitermico. La presenza di una coda

epitermica nello spettro di emissione è una caratteristica chiave delle sorgenti di spallazione per il tipo di studio che è stato fatto.

La natura impulsata della sorgente permette di effettuare esperimenti misurando il tempo di volo di un neutrone rivelato da un detector. Questo dà la possibilità di ricostruire il processo di scattering ricavando le grandezze cinematiche.



Figura 3.4: Le curve mostrano l'andamento del flusso di neutroni emesso da una sorgente pulsata in funzione dell'energia. Lo spettro si estende per vari ordini di grandezza, al contrario di quanto accade per lo spettro emesso da un reattore (curva 300, flusso uscente da un moderatore a 300K). Il centro della distribuzione in energia dei neutroni emessi da un reattore può essere spostato variando la temperatura del moderatore (curve 20,2000, temperature del moderatore 20K, 2000K.)

Il flusso di una sorgente impulsata viene definito come il rapporto tra il numero di neutroni uscenti in tutte le direzioni dal moderatore, per unità di tempo e lunghezza d'onda, e l'area del moderatore stesso [48].

Nell'andamento del flusso in funzione dell'energia, come si può vedere in figura 3.5, possono essere identificate due diverse regioni, una epitermica $\phi_{epi}(E)$, in cui l'intensità decresce approssimativamente come 1/E, e una maxwelliana $\phi_{max}(E)$, in cui il punto di massimo dipende dalla temperatura dei moderatori, la quale deve quindi essere opportunamente scelta per ot-



Figura 3.5: Andamento qualitativo del flusso di neutroni emesso da ISIS in funzione della lunghezza d'onda.

timizzare le prestazioni dello strumento che si intende utilizzare. Le espressioni analitiche che descrivono l'andamento in energia delle due componenti del flusso sono:

$$\phi_{epi}(E) = \frac{\phi_0}{E^A} \qquad \phi_{max}(E) = J \frac{E}{K_B T^2} \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \tag{3.2}$$

dove ϕ_0 è il flusso a 1eV, A un parametro che tiene conto della dispersione della curva, e J l'integrale di normalizzazione. Queste due funzioni possono essere combinate, attraverso l'introduzione di una funzione empirica dell'energia

$$\Delta(E) = \left\{ 1 + exp \left[\frac{W_1}{\sqrt{E}} - W_2 \right] \right\}^{-1}$$
(3.3)

scrivendo

$$\phi(E) = \phi_{max}(E) + \Delta(E)\phi_{epi}(E) \tag{3.4}$$

 $W_1 \in W_2$ sono parametri che definiscono $\Delta(E)$, e, come nel caso di J, $A \in \phi_0$, il loro valore dipende dal moderatore.

3.2 Spettroscopia a tempo di volo

Il tempo di volo t è il tempo che impiega un neutrone ad andare dal moderatore al rivelatore.

La spettroscopia a tempo di volo permette di analizzare le singole lunghezze d'onda presenti nello spettro emesso da una sorgente impulsata, semplicemente misurando i diversi tempi che neutroni di diversa energia impiegano a percorrere la stessa distanza, senza dover introdurre monocromatori che comportano una perdita anche superiore al 90% dei neutroni prodotti.



Figura 3.6: Schema della linea sperimentale

Dal semplice schema rappresentato in figura 3.6 si può vedere che il percorso di un neutrone è diviso in due parti: L_0 è la distanza dal moderatore al campione ed L_1 è la distanza tra il campione ed il rivelatore. Allora il tempo di volo totale è dato da:

$$t = t_0 + \frac{L_0}{v_0} + \frac{L_1}{v_1} \tag{3.5}$$

dove t_0 è un tempo di ritardo fissato, v_0 e v_1 sono le velocità del neutrone prima e dopo l'urto. Considerando che i neutroni usati da VESUVIO non raggiungono velocità relativistiche, la velocità del neutrone è legata all'energia dalla semplice relazione:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v_0 = \sqrt{2E_0/m} \quad v_1 = \sqrt{2E_1/m}$$
 (3.6)

dove E_0 e E_1 sono rispettivamente le energie prima e dopo l'urto.

Per ricostruire completamente l'urto da un punto di vista cinematico la tecnica del tempo di volo richiede quindi, la conoscenza di L_0 , L_1 , dell'angolo di diffusione θ e di una delle due energie, E_0 o E_1 . Come vedremo nel prossimo paragrafo, VESUVIO è uno spettrometro a geometria inversa cioè, l'energia finale E_1 dei neutroni rivelati è fissata. Dalla misura del tempo di volo t è allora possibile risalire all'energia e al vettore d'onda scambiati:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(k_0^2 - k_1^2 \right) = E_0 - E_1 \tag{3.7}$$

dove k_0, k_1 sono rispettivamente i vettori d'onda prima e dopo l'urto.

$$q^{2} = k_{0}^{2} + k_{1}^{2} - 2k_{0}k_{1}\cos\theta \Rightarrow q = \sqrt{2m}(E_{0} + E_{1} - 2\sqrt{E_{0}E_{1}}\cos\theta)^{1/2}$$
(3.8)

L'espressione standard per il rate di conteggio del numero di neutroni rivelati in un intervallo di tempo Δt è [47]:

$$C(t)\Delta t = I(E_0)\frac{dE_0}{dt}\Delta t N \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}\eta(E_1)\Delta\Omega\Delta E_1$$
(3.9)

dove $I(E_0)\frac{dE_0}{dt}\Delta t$ è il numero di neutroni per unità di area, N è il numero di atomi bagnato dal fascio, $\Delta\Omega$ è l'angolo solido del rivelatore, ΔE_1 è la risoluzione in energia, $\eta(E_1)$ è l'efficienza del rivelatore, $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}$ è la sezione d'urto doppio differenziale per atomo ricavata nel capitolo 2.

3.3 VESUVIO: uno spettrometro a geometria inversa

Lo spettrometro utilizzato per le misure è VESUVIO, uno spettrometro a geometria inversa. A differenza di uno strumento a geometria diretta, non è l'energia dei neutroni incidenti ad essere fissata ma quella dei neutroni rivelati. Da un punto di vista cinematico quindi, ci sarà una differenza per quanto riguarda il massimo di energia ceduta. Nel primo caso questa è limitata dal valore di E_0 , energia incidente, mentre nel secondo caso non ha limiti imposti, se non dal flusso di neutroni. Questo si vede facilmente in Fig.3.7.



Figura 3.7: Regione cinematica accessibile, al variare dell'angolo di scattering, per uno strumento a geometria diretta (sinistra), con $E_0 = 6.67 eV$, e per uno a geometria inversa (destra), con $E_1 = 6.67 eV$.

In Fig.3.8 è mostrato uno schema di VESUVIO:

- 1. S1 è il monitor del fascio incidente.
- 2. S2 è il monito del fascio trasmesso.
- 3. S
3 S134 sono i rivelatori in back scattering, disposti ad un angolo di diffusione che varia d
a 33° a 72°
- S135 S198 sono i rivelatori in forward scattering, coprono un range angolare dai 130° ai 163°

I rivelatori in forward scattering sono degli scintillatori di Ittrio-Alluminio-Perovskite drogati con cerio (YAP)[49, 50, 51]. Si trovano a una distanza compresa tra 50 e 75 cm dal campione e sono montati su 8 colonne, ciascuna delle quali monta a sua volta 8 rivelatori, 4 sopra e 4 sotto il piano orizzontale passante per il centro del campione. Ogni rivelatore ha una altezza



Figura 3.8: Schema di VESUVIO

di 8 cm, una larghezza di 2,5 cm e ≈ 0.6 cm di spessore. In backward scattering sono montati 132 rilevatori di neutroni drogati con ⁶Li (S3 - S134 in Fig.3.8), disposti a semicerchio sotto il piano di scattering, a una distanza compresa tra 45 e 70 cm dalla posizione del campione, con dimensioni di 4 x 2 x 0,6 cm.



Figura 3.9: Una fotografia di VESUVIO. Il serbatorio cilindrico verticale permette l'inserimento di sistemi, quali ad esempio criostati, contenenti il campione, nel fascio di neutroni. Il tubo uscente dalla foto è il tubo di perdita, dove passano i neutroni non scatterati dal campione. I tubi neri sono dei foto-moltiplicatori collegati agli YAP. I fogli d'oro, utilizzati per aumentare la risoluzione e minimizzare il background [52], sono mostrati in figura montati su ogni lato del serbatoio contenente il campione.

Per la selezione in energia dei neutroni si utilizzano dei fogli d'oro posti davanti ai rivelatori, sia in forward che in back scattering. L'oro infatti ha una sezione d'urto di cattura neutronica molto grande per neutroni con energia nel range $E_1 \approx 4.90 \pm 0.15$ meV. Questa proprietà permette di utilizzare il foglio d'oro in diverse modalità per definire l'energia finale dei neutroni E_1 : in forward scattering è utilizzato nella cosiddetta tecnica del 'foglio ciclante' (FC)[52] (descritta nel paragrafo 5) mentre, in back-scattering, si usa la tecnica della Doppia Differenza (DD). I dati, con entrambe le tecniche, sono ottenuti prendendo le differenze tra gli spettri prodotti con i fogli d'oro in differenti posizioni.

Nel caso della tecnica DD, ad esempio (per una descrizione completa rinviamo alla referenza [53]), un disco circolare viene fatto ruotare ogni cinque minuti in una delle tre posizioni: nessun foglio d'oro, foglio d'oro sottile, foglio d'oro con spessore maggiore, interposti tra campione e rivelatore. I dati ottenuti saranno quindi una combinazione lineare dei dati delle tre misure. Con le due tecniche, FC e DD, si ottiene un valore medio di E_1 pari a 4.897 eV [54]. Si trova empiricamente che la distribuzione delle energie finali, sia forward scattering che in back-scattering, può essere ben descritto dalla convoluzione di una Lorenziana, di larghezza a metà altezza (FWHM) ΔE_{1L} e una Gaussiana di FWHM ΔE_{1G} . In forward scattering $\Delta E_{1L} = 0.050$ eV e $\Delta E_{1G} = 0.170$ eV, mentre in back-scattering $\Delta E_{1L} = 0.082$ eV e $\Delta E_{1G} = 0.176$ eV[54].

3.4 I rivelatori a risonanza

Il metodo utilizzato per la selezione in energia dei neutroni che raggiungono i detectors in forward scattering, è quello della risonanza di cattura neutronica da parte di un nucleo pesante. Nel nostro caso si è utilizzato un foglio di ¹⁹⁷Au dello spessore di 12.5 μm , detto analizzatore, posto davanti al rivelatore. La sezione d'urto di cattura risulta molto grande per neutroni di energia pari a 4.908 eV con una larghezza a mezza altezza pari a 0.144 eV (la sezione d'urto è $\sigma(E_r) = 36592 \, barn$) [55] ed un rapporto tra sezioni d'urto all'energia risonante ed energie non risonanti di $10^3 - 10^4$ (si veda figura 3.10). Il processo può essere descritto dalla seguente formula:

$$A + n \to (A + 1)^* \to (A + 1) + \sum_{i}^{N} \gamma_i + K$$
 (3.10)

dove il nucleo, con numero atomico A, assorbe un neutrone e va in uno stato eccitato che decade rapidamente ($\leq 10^{-16} s$) emettendo una cascata di fotoni, $\sum_{i}^{N} \gamma_{i}$. L'ultimo termine, K, è l'energia di rinculo del nucleo, che può essere trascurata in tutti i casi pratici.



Figura 3.10: Sezione d'urto di assorbimento dell'¹⁹⁷Au

Dalla figura 3.10, dove sono riportate le risonanze dell'atomo di oro fino a 100 eV, si vede che la risonanza a ≈ 4.9 eV è molto più intensa delle altre.



Figura 3.11: Schema dell'acquisizione dati con la configurazione a detector risonante

Infatti i neutroni con energia maggiore di 100 eV non vengono visti dal sistema perchè sono troppo veloci ed arrivano prima che l'elettronica di acquisizione venga accesa, ovvero impiegano un tempo minore del t_0 definito nella 3.5. Delle altre risonanze, l'unica che genera picchi visibili, ovvero più alti del rumore, sui nostri spettri sperimentali è quella a circa 60 eV. Tuttavia rispetto ai neutroni rivelati a ≈ 4.9 eV questi producono un picco a tempo di volo molto più basso. Per questo motivo, come verrà mostrato nel prossimo capitolo, saremo in grado di isolare il contributo di questa risonanza e possiamo considerare la nostra configurazione come una rivelazione ad energia finale fissa. La figura 3.11 mostra la linea di acquisizione dati. L'efficienza nella rivelazione dei neutroni, dipende sia dalla probabilità di assorbimento del neutrone incidente sull'analizzatore, sia dall'efficenza dei rivelatori γ . L'assorbimento è direttamente proporzionale allo spessore dell'analizzatore, che deve essere scelto dell'ordine di un cammino libero medio del neutrone nel materiale per minimizzare l'assorbimento di neutroni con energie diverse da quella di risonanza. In questo modo l'efficenza nell'assorbimento dei neutroni risulta essere 0.63.

Per quanto riguarda la rivelazione dei fotoni γ è importante sottolineare che, della cascata di fotoni prodotta in seguito all'assorbimento neutronico, è sufficiente che uno di questi venga rivelato, anche grazie ad una cessione parziale della sua energia nel mezzo rivelatore, affinchè un neutrone venga contato col suo relativo tempo di arrivo. La rivelazione di un fotone genera un segnale elettrico che viene processato dalla veloce catena elettronica, che provvede ad inviare un segnale che blocca l'acquisizione. Il segnale di stop è inviato ad un tempo che a tutti i fini pratici può essere considerato lo stesso tempo in cui è stato assorbito il neutrone (in realtà esso avviene con un breve ritardo inferiore al μ s).

Una caratteristica importante che devono avere i rivelatori γ è quella di non avere risonanze di cattura neutronica nell'intervallo 1-100 eV per non essere essi stessi fonte di fotoni che produrrebbero un conteggio errato e quindi deteriorerebbero lo spettro sperimentale. Come già accennato, i rivelatori utilizzati in forward scattering, gli YAP, sono degli scintillatori. Gli scintillatori sono dei materiali in grado di assorbire radiazione ad alta energia e di riemetterla nel campo del visibile dopo un certo tempo di decadimento t_d . Gli YAP sono veloci, ovvero hanno un tempo di decadimento breve, hanno una buona resistenza chimica e meccanica, non sono igroscopici, hanno una struttura vetrosa con una alta densità (5.55 gcm^{-3}) ma un basso numero atomico (Z=36), e soprattutto sono trasparenti alla luce. Il materiale è anche stabile in un vasto intervallo di temperature. Le principali caratteristiche tecniche degli YAP sono riassunte nella tabella 3.4.

| Numero atomico | 36 |
|------------------------------------------|----------------------|
| Densità | $5.55 \ gcm^{-3}$ |
| λ di massima emissione | $350 \ nm$ |
| Indice di rifrazione $(\lambda = 350nm)$ | 1.94 |
| Produzione di luce | $18000 \ fotoni/MeV$ |
| Tempo di decadimento | 27 ns |
| Igroscopico | no |

Tabella 3.1: Caratteristiche tecniche dello scintillatore YAP

L'acquisizione dati può essere brevemente descritta nel modo seguente: quando il fascio di protoni arriva sul bersaglio viene aperto un canale temporale $(t = t_{start})$ della durata fissa di 20 ms. In questo intervallo di tempo, l'elettronica di acquisizione viene accesa e il segnale del sistema di rivelazione viene processato, ovvero viene contato il neutrone, arrivato al tempo t_{stop} . Ogni segnale viene registrato con un tempo di arrivo, pari a $t = t_{start} - t_{stop}$. Generalmente si introduce un tempo di ritardo t_0 di circa 5 μs , in cui l'elettronica non è sensibile ai segnali provenienti dai detectors. Questo fa sì che il flash di raggi γ prodotti nel processo di spallazione non venga rivelato, evitando quindi che l'intero sistema elettronico raggiunga la saturazione prima ancora dell'effettivo arrivo dei neutroni.



Figura 3.12: Schema dell'apparato sperimentale con il foglio d'oro interposto

3.5 FCT: la tecnica del foglio ciclante

La procedura di acquisizione dati, nella tecnica del foglio ciclante, può essere schematizzata dividendo la misura in due passi (Fig.3.12): prima viene effettuata una misura col foglio interposto, poi una senza il foglio. Lo spettro sperimentale finale viene infine ottenuto dalla differenza tra conteggi ottenuti senza e con il foglio ciclante. L'effetto del foglio è quello di un filtro taglia banda, che rimuove dal fascio diffuso i neutroni con energia intorno all'energia di risonanza ($E = E_r \pm \Delta E_r$). Quando il foglio è interposto, i rivelatori registrano i neutroni che attraversano il filtro ed arrivano all'analizzatore.

Con questa tecnica si ha un miglioramento della risoluzione che può essere spiegato nel modo seguente: considerando che sia il foglio sia gli analizzatori abbiano spessore d, la funzione di trasferimento del fascio quando il foglio non è interposto può essere scritta come:

$$T_{out} = 1 - e^{-N\sigma_y(E)d}$$
(3.11)

dove $\sigma_y(E)$ è la sezione d'urto di cattura in funzione dell'energia, ed N è il numero dei nuclei assorbenti per unità di volume. La funzione di trasferimento attraverso il foglio è

$$T_{filter} = e^{-N\sigma_T(E)d} \tag{3.12}$$

dove $\sigma_T(E)$ è la sezione d'urto totale che tiene conto di tutti i processi fisici che causano la rimozione di un neutrone dal fascio. Quando il foglio è interposto allora la funzione di



Figura 3.13: Funzione di trasferimento calcolata con un foglio d'oro di spessore $12.5 \,\mu m$. La linea continua è la funzione di trasferimento del sistema senza foglio, la linea tratteggiata è quella col foglio interposto e la linea tratteggiata e punteggiata è la differenza tra le due

trasferimento sarà il prodotto della 3.11 per la 3.12:

$$T_{in}(E) = e^{-N\sigma_T(E) d} \left(1 - e^{-N\sigma_y(E) d} \right)$$
(3.13)

Dalla differenza degli spettri nelle due configurazioni si ottiene infine una funzione di trasferimento efficace che ha la forma:

$$T(E) = \left(1 - e^{-N\sigma_y(E)d}\right) \left(1 - e^{-N\sigma_T(E)d}\right)$$
(3.14)

Considerando che la sezione d'urto totale in prossimità della risonanza è circa uguale a quella di cattura , ponendo $\sigma_T(E) \approx \sigma_y(E)$ si ha:

$$T(E) \approx \left(1 - e^{-N\sigma_y(E)\,d}\right)^2 \tag{3.15}$$

Con buona approssimazione la funzione di trasferimento che si ottiene con la tecnica del foglio ciclante è il quadrato della funzione di trasferimento senza il foglio. Nel caso in cui T(E) fosse una gaussiana, avrebbe una larghezza più piccola di un fattore 0.71 rispetto a T_{out} . Da calcoli teorici risulta che il rapporto tra le due larghezze è pari a 0.74. Oltre a questo guadagno in risoluzione è importante sottolineare che l'intensità del picco non viene modificata in modo eccessivo: il picco risulta più basso solo del 10% [56].

Un altro vantaggio riguarda la sottrazione del background. In ogni esperimento che coinvolge

neutroni infatti, il problema di background non è mai banale. Un esperimento viene sempre condotto, a causa delle interazioni nucleari dei neutroni, in presenza di una alta quantità di radiazione ionizzante. Gli scintillatori sono molto sensibili alla radiazione presente all'interno della camera sperimentale. Non solo essi rivelano i fotoni prodotti in seguito ad un evento di scattering col campione, ma anche tutti i prodotti delle reazioni che hanno i neutroni con i materiali circostanti, ad esempio le pareti della camera, o infrastrutture varie. Non bisogna trascurare inoltre la possibilità che nell'assorbimento di un neutrone da parte del foglio ciclante, venga emessa radiazione elettromagnetica e che questa sia rivelata dagli scintillatori. Sono necessari quindi particolari accorgimenti, ad esempio opportune schermature che impediscano a radiazione non proveniente dal campione di raggiungere i detectors.

La tecnica del foglio ciclante in questo senso permette una rimozione quasi completa del background. Infatti sia lo spettro ottenuto senza foglio, sia quello col foglio contengono lo stesso background, che quindi viene rimosso nella sottrazione. In Fig.3.14 è mostrato un esempio di spettro ottenuto con questa procedura da un campione di ghiaccio amorfo LDA a T=80K, con un singolo rivelatore YAP a 45^{0} .



Figura 3.14: Spettri ottenuti da un campione di LDA a 80K. Lo spettro ottenuto senza folgio è il blu, quello con foglio è il rosso. La differenza tra i due è la linea nera. Il picco intorno ai 380µsec è dovuto alla diffusione dalla cella di alluminio e dall'ossigeno. Il picco più largo dai ≈180 ai ≈300µsec, è dovuto all'idrogeno.

3.6 L'Analisi dei Dati

Nel capitolo 2 sono state ricavate le relazioni che legano la sezione d'urto alle grandezze di nostro interesse, quali la distribuzione radiale degli impulsi e l'energia cinetica media dei protoni dell'acqua. Nella discussione è stata considerata una situazione ideale in cui un neutrone raggiunge il campione interagisce con esso una volta e viene rivelato dal rivelatore. Nella realtà le cose sono molto più complesse, in quanto un neutrone che raggiunge il campione ha una probabilità non trascurabile di interagire più di una volta coi centri diffusori del campione. Questi eventi, detti di scattering multiplo, danno luogo ad una sezione d'urto misurata diversa da quella che siamo in grado di trattare per ottenere la funzione J(y), con la quale saranno ricavate le grandezze fisiche che si vogliono studiare. Oltre allo scattering multiplo ci sono altri contributi di cui si deve tener conto e correzioni da apportare ai dati sperimentali, in modo che i risulati finali siano attendibili.

L'elaborazione dei dati, al fine di ottenere le grandezze fisiche di interesse $\langle E_k \rangle$ e n(p), richiede l'utilizzo di una serie di programmi e *routines* di analisi appositamente ideati per VESUVIO, di cui si può trovare una descizione dettagliata nella Ref.[57]; ne diamo una breve descrizione per evidenziarne le caratteristiche principali. Esempi di spettri in tempo di volo, sia in backscattering che in forward scattering, sono mostrati nelle Fig. 3.15 e Fig.3.16, relativi ad un campione di ghiaccio esagonale Ih a T=80K contenuto in una cella di alluminio.



Figura 3.15: Spettro in tempo di volo in back scattering. Sono visibili i fit, ottenuti con la routine TFIT, relativi ai contributi dell'alluminio (linea blu) e dell'ossigeno (linea verde). La linea rossa è il fit completo dei due contributi contemporaneamente.



Figura 3.16: Spettro in tempo di volo in forward scattering: la linea celeste rappresenta il fit del picco relativo all'alluminio, quello blu è relativo all'ossigeno. La linea rossa rappresenta il fit totale, il picco di rinculo dell'idrogeno (centrato a $\approx 180\mu$ sec) non è visibile perchè coincide con quello totale.

Negli spettri sono mostrati con diversi colori i fit dei diversi contributi, assumendo per ognuno una forma gaussiana, relativi all'idrogeno e l'ossigeno presenti nel campione, e quello relativo all'alluminio di cui è costituita la cella porta-campione. Viene prima eseguito il fit dei dati collezionati con i rivelatori in backscattering in modo da analizzare i contributi degli atomi pesanti allo scattering totale del sistema campione + cella. I parametri di fit sono l'ampiezza e la larghezza della distribuzione gaussiana. Successivamente si esegue il fit degli spettri ottenuti in forward scattering utilizzando i parametri ottenuti con il fit in back scattering, lasciando liberi quelli relativi alla distribuzione dell'atomo di idrogeno. I risultati, come mostrato in fig.3.16, riproducono bene i dati sperimentali.

Per migliorare la statistica i dati mostrati sono la somma dei conteggi collezionati dai rivelatori, in forward scattering S135 - S142, in back scattering S3-S134. Nella Fig3.16 il picco largo centrale a $\approx 180\mu$ sec è dovuto alla diffusione da parte dei protoni mentre, quello a più alti tempi di volo, meglio visibile nello spettro ottenuto con i rivelatori in backscattering, è realtivo alle due specie atomiche più pesanti, l'ossigeno e l'alluminio. Le strutture a tempi di volo $\leq 120 \ \mu s$ sono dovute alla seconda risonanza di cattura neutronica dell'oro all'energia di circa 60 eV e per questo compaiono a tempi di volo bassi. Queste strutture risultano molto più basse in intensità grazie alla differenza nei valori della sezione d'urto di cattura dell'oro alle due energie. Ricordiamo infatti che la posizione dei picchi nello spettro dipende dalla massa della particolare specie atomica che diffonde, l'area è proporzionale al prodotto della sezione d'urto totale¹ per il numero di atomi e la larghezza è proporzionale alla radice dell'energia cinetica media dell'atomo.

Nello spettro in forward scattering c'è la presenza, tra i 300 e i 350 μ sec, di un'ulteriore struttura imputabile ad un background residuo dovuto all'interazione dei neutroni con il foglio ciclante. Tale contributo infatti, non viene completamente rimosso quando viene eseguita la differenza negli spettri collezionati con il foglio d'oro nelle due posizioni, proprio perchè dipende dalla posizione stessa del foglio (tecnica FCT par.3.5). Questo produce delle strutture con una forma complessa che dipende sia dalle proprietà del campione in esame sia, appunto, dalla geometria dell'apparato. Può essere calcolato e sottratto come descritto nella Ref.[58]. La routine Bcorr è adibita al calcolo di questo contributo, ne mostriamo un esempio nella Fig.3.17.



Figura 3.17: In nero sono mostrati i dati non corretti relativi ai rivelatori S135 - S142, in rosso quelli corretti e in verde il background sottratto dai dati.

¹Nel caso di neutroni incidenti di alta energia, come quelli utilizzati nella tecnica DINS, la sezione d'urto che si deve considerare è la sezione d'urto di atomo libero, 'free cross section', che si ottiene considerando l'urto nel centro di massa del sistema neutrone incidente + atomo; in pratica bassa sostituire le lunghezze di scattering viste nel cap.2 con le lunghezze di scattring 'free nucleus': $b_F = \frac{M}{m_n+M}b$.
CAPITOLO 3. L'APPARATO SPERIMENTALE

La seconda importante correzione da fare è quella dello scattering multiplo. Il contributo dello scattering multiplo è dato quasi esclusivamente dall'idrogeno che ha una sezione d'urto maggiore rispetto a ossigeno ed alluminio, (la sezione d'urto totale dell'idrogeno è cinque volte maggiore di quella dell'ossigeno e quindici volte maggiore di quella dell'allumino). Per questo il contributo più importante è dato dall'interazione multipla con l'idrogeno e si presenta a tempi di volo minori del picco di rinculo (un neutrone che interagisce con un idrogeno in media perde una certa quantità di energia, se interagisce due volte ne perde il doppio e quindi arriva prima al rivelatore, a parità di energia cinetica finale). Per stimare il contributo dello scattering multiplo viene effettuata una simulazione con le seguenti caratteristiche:

- Viene generato un neutrone con energia e vettore d'onda casuali
- Il neutrone può attraversare il campione senza interagire o interagire una o più volte
- La selezione in energia finale dei neutroni viene simulata calcolando la funzione di trasferimento a partire dalla sezione d'urto di cattura dell'oro (equazione 3.14)
- Il campione è privo di struttura. Le tre specie atomiche (H, O, Al) sono distribuite in maniera casuale nel volume della cella e sono considerate particelle libere
- La distribuzione degli impulsi delle specie atomiche è gaussiana e la temperatura è 295 K
- La simulazione tiene conto della risoluzione strumentale

Il risultato della simulazione è mostrato nella Fig. 3.18 dove lo spettro è relativo a tutti i rivelatori in forward scattering.

Con la linea verde è mostrato il solo contributo dello scattering multiplo mentre, con la linea rossa è indicato lo scattering totale. Il contributo dello scattering multiplo viene quindi sottratto dal dato sperimentale; un esempio di dato corretto è mostrato nella Fig.3.19.

Il passo successivo, prima di trasformare i dati nella variabile di West, è quello di ottenere uno spettro di volo che contenga solo il picco di rinculo dell'idrogeno relativo alla risonanza a ≈ 4.9 eV. A questo scopo è necessario eliminare il contributo delle masse atomiche degli atomi pesanti, della seconda risonanza ed effettuare una correzione degli effetti di stato finale. Anche per questi calcoli c'è una routine adibita, FSESUB, che esegue anche la correzione ai dati dovuta agli effetti di stato finale, FSE, come descritto nel Cap.2, pag.45. Un esempio è mostrato nella Fig.3.20 dove non viene riportato il contributo degli FSE perchè trascurabile.

A questo punto negli spettri misurati, in tempo di volo, compare il solo picco di rinculo dell'idrogeno. Tramite la routine ISOFILE, si trasformano i dati in tempo di volo nello spazio



Figura 3.18: Con la linea nera è indicato lo spettro totale dovuto alla somma degli spettri relativi a tutti i rivelatori in forward scattering. La linea rossa indica lo scattering totale mentre con la linea verde è indicato lo scattering multiplo simulato con la routine MSSUB.



Figura 3.19: Spettro ottenuto dopo la sottrazione dello scattering multiplo.



Figura 3.20: Spettro finale in tempo di volo, relativo ai rivelatori S135-S142, dopo la sottrazione dei contributi dovuti alle masse atomiche pesanti e alla seconda risonanza dell'oro.

y ottenendo quindi la funzione J(y) (Fig.3.21). Per ottenere le grandezze di interesse, $n(p) \in \langle E_k \rangle$, si esegue un fit della J(y) utilizzando una espansione in polinomi di Hermite

$$J(y) = \frac{e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma}} \left[1 + \sum_n \frac{c_n}{2^{2n}n!} H_{2n}\left(\frac{y}{\sqrt{2\sigma}}\right) \right]$$
(3.16)

mentre la distribuzione degli impulsi è data dall'espansione

$$n(p) = \frac{e^{-\frac{p^2}{2\sigma^2}}}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^3} \left[1 + \sum_n c_n (-1)^n L_n^{\frac{1}{2}} \left(\frac{p^2}{2\sigma^2}\right) \right]$$
(3.17)

dove i $L_n^{\frac{1}{2}}$ sono i polinomi di Laguerre generalizzati. I parametri di fit sono i coefficienti c_n , che esprimono il carattere non gaussiano della J(y) e della distribuzione degli impulsi, ed il momento secondo σ che è proporzionale all'energia cinetica media. Per quanto riguarda i c_n vengono presi in considerazione solo quelli con n uguale a 2,3 e 4, mentre c_1 è nullo per definizione. Come vedremo, in tutti i sistemi analizzati l'unico parametro di non gaussianità rilevante risulta essere il c_2 , coefficiente del polinomio di Hermite di grado 4. La funzione di distribuzione radiale n(p) è calcolata inserendo i coefficienti c_n e σ , ottenuti dal fit della J(y), nell'equazione 3.17; l' $\langle E_k \rangle$ è proporzionale alla σ secondo l'equazione $\sigma_y^2 = \frac{2M}{3\hbar^3} \langle E_K \rangle$ ricavata nel cap.2 pag.42.



Figura 3.21: I punti neri con le barre di errore indicano il dato sperimentale relativo ai rivelatori S135 - S185. La linea blu è il dato sperimentale dopo la simmetrizzazione attorno allo zero, quella rossa è la somma dei singoli fit dei rivelatori S135 - S185.

Capitolo 4

Risultati sperimentali e Conclusioni

4.1 L'acqua pesante

4.1.1 Il deuterio e l'acqua pesante

Il deuterio (simbolo ²H) è un isotopo stabile dell'idrogeno il cui nucleo (chiamato deuterone) è composto da un protone e un neutrone; nonostante non sia un elemento chimico a sè stante, si utilizza spesso il simbolo D per indicarlo. Fu scoperto nel 1931 da Harold Clayton Urey, chimico alla Columbia University, il quale per questa scoperta vinse il premio Nobel nel 1934. L'acqua pesante o Ossido di Deuterio o Deuterossido (simbolo D₂O o, più correttamente, ²H₂O) è acqua che, al posto dei normali idrogeni ha due deuteri. Fu separata per la prima volta dall'acqua normale nel 1933 da Gilbert Lewis tramite elettrolisi. L'acqua pesante si trova mescolata a quella leggera, in media in quantità pari a una parte su 7000, ma tale quantità può variare anche del 30% da luogo a luogo. In tabella riportiamo alcune fra le differenze tra l'acqua pesante e quella leggera.

| | H ₂ O | D_2O |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Punto di ebollizione (101325 kPa) | $100^{\circ}C$ | $101.42^{\circ}C$ |
| Compressibilità adiabatica (GPa ⁻¹) (K_s a 25°C) | 0.4477 | 0.4625 |
| Compressibilità isoterma (GPa ⁻¹) ($K_t \ge 25^{\circ}C$) | 0.4599 | 0.4736 |
| Densità massima (Kgm^{-3}) | 999.972 a T= $3.984^{\circ}C$ | 1105.3 a T=11.185 °C |
| Coefficiente di diffusione $(A^2ps^{-1} a 25^{\circ}C)$ | 0.2272 | 0.2109 |
| Punto di fusione (° C) | 0 | 3.82 |
| Energia di punto zero $(KJmol^{-1})$ | 55.44 | 40.54 |
| Volume molare (cm ³) $(T = 25^{\circ}C)$ | 18.0685 | 18.1331 |

Tabella 4.1: Alcune proprietà dell'acqua leggera e di quella pesante.

Normalmente isotopi dello stesso elemento hanno comportamenti simili fra loro. Secondo la meccanica statistica classica H_2O e D_2O dovrebbero avere la stessa equazione di stato e, di conseguenza, stesse proprietà termodinamiche e strutturali, in netta contraddizione con i dati sperimentali (vedi Tabella 4.1), mentre le proprietà dinamiche dovrebbero scalare secondo potenze della massa o del momento di inerzia. Nella Fig.4.1 è riportata l'equazione di stato per i due liquidi; come si vede c'è invece una netta differenza fra i massimi delle due curve cioè, nelle temperature alle quali si presenta il massimo di densità (TMD).



Figura 4.1: Curve delle densità in funzione della temperatura per H_2O (linea continua) e D_2O (puntini) alla pressione di 1 bar, derivate dalla Ref.[59].

Nei punti di massima densità dei due liquidi, la loro separazione in temperatura è $T = 7.1^{\circ}C$ e le densità hanno una differenza dello 0.05% circa, mentre al punto triplo la differenza in temperatura è di T= 4 °C mantenendo la medesima differenza percentuale nella densità; quindi, almeno in prima approssimazione, l'H₂O sembrerebbe semplicemente una versione più calda e più densa del D₂O [60]. Le differenze nelle proprietà dei due liquidi devono essere quindi riconducibili ad effetti quantistici, in particolare, confrontando la struttura dei due liquidi si può avere una idea del ruolo che hanno degli effetti quantistici sull'H₂O, soprattutto alle basse temperature dove le anomalie dell'acqua sono più pronunciate.

Nel seguito riportiamo una breve rassegna degli studi fatti su questo argomento [61, 62, 63, 64, 65, 66, 60, 67].

4.1.2 Gli effetti quantistici sulla struttura dell'acqua

Uno dei primi esperimenti volti allo studio con la radiazione elettromagnetica degli effetti quantistici nell'acqua, fu messo a punto da Root et al [60] con la costruzione di un diffrattrometro per raggi gamma (con energia E = 60 KeV) prodotti da una sorgente ²⁴¹Am. Per valutare l'entità degli effetti quantistici nel lavoro di Root sono state confrontate le funzione di correlazione radiale, g(r), dell'H₂O e del D₂O alla stessa temperatura.



Figura 4.2: Crocette: $g_c(r)$ a $T = 25^{\circ}C$ derivata dalla ref. [68]. Pallini e linea continua: $\Delta g(r) H_2 O - D_2 O$ sperimentali [60] e simulate [62]

In Fig.4.2 è riportato un confronto tra la funzione di correlazione dei centri di massa $g_c(r)$, derivata in un esperimento precedente condotto con i raggi X [68] (essenzialmente una $g_{O-O}(r)$), con le $\Delta g(r)$ H₂O –D₂O sperimetali (di Root) e con quelle simulate in un lavoro teorico di Kuharsky et al [62]. Quello che emerge da tale confronto è che gli effetti quantistici provocano un *softening* nella struttura che si manifesta (sia nella $\Delta g(r)$ sperimentale che in quella teorica) con un allargamento dei picchi nelle funzioni di correlazione e uno spostamento dei primi vicini verso distanze maggiori. Tale *softening* è accompagnato da un riarrangiamento strutturale evidente, però, solo nei dati sperimentali. La $\Delta g(r)$ sperimentale, infatti, esibisce un nodo in corrispondenza della posizione del secondo picco nella $g_c(r)$, indicativo di uno shift verso distanze maggiori dei secondi vicini andando dall'H₂O al D₂O (Fig.4.2). L'indebolimento dell'interazione inter-molecolare è dovuto alla delocalizzazione degli idrogeni e dei deuteri all'interno delle molecole, e lungo i legami idrogeno. Vista la differenza di massa tra l'idrogeno e il deuterio, tale indebolimento è molto più evidente nelle funzioni di distribuzione relative all'acqua leggera che appaiono infatti meno strutturate. Il comportamento non previsto era invece lo spostamento verso distanze minori del secondo picco nella g_{O-O} dell'H₂O rispetto a quello del D₂O che denota quindi come gli effetti quantistici non si manifestino solo come un semplice *softening* della struttura generale ma provocano un vero o proprio riarrangiamento della sruttura stessa.

Nello stesso lavoro Root et al., in vista della differenza tra le TMD dei due liquidi, hanno ricercato una qualche analogia tra effetti quantistici e gli effetti macroscopici sulla struttura dell'acqua, quali ad esempio uno shift negli stati termodinamici. Fu ipotizzato che l'H₂O fosse una versione più densa e più calda del D₂O, in formule:

$$S_{H_{2O}}(Q,\rho,T) = S_{D_{2O}}(Q,\rho,T) + \left(\frac{\partial S(Q)}{\partial T}\right)_{\rho} \Delta T + \left(\frac{\partial S(Q)}{\partial \rho}\right)_{T} \Delta \rho$$
(4.1)

dove $S(Q, \rho, T)$ è il fattore di stuttura statico. Questo presuppone che i due materiali abbiano esattamente le stesse interazioni e struttura semplicemente shiftata nello spazio termodinamico di pressione-temperatura; cioè, la parte classica più quella quanto-meccanica del potenziale sono esattamente le stesse se si tiene in considerazione uno shift adeguato in temperatura.

Un decennio più tardi rispetto a questi primi studi, Neuefeind e Poulsen dimostrarono che per piccoli campioni (di pochi mm^3) fotoni di En = 100 KeV subiscono poche interazioni con elementi leggeri ($z \leq 21$) in modo tale che effetti di assorbimento e scattering multiplo possono essere trascurati [69]. Fotoni in questo range di alta energia potevano essere ottenuti con le sorgenti di sincrotrone che hanno inoltre il vantaggio di un maggiore flusso di fotoni rispetto alle sorgenti tradizionali. L'uso di sorgenti di sincrotone, con tutti i vantaggi che ne derivano, portò a uno studio più accurato della differenza tra il fattore di struttura elettronico dell'acqua leggera e quello dell'acqua pesante che fu usato come test del numero oramai sempre più crescente di simulazioni fatte utilizzando diversi potenziali interatomici, tecniche ab initio e metodi basati sugli integrali di cammino di Feynman. Tra queste diamo una breve descrizione di due lavori teorici che hanno messo in luce diverse peculiarità degli effetti quantistici sulle proprietà strutturali dell'acqua, ognuna usando un approccio diverso:

1) Guillot e Guissani [64] hanno effettuato una simulazione di dinamica molecolare usando un potenziale a forza centrale (del tipo proposto da Rahman e Stillinger[6]) con una approssimazione di Feynmann-Hibbs[70] per tener conto degli effetti quantistici;

2) Chen et al. [65] hanno eseguito la prima simulazione ab initio path integral molecular dynamics (CPMD) di sostituzione isotopica H/D sulla struttura dell'acqua.

Il primo lavoro citato fornisce una fondamentale spiegazione dell'effetto quantistico: benchè l'acqua sia essenzialmente tetraedrica c'è una addizionale quinta molecola legata debolmente (a circa 3.2 Å); all'aumentare degli effetti quantistici le distanze medie del tetraedro aumentano, lasciando però invariata la posizione relativa della quinta molecola (interstiziale). Andando dal liquido classico all'H₂O 'quantistica', la $g_{OO}(r)$ mostra un aumento notevole del numero di molecole interstiziali, come appare evidente in Fig.4.3 dalla diminuzione della profondità della prima valle.



Figura 4.3: $Sx.: g_{OO}(r)$ per il liquido classico(punti), H_2O quantistica (linea continua), D_2O quantistico (punti-linea). Le linee corrispondenti indicano le distanze medie che separano una molecola d'acqua da ciascuno dei suoi primi cinque vicini. Dx.:Schema della struttura tetraedrica in presenza della quinta molecola interstiziale predetta da Guissani.

Nel lavoro di Chen et al. sono stati inclusi gli effetti di energia di punto zero (che indicheremo

con l'acronimo ZPE, zero point energy). Un confronto tra le funzioni di distribuzione radiale g_{O-H} e g_{O-D} (Fig.4.4) generate dalle simulazioni classiche e quantistiche rivelano che la distanza del legame idrogeno O-H...O nell'acqua quantistica è più piccola rispetto al liquido classico.



Figura 4.4: funzione di distribuzione radiale O-H (a), distribuzione dell'angolo intramolecolare H-O-H (b)e del coseno dell'angolo di legame $\theta_{O\dots H-O}$ (c) nell'H₂O (linea continua) e nel D_2O (circoli) a 300 K generati dalle simulazioni quantistiche, confrontate con le controparti classiche (puntini).

A prima vista, questo sembrerebbe essere in contrasto con la nozione che gli effetti quantistici riducono la forza e la direzionalità del legame idrogeno, provocando perciò un softening della struttura [62] [61]. Una analisi della distribuzione di carica molecolare, ha indicato che il momento di dipolo medio di una singola molecola d'acqua nel liquido classico è di 3.04D contro 3.18D per H₂O o D₂O quantistici. L'inclusione degli effetti quantistici nucleari (ZPE) provoca un allungano del legame intramolecolare O–H e quindi un incremento nella polarità della molecola[71]. Il contemporaneo incremento del momento di dipolo e degli effetti di polarizzazione, spiegano l'osservata riduzione nella lunghezza del legame idrogeno. Così, anche se i primi picchi nella g_{O-H} e g_{H-H} sono più larghi per l'acqua quantistica, in accordo con quanto ci si aspettava, è visibile un accorciamento del legame idrogeno. Nella g_{O-O} di Fig.4.5 inoltre il secondo picco appare shiftato verso r maggiori andando dall'H₂O verso il D₂O in accordo con quanto visto sperimentalmente nel lavoro di Root, e indicativo di un riarrangiamento strutturale.



Figura 4.5: Funzione di distribuzione radiale O-O nell' H_2O (linea continua) e nel D_2O (linea a tratti). Nell'inset è riportata la differenza fra le due curve.

Per quanto riguarda i lavori sperimentali sull'effetto isotopico quantistico, fra i più recenti troviamo quello di Hart et al.[72] del 2006 e quello di Soper e Benmore del 2008 [73]. Nel primo, utilizzando radiazione di sincrotrone, si sono misurate le differenze nei fattori di struttura elettronici tra i liquidi H_2O e D_2O alle temperature di 268 e 273 K con la diffrazione di raggi X di alta energia. Questi dati sono stati aggiunti a quelli precedentemente pubblicati, nel 2005, misurati in un range di temperature da 279 a 318 K (Fig.4.6).

Per quantificare la variazione in intensità dell'effetto isotopico quantistico struttutale H_2O - D_2O con la temperatura, Hart et al. hanno calcolato una quantità rappresentativa delle somme su Q del modulo della differenza dei fattori di struttura:

$$\sum_{Q=0.75}^{4.5} \sqrt{\Delta S(Q)^2} / N \tag{4.2}$$

dove N è il numero di punti nei dati $\Delta S(Q)$. Il limite inferiore della sommatoria è il primo punto misurato dei dati (Q=0.75Å⁻¹) e quello più alto (Q=4.5Å⁻¹) corrisponde al valore



Figura 4.6: Sx.: $\Delta S(Q)$ per $H_2O - D_2O$ da 6 a 45°C [74]. Dx.: $\Delta S(Q)$ per $H_2O - D_2O$ a 268 e 273 K [72].

di Q dove la differenza nei due fattori di struttura è essenzialmente zero. I cambiamenti percentuali massimi, alle temp di 6, 15, 23, 35 e $45^{\circ}C$ nei fattori di struttura sono del 3%, 2.6%, 1.8%, 1.4% e 1.6% rispettivamente.

In Fig.4.7 è riportata la trasformata di Fourier dei dati $\Delta S(Q)$ nello spazio reale: la $\Delta g(r)$, ovvero la differenza tra le funzioni di distribuzione radiale.



Figura 4.7: $\Delta g(r) \ per \ H_2 O \ -D_2 O \ da \ 268K \ a \ 318K \ [72].$

Come si vede il picco a circa 3.5 Å è sempre più pronunciato, andando verso temperature minori; questo è dovuto al fatto che, essendo l'H₂O un liquido 'più quantistico' rispetto al D₂O e quindi meno strutturato, permette un numero maggiore di molecole nella regione interstiziale tra la prima e la seconda shell, come precedentemente visto nei risultati delle simulazioni di Guillot 1998 dove, l'effetto di sostituzione H vs D per r \geq 2.5 Å è chiaramente dominato dalla distorsione dei legami idrogeno all'interno della rete intermolecolare.

Un altro studio presentato da Hart e Benmore è il test del modello dello shift termodinamico suggerito da Root. Come già abbiamo detto all'inizio Root et al. hanno proposto che la struttura dell'acqua possa essere rappresentata a partire da quella del D_2O , tenendo conto di uno shift in temperatura e densità, secondo la legge:

$$S_{H_{2O}}(Q,\rho,T) = S_{D_{2O}}(Q,\rho,T) + \left(\frac{\partial S(Q)}{\partial T}\right)_{\rho} \Delta T + \left(\frac{\partial S(Q)}{\partial \rho}\right)_{T} \Delta \rho$$
(4.3)

In pratica Hart e Benmore, a partire dai loro dati sperimentali, hanno effettuato la somma su Q[0.75; 4.5]:

$$\sum_{Q=0.75}^{4.5} |\partial S(\rho, T)| = \sum_{Q=0.75}^{4.5} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\rho} \Delta T + \sum_{Q=0.75}^{4.5} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_{T} \Delta \rho \tag{4.4}$$

Il primo termine nell'equazione precedente è quello che si chiama ITD (isochoric temperature derivative) e il secondo termine è l'IDD (isothermal density derivative). In Fig.4.8 è riportato il confronto tra $\Delta S(r)$ le ITD e le IDD, che tengono conto degli effetti strutturali isotopici previsti nel modello dello shift termodinamico di Root.



Figura 4.8: I quadrati bianchi sono i dati sperimentali, i (o) rappresentano la ITD, i triangoli la IDD e i quadrati neri la somma ITD+IDD

Si può vedere che per temperature dai 310 K in su, il modello di Root è una ragionevole descrizione dell'entità dell'effetto isotopico quantistico (all'interno della barra di errore). Per temperature al di sotto di 310 K tale descrizione fallisce essendo di molto in disaccordo con i dati sperimentali. In altre parole, la struttura dell'acqua può essere considerata come una versione più calda e più densa del D_2O al di sopra dei 310 K. Al di sotto di tale temperatura le differenze strutturali tra i due liquidi diventano molto più grandi di quello che suggeriscono i cambiamenti macroscopici, e questo è dovuto all'incrementarsi delle differenze quanto-meccaniche tra l'acqua leggera e quella pesante con il diminuire della temperatura. Nel secondo lavoro le strutture dell'acqua leggera e di quella pesante sono state studiate tramite la combinazione delle tecniche di diffrazione di raggi X, diffrazione di neutroni e simulazioni al computer. Nella Fig.4.9 sono mostrati i risultati ottenuti per le funzioni di correlazione O-O, O-H, e H–H.



Figura 4.9: Funzioni di distribuzione radiale per l'acqua pesante (linea continua) a per quella leggera (linea tratteggiata). Nell'inset è mostrato in maggior dettaglio il secondo picco della O-O.

Quello che emerge è che il generale *softening* della struttura andando dall'acqua pesante a quella leggera è accompagnato da un riarrangiamento strutturale già predetto nelle simulazioni di Chen discusse in precedenza. Il legame covalente O-H nell'acqua leggera risulta infatti più lungo, di circa il 3%, rispetto al quello dell'acqua pesante. Come conseguenza il legame idrogeno nell'H₂O risulta più corto rispetto a quello del D₂O . E' da notare inoltre che l'accorciamento del legame idrogeno nell'acqua leggera è maggiore dell'allungamento del relativo legame covalente O-H, quindi, ci deve essere anche una differenza geometrica locale tra i due liquidi e, quello che risulta dal calcolo del fattore q (introdotto precedentemente nella discussione delle anomalie dell'acqua, par.1.2.1) è che il D₂O risulta essere 'più tetraedrico' dell' H₂O. Questi risulati sono stati interpretati dagli autori in termine di una probabile anarmonicità nel potenziale visto dal protone rispetto a quello sentito dal deuterone tra i due ossigeni.

4.1.3 Gli effetti quantistici sulla dinamica dell'acqua

Per quanto riguarda gli effetti quantistici sulla dinamica dell'acqua, molti autori [75] [64] [66] hanno riportato un aumento di più del 50% nel coefficiente di autodiffusione, calcolato con simulazioni al computer, nell'acqua liquida a $25^{\circ}C$ quando viene introdotta la quantizzazione. Questo grande incremento del coefficiente di diffusione con la quantizzazione è conseguenza del softening della struttura locale che rende il liquido più fluido ed è spesso indicato come (o dovuto a) un 'effective tunneling'.

Kusalik e de la Pena [76] hanno studiato il rapporto tra il coefficiente di diffusione quantistico e quello classico e l'hanno confrontato con quello riportato nel lavoro di Guillot e Guissani [64]. I risultati, mostrati in Fig.4.10, sembrano essere in buon accordo nonostante nei due lavori si siano usati potenziali e metodi di simulazione diversi.

Questi risultati suggeriscono che, mentre il moto diffusivo nella dinamica classica è ostacolato dalla diminuzione di temperatura, la dinamica nel sistema quantistico sembra invece risentire meno della diminuzione della temperatura, che è bilanciata da un aumento degli effetti quantistici. In altre parole, mentre una molecola quantistica con una certa energia cinetica è in grado di sfuggire dalla gabbia formata dai primi vicini, la molecola classica con la stessa energia cinetica potrebbe rimanere effettivamente intrappolata in essa. Questa maggior mobilità del liquido quantistico rispetto a quello classico, è direttamente collegata alla possibilità che alcune molecole d'acqua occupino la zona interstiziale. Dal momento che le molecole interstiziali fanno da ponte tra la prima e la seconda shell, la loro presenza può essere considerata una conseguenza della continua formazione e continuo collasso della rete locale dei legami idrogeno e perciò direttamente collegata alla mobilità del liquido.

In Fig.4.11(A) sono riportate le SDF O-O Dell'H₂O classica e quantistica a $25^{\circ}C$ [77]. In breve le SDF rappresentano la probabilità che, posta una molecola nell'origine del sistema di



Figura 4.10: Rapporto tra il coefficiente di diffusione quantistica e quello classico in funzione della temperatura. I quadrati sono i risultati della simulazione di Kusalik [76], mentre i pallini quelli di Guissani [64].

riferimento giacente nel piano xy e con il dipolo orientato lungo l'asse z, un'altra molecola, qualunque sia la sua orientazione, si trovi nella posizione $\mathbf{r} = r(\theta_L, \varphi_L)$ (dove r è la distanza tra gli atomi di ossigeno).



Figura 4.11: A: Sovrapposizione delle SDF O-O di H₂O classica (rossa) e H₂O quantistica (blue semitrasparente) a 25°C. B: Sovrapposizione delle SDF O-O di D₂O classico (rossa) e D₂O quantistico a 25°C (verde).

Si può vedere come nella SDF dell' H_2O quantistica la zona interstiziale, non tetraedrica, si estende verso il basso e essenzialmente si collega con la regione dei legami idrogeno donori.

Questa regione di più alta densità di ossigeni nel sistema quantistico rispetto a quello classico è il diretto risultato dell'abbassamento della barriera effettiva, tra la zona di coordinazione dei legami idrogeno e quella interstiziale, dovuto all'incertezza orientazionale delle molecole d'acqua. Questo comportamento può essere identificato come un 'effective tunneling' ed è responsabile dell'aumento della dinamica dell'H₂O quantistica in confronto al liquido classico. Le molecole nel liquido quantistico esibiscono quindi una maggiore propensione nel creare e distruggere legami idrogeno, tale risultato conferma l'importanza della zona interstiziale nella struttura e nella dinamica dell'acqua. In Fig.4.11(B) è mostrata una sovrapposizione tra le SDF O-O del D₂O classico e quantistico a $25^{\circ}C$. Notiamo che le SDF classiche nelle due figure 1.28 A e B sono indentiche, come ci si aspettava. La penetrazione degli ossigeni nella regione classicamente proibita è molto meno pronunciato nel D₂O quantistico rispetto all'H₂O quantistica. Questo risultato è in accordo con la minore incertezza orientazionale del D₂O rispetto all'H₂O.

4.1.4 Risultati

Dal momento che la tecnica DINS e' particolarmente adatta a studiare effetti quantistici e in particolare la presenza di un eventuale tunneling o delocalizzazione del protone lungo il legame idrogeno, abbiamo fatto un esperimento volto a confrontare le n(p) e le energie cinetiche medie del D₂O in due stati termodinamici, corrispondenti, previo shift di 7 gradi in temperatura a uno stato stabile e a uno metastabile sottoraffreddato dell'H₂O. In particolare e' stato analizzato un campione di acqua pesante alle due temperature di 292.15 e 296.15K. Sono state scelte queste temperature per confrontare i risultati con quelli relativi all'acqua leggera a 269 e 285K delle Ref. [13], [27]. In figura 4.12 è riportata la J(y) per il deuterone a T=292.15K con relativo fit e residuo. I dati sono rumorosi, nonostante il lungo tempo di acquisizione di 42 ore, a causa della piccola sezione d'urto di scattering del deuterone (3.4 barn, contro i 20.5 dell'idrogeno). Questo vuol dire che possiamo essere confidenti sui risultati riguardanti $\langle E_k \rangle$ mentre saremo meno sensibili riguardo ai dettagli della n(p) rispetto ai dati dell'H₂O.



Figura 4.12: J(y) sperimentale (linea continua rossa) e teorica (linea continua nera) a 292.15K mentre la linea blu indica il residuo.

I parametri di fit, le energie cinetiche medie, le deviazioni standard per le due temperature e

| | T(K) | $\sigma (A^{-1})$ | $\langle E_k \rangle \ (\mathrm{meV})$ | c_2 |
|------------------|--------|-------------------|----------------------------------------|-------------------|
| D_2O | 292.15 | 5.83 ± 0.15 | 106.0 ± 5.3 | 0.034 ± 0.061 |
| D ₂ O | 276.15 | 6.32 ± 0.11 | 125 ± 4.4 | 0.175 ± 0.043 |
| H_2O [27] | 285.15 | 5.07 ± 0.02 | 160 ± 1 | 0.17 ± 0.01 |
| H_2O [13] | 269.15 | 5.66 ± 0.03 | 199 ± 2 | 0.378 ± 0.011 |

Notiamo innanzitutto che il coefficiente di non gaussianità, c_2 , nel D₂O è sempre più basso che nell' H₂O alla temperatura corrisondente. Il confronto tra le $\langle E_k \rangle$ del deuterone e del protone in funzione della temperatura è riportato nella Fig.4.13. Le due linee tratteggiate rappresentano i livelli di energia cinetica di punto zero del protone (ZPKE) nell'H₂O [78] e del deuterone nel D₂O.¹

Nella fase stabile, a 292.15K l'energia del deuterone è confrontabile, all'interno dell'errore, con la ZPKE; corrispondentemente, come ci si aspettava visto la maggior 'classicità' del D₂O rispetto all'H₂O, la distribuzione degli impulsi (Fig.4.15) è consistente con una distribuzione gaussiana calcolata con la stessa σ ma con c_2 posto uguale a zero. E' da notare inoltre che il massimo della n(p) del D₂O è spostato verso p maggiori rispetto al caso dell'H₂O, in accordo con i risultati di Soper e Benmore dove, come abbiamo visto nel par.2.11, è riportato un aumento del 3% del legame covalente O-H rispetto a quello O-D. Questo comportamento è del tutto analogo a quello che succede confrontando le n(p) dell'H₂O a temperatura ambiente e del ghiaccio Ih [80](Fig.4.14): il protone si muove in un potenziale essenzialmente armonico nel ghiaccio, così come nel D₂O nella sua fase stabile, mentre un certo grado di anarmonicità è presente nell'acqua leggera a temperatura ambiente. D'altronde questo spiega il redshift nelle frequenze dei modi di stretching intra-molecolari sia quando si passa dalla fase liquida dell'H₂O a quella solida[103], sia quando si effettua la sostituzione isotopica D \rightarrow H nell'acqua liquida[82].

Nel regime metastabile invece la $\langle E_k \rangle$ del deuterone mostra un eccesso, in maniera analoga a quello che succede nell' H₂O, rispetto alla ZPKE. Tale effetto risulta minore rispetto al caso dell'H₂O e il rapporto tra le $\langle E_k \rangle$ nei due liquidi è confrontabile con $\sqrt{2}$, che è pari alla radice del rapporto tra le masse del deuterio e dell'idrogeno e quindi al rapporto tra le frequenze di stretching OH di H₂O e D₂O. In particolare abbiamo: (1.51 ± 0.14) a T =

¹L'energia di punto zero ZPKE del deuterone nel D₂O è stata posta uguale alla $\sqrt{2}$ di quella del protone nell'H₂O, che è pari alla radice del rapporto tra le masse del deuterio e dell'idrogeno e quindi al rapporto tra le frequenze di stretching del legame covalente di H₂O e D₂O



Figura 4.13: $L'\langle E_k \rangle$ dei protoni (cerchi neri), dalla Ref.[27],[13], e dei deuteroni (triangoli rossi) di questo lavoro, in funzione della differenza dalla temperatura di massima densità dell'H₂O, $T - T_{md}$. Le frecce uniscono le coppie di dati alla stessa temperatura. Le linee tratteggiate nera e rossa indicano rispettivamente il livello di ZPKE del protone nell'H₂O e del deuterone nel D₂O. La linea continua nera che unisce le $\langle E_k \rangle$ del protone è una guida per gli occhi.



Figura 4.14: Confronto tra le n(p) dell'acqua a temperatura ambiente e quella del ghiaccio In a $T=-4^{\circ}C$ [102]

292.15K e (1.59 ± 0.11) a T = 292.15K. Come abbiamo visto nell'introduzione, l'eccesso di energia nell'H₂O a T = 268K è accompagnato nella funzione di distribuzione radiale $4\pi p^2 n(p)$ dalla comparsa di una spalla intorno ai 17\AA^{-1} . Tale caratteristica è considerata l'evidenza di un tunneling o di una delocalizzazione del protone tra due siti equivalenti. Nel caso del D₂O (Fig.4.16) non c'è la comparsa di un massimo secondario a nessuna delle due temperature analizzate, anche se nella fase metastabile la distribuzione è più stretta rispetto a quella della fase stabile in prossimità del picco, e ha una coda più alta a grandi p. Ciò comporta una maggiore anarmonicità del potenziale sentito dal deuterone e un aumento dell'energia cinetica media rispetto alla fase stabile. L'accorciamento della distanza ossigeno-ossigeno che si ha passando dal D₂O all'H₂O [73], nell'ipotesi di una correlazione tra $\langle E_k \rangle$ e distanza O-O, spiegherebbe perchè il D₂O mostra sì un eccesso di $\langle E_k \rangle$ rispetto alla ZPKE ma meno pronunciato di quello dell'H₂O. I nostri dati sono inoltre in accordo con il suggerimento di Soper e Benmore [73] circa la maggiore anarmonicità del potenziale sentito dal potenziale sentito dal protone, rispetto a quello sentito dal deuterone. I risultati di questo esperimento sono stati oggetto di due pubblicazioni [83, 84]

Per uno studio più accurato e per confermare tale ipotesi è in programma un nuovo esperimento, nel Dicembre 2011. In questo esperimento è previsto lo studio delle due temperature già analizzate utilizzando però una cella più spessa, in grado di contenere quindi una maggiore quantità di campione, al fine di ottenere un statistica migliore. Si andrà ad indagare inoltre, la regione intorno al massimo di densità del D₂O, T=284K, per verificare se, anche



Figura 4.15: La linea blue è la distribuzione radiale degli impulsi del D_2O a 292.15K corrispondente a $\sigma = 5.83 \text{\AA}^{-1}$ e $c_2 = 0.034$. La linea rossa è la distribuzione radiale degli impulsi del D_2O con la stessa σ ma puramente gaussiana ($c_2 = 0$). La linea nera è la n(p) dell'H₂O a 285.15k del lavoro in Ref.[27]

per la fase stabile dell'acqua pesante, si può ipotizzare una correlazione tra $\langle E_k \rangle$ e densità, così come è stato fatto per l'acqua leggera (vedi capitolo introduttivo, pag.27).



Figura 4.16: In alto è riportata la distribuzione n(p) per i deuteroni a T = 292.15K (linea blu) e a T = 276.15K. In basso è mostrato il confronto tra le n(p) dei deuteroni a 276.15K (linea rossa) e dei protoni a 269.15 (linea nera), applicando cioè lo shift di temperatura di 7K.

4.2 H_2O a T=268 K in funzione della pressione

4.2.1 Effetto della pressione sulla struttura dell'acqua nel regime di sottoraffreddamento

Poiché le anomalie dell'acqua, come visto nel capitolo introduttivo, sono più pronunciate al di sotto della temperatura di fusione, $T_f = 273.16$ K (0 °C), in questo regime sono stati fatti moltissimi esperimenti. A questo riguardo, in un lavoro del 1999 di A.Soper e M.A. Ricci[85], è stata studiata la struttura dell'acqua in una delle regioni più interessanti per quanto riguarda le sue anomalie, quella vicino al punto triplo ghiaccio I/ghiaccio III ((T = 251 K, P = 209 MPa) cioè, in prossimità della temperatura più bassa alla quale l'acqua è ancora nella sua fase stabile (Fig.4.17).



Figura 4.17: Sezione del diagramma di fase dell'acqua vicino al punto triplo ghiaccio I/ghiaccio III

In particolare sono stati studiati, tramite un esperimento di diffrazione di neutroni, i cambiamenti indotti dalla pressione (per tre diverse pressioni 26, 209 e 400MPa) su un campione di H₂O mantenendolo a una temperatura costante di 268K. Nella figura 4.18 è mostrato un confronto tra le funzioni di distribuzioni radiale O-O, ottenute a 268K per le tre pressioni studiate, e quella relativa a T=268K e pressione ambiente del lavoro nella Ref[9].

Ricordiamo che, mentre i dati a T=268K e P=0.1MPa sono relativi ad una fase metastabile per l'H₂O, quelli relativi a pressioni più alte si riferiscono ad una fase stabile dell'acqua (Fig.4.17). L'effetto del sottoraffreddamento a pressione ambiente (siamo quindi nella fase metastabile) è quello di una sensibile diminuzione della distanza O-O, dai 2.81Å a temperatura ambiente ai 2.70Å in questa fase, e di una maggiore strutturazione favorita dal rallen-



Figura 4.18: Confronto tra le funzioni di distribuzione radiale O-O a temperatura costante 268K e per le quattro pressioni 0.1, 26, 209 e 400MPa

tamento della dinamica molecolare[9](Fig.4.19), come già discusso nel capitolo introduttivo, pag.15.



Figura 4.19: Confronto tra le funzioni di distribuzione radiale O-O a temperatura 268K (linea celeste) e a T=298K (linea nera) entrambe a pressione ambiente

Nella fase stabile cioè, alla stessa temperatura ma applicando una pressione via via crescente, il primo picco nella $g_{OO}(r)$ mantiene la stessa posizione, di ≈ 2.76 Å, per tutte le pressioni studiate. Nella seconda shell di coordinazione invece, l'effetto della pressione è drammatico e appare evidente dallo spostamento del secondo picco della $g_{OO}(r)$ verso distanze minori, fino a diventare una sorta di spalla del primo. Questo comportamento suggerisce una diminuzione della coordinazione tetraedrica (Fig.4.18), che puo' esser dovuta a una forte distorsione della rete di legami H, o alla presenza di molecole interstiziali, o alla compenetrazione di due reti di legami H: infatti le molecole che risiedono nella prima shell di vicini della molecola nell'origine non possono formare legami idrogeno con quelle della seconda shell, pur essendo il numero medio di legami idrogeno per molecola sostanzialmente invariato rispetto a condizioni normali.

Ricordiamo inoltre che questo è il range di temperature e pressioni dove l'anomalia nel coefficiente di diffusione dell'acqua è più pronunciata. Come già discusso nel cap.1 par.1, il coefficiente di diffusione per temperature inferiori ai $\approx 10^{\circ}$ C e in maniera più pronunciata nel regime di sottoraffreddamento, cresce con l'aumentare della pressione raggiungendo un massimo intorno ai 150MPa.

Gli interessanti risultati sperimentali, brevemente discussi fin qui, circa la struttura e la dinamica dell' H_2O sotto pressione, ci hanno spinti a condurre un esperimento DINS per analizzare la dinamica del protone in questo regime di temperature e pressioni.

4.2.2 Risultati

E' stato analizzato un campione di acqua di bulk a temperatura costante T = 268 K, alle tre pressioni di 26, 53 e 400 MPa, corrispondenti ad una densità nel range 1.014 - 1.143 g/cm³. Per ottenere pressioni così elevate, è stato necessario utilizzare una cella porta-campione di TiZr molto spessa con un limitato volume interno disponibile per il campione. Al fine di ottenere una buona statistica è stato quindi necessario un lungo tempo di acquisizione (circa 50 ore per ogni pressione) che, in concomitanza con il limitato tempo macchina a nostra disposizione, ha limitato il numero di punti termodinamici investigato; per tale ragione è in programma, per dicembre 2011, la continuazione di questo esperimento in cui si andrà ad indagare la regione di 120-200 MPa, importante non solo per un confronto completo con i dati di Soper e Ricci, ma anche perchè è la regione dove compare il massimo nel coefficiente di diffusione a questa temperatura (vedi capitolo introduttivo par.1.2)

Nella Fig.4.20 sono mostrate le funzioni di distribuzione radiale dei momenti dei protoni dell'acqua di bulk $(4\pi p^2 n(p)[\text{\AA}])$, ottenute per tutte e tre le pressioni studiate.

L'effetto della pressione è quello di allargare il picco della n(p) ma, non c'è la comparsa di nessun picco secondario, al contrario di quello che succede nel regime di sottoraffreddamento dove compare un massimo secondario a $p=17 \text{\AA}^{-1}$ [13]. Questo sta ad indicare un cambiamento del potenziale sentito dai protoni dovuto ala distorsione dei legami a idrogeno, indotta dalla pressione, che abbiamo visto nel lavoro di Soper e Ricci. E' interessante notare inoltre, che le ampiezze delle code ad alti p non sono correlate con la pressione applicata, ovvero la coda della n(p) a 53 MPa è più alta rispetto a quella misurata a 400 MPa (vedi inserto in Fig.4.20). Questo è in disaccordo con i risultati di un recente studio di simulazione sul ghiaccio sotto pressione, in cui è stato dimostrato che l'ampiezza della coda ad alti p dovrebbe aumentare con il diminuire del volume molare quindi, con una pressione crescente [86].

Per quanto riguarda l'energia cinetica media dei protoni, i valori trovati per le tre pressioni studiate sono riportati nella tabella 4.2, insieme a quelli relativi alla fase metastabile (T=268K, P=0.1MPa) e alla fase stabile a condizioni ambiente (T=298K, P=0.1MPa).

| | T(K) | $\langle E_k \rangle \; (\mathrm{meV})$ | $ ho({ m Kg/m^3})$ | P(MPa) | c_2 |
|----------------------|------|-----------------------------------------|--------------------|--------|-------------------|
| Sottoraffreddata[13] | 269 | 199 ± 2 | 999.41 | 0.1 | 0.378 ± 0.011 |
| Stabile[28] | 300 | 143 ± 3 | 999.51 | 0.1 | 0.026 ± 0.030 |
| Stabile[84] | 268 | 158 ± 1 | 1009.90 | 26 | 0.124 ± 0.012 |
| Stabile[84] | 268 | 174 ± 1 | 1010 | 53 | 0.128 ± 0.012 |
| Stabile[84] | 268 | 167 ± 1 | 11143 | 400 | 0.100 ± 0.011 |

Tabella 4.2:



Figura 4.20: Funzioni di distribuzione radiale dei momenti dei protoni dell'acqua di bulk $(4\pi p^2 n(p)[\text{\AA}])$, in un range di pressione 0.1- 400MPa. Si noti l'assenza del picco ad alti p non appena si aumenta la pressione. L'inserto mostra la regione ad alti momenti della distribuzione che evidenzia l'assenza di correlazione tra la pressione applicata e l'ampiezza delle code per i dati a T=268K e P=26,53, 400MPa.

L'energia cinetica misurata per questi tre stati termodinamici e' maggiore di quella dell'acqua in condizioni ambientali e minore di quella dell'acqua nello stato metastabile. Questa osservazione sembrerebbe correlarsi correttamente con la distanza O-O (vedi discussione ai paragrafi precedenti). D'altra parte non si spiega perche' l'energia cinetica cambi lungo questa isoterma, pur rimanendo la distanza O-O costante[85]. Con questo non possiamo dire che la correlazione tra le due grandezze non sia vera, infatti, come abbiamo visto nel precedente paragrafo, c'è una sostanziale differenza tra l'acqua nel regime metastabile e in quello stabile: la prima mostra una maggiore strutturazione delle prime due shell di coordinazione, mentre nella seconda c'è una perdita della coordinazione tetraedrica con l'aumentare della pressione applicata (Fig.4.18). Non possiamo, quindi, mettere in correlazione l'energia cinetica media esclusivamente con la distanza O-O ma, dobbiamo forse tenere conto anche della struttura della seconda shell di coordinazione.



Figura 4.21: Energia cinetica media dei protoni misurata su un campione di H_2O a 268K in funzione della distanza O-O: 0.1MPa [13], 26, 53, 400MPa [84] (quadrati neri); il quadrato celeste indica la $\langle E_k \rangle$ a condizioni ambiente.

Riportando i valori dell' $\langle E_k \rangle$ in funzione della pressione applicata (Fig.4.22) notiamo che, applicando una leggera compressione (P=26MPa), l'energia cinetica media diminuisce drastica-

mente rispetto a quella relativa a pressione ambiente, aumenta poi di $\approx 6 \text{meV}$ con una ulteriore compressione (P=53MPa), e poi diminuisce di nuovo a pressioni elevate (P=400MPa).



Figura 4.22: Energia cinetica media dei protoni misurata su un campione di H_2O a 268K in funzione della pressione: 1 bar [13] (quadrato), 260, 530, 4000bar (triangoli) [84]. Nell' inserto è riportato il coefficiente di auto-diffusione dell'acqua alla stessa temperatura in funzione della pressione [87]. La linea tratteggiata nel pannello principale è solo una guida per gli occhi.

Questo andamento ci ricorda quello del coefficiente di auto-diffusione dell'acqua a T=268Kin funzione della pressione, introdotto nel capitolo introduttivo (inserto in Fig.4.22). La similitudine tra i due andamenti, ancora più evidente se si riportano i dati su scala logaritmica (Fig.4.23), ci porta ad ipotizzare una correlazione tra le due grandezze. Questi risultati sono stati da poco accettati per una pubblicazione [84].

Come già accennato, per uno studio più accurato e per confermare tale ipotesi è in programma un nuovo esperimento, in Ottobre 2011, in cui si andrà ad indagare proprio la regione 120-200 MPa dove il coefficiente di diffusione mostra un massimo. Se la correlazione tra l'andamento anomalo del coefficiente di diffusione e quello dell'energia cinetica media fosse confermato, potremmo concludere che le anomalie quantistiche dell'energia cinetica nelle fasi stabili sono intimamente correlate con le anomalie termodinamiche (densita' e coefficiente di diffusione) dell'acqua.



Figura 4.23: Energia cinetica media del protone in funzione della pressione a T = 268 K (asse a sinistra, cerchi neri). L'asse di destra mostra la dipendenza dalla pressione del coefficiente di auto-diffusione dell'acqua a T = 268 K (asse di destra, triangoli bianchi). La linea continua è una guida per gli occhi.

4.3 Fasi amorfe di ghiaccio: LDA e VHDA

4.3.1 Gli stati metastabili dell'acqua

In particolari condizioni (purezza del campione, assenza di perturbazioni meccaniche, pulizia della superficie del contenitore) il range di liquidità dell'acqua, a pressione atmosferica, può essere esteso dall'ordinario 273K < T < 373K (0° < T < 100°) a 231K < T < 553K (-42° < T < 280°) [88]. Al di sopra di 373K l'acqua è definita *acqua sovrariscaldata* e al di sotto di 273K *acqua sottoraffreddata*. Uno schema delle varie regioni di stabilità e metastabilità (a pressione atmosferica) è riportato in Fig.4.24.



Figura 4.24: Schema delle varie regioni di stabilità e metastabilità del'acqua.

Dal punto di vista sperimentale è possibile abbassare la temperatura di cristallizzazione diminuendo la concentrazione delle impurezze, possibili centri di nucleazione della fase solida. Si può ottenere questo risultato suddividendo il campione in piccole gocce delle dimensioni di 1-10 μm , tali che in media esse contengano meno di un'impurezza ciascuna. Il limite di questa tecnica viene raggiunto quando la velocità di cristallizzazione intrinseca diventa così alta da rendere non osservabile la vita media delle gocce [89]. Ad esempio la vita media di una particella di 5 μm , nelle condizioni in cui il rate di nucleazione raggiunge 10^{15} cm⁻³s⁻¹m, è di 10^{-5} s. Questa condizione definisce un limite sperimentale, dipendente dalla pressione, noto come temperatura di nucleazione omogenea. A causa dell'enorme aumento nel rate di nucleazione e la conseguente diminuzione dei tempi di vita delle gocce, al di sotto di 231 K si ha la formazione di ghiaccio cristallino, in una delle tante forme polimorfe, a seconda della pressione e temperatura. Se però l'acqua liquida è portata velocemente a temperature molto basse (poche decine di gradi K) è possibile oltrepassare la zona di nucleazione omogenea arrivando in una situazione in cui il sistema sperimenta un arresto strutturale. Ciò avviene alla temperatura di transizione vetrosa e la fase che ne risulta è una fase solida ma che manca di un ordine a lungo range, caratteristica tipica dei vetri. L'hyperquenching, ovvero il raffreddamento estremamente veloce con un rate di $\approx 10^7 \text{K/s}$ [90], porta alla formazione di solidi amorfi: i vetri d'acqua. La temperatura di transizione vetrosa, è a tutt'oggi una questione dibattuta, sebbene il valore generalmente accettato sia T=136K (a pressione atmosferica) [92]. Processi di raffreddamento diversi portano a fasi vetrose diverse. Questa proprietà è stata definita *poliamorfismo:* l'acqua possiede dunque diverse fasi vetrose e la transizione tra uno stato amorfo e l'altro è legata a cambiamenti nelle proprietà fisiche fondamentali, come ad esempio la densità. Per questo è stata ipotizzata l'esistenza di una transizione del primo ordine tra le varie fasi vetrose [93]. Le forme di solido amorfo più conosciute sono: ghiaccio amorfo ad alta densità (HDA, high density amorphous) e il ghiaccio amorfo a bassa densità (LDA low density amorphous), separate nel piano P,T da una linea di coesistenza. Nel 2001 è stato identificato anche il ghiaccio amorfo a densità molto alta (VHDA very high density amorphous) [94].

A pressione atmosferica, l'amorfo HDA, a T=120K transisce a LDA, punto di partenza per l'ipotesi di una transizione di fase. Il LDA a T=136 K transisce in uno stato liquido detto ultraviscoso, che a 156 K cristallizza [90]. La regione termodinamica compresa tra la linea di nucleazione omogenea e 156 K non è accessibile al liquido e pertanto è detta 'terra di nessuno'.

Il poliamorfismo è uno dei concetti chiave per la comprensione delle anomalie dell'acqua [88, 95, 96, 97]. In uno dei modelli interpretativi delle proprietà dell'acqua, lo 'scenario del secondo punto critico' proposto da Poole et al.[91], si collega infatti l'esistenza di questi stati amorfi con le anomalie dell'acqua nel regime di sottoraffreddamento.

L'estrapolazione dei dati sperimentali indica una divergenza delle funzioni risposta a una temperatuta $T_s=228$ K detta temperatura singolare [98]. Il divergere delle funzioni risposta,



Figura 4.25: Diagramma di fase nel piano (P,T) che mostra le varie regioni di pressione e temperatura nei quali si trovano i diversi stati metastabili dell'acqua al di sotto del punto di congelamento. Sono mostrati anche le fasi amorfe HDA e LDA e le corrispondenti fasi liquide ipotizzate HDL e LDL.
sembrerebbe quindi il sintomo della presenza di un nuovo punto critico, oltre a quello situato nel punto estremale della curva di coesistenza liquido-vapore. Nel modello del 'secondo punto critico', la T_s è vista come una temperatura oltre la quale scompare la distinzione tra due tipi di liquido: un liquido a bassa densità (LDL) e un liquido ad alta densità (HDL), collegati rispettivamente ai due solidi amorfi LDA e HDA (Fig.4.25).

4.3.2 Stato dell'arte

In un lavoro di D. T. Bowron et al. del 2006 [99] sono state analizzate le strutture di tutte e cinque le forme di ghiaccio amorfo: ASW (amorphous solid water), HGW (hyperquenched glassy water), LDA, HDA e VHDA. Una prima analisi delle $g_{OO}(\mathbf{r})$ e dei numeri di coordinazione N_{OO}^2 (Fig.4.26) mostra che ASW e HGW hanno una perfetta coordinazione tetraedrica a corto raggio, con ogni molecola circondata in media da altre quattro molecole in un range dai 2.5 ai 3.3 Å, del tutto equivalente a quella dell'amorfo LDA. Integrando la $g_{OH}(\mathbf{r})$ in un range 1.4 - 2.4 Å si trova un valore pari a due, $N_{OH} = 2$, indicativo di due legami idrogeno per ogni atomo di ossigeno, consistente con una coordinazione tetraedrica.

Le strutture di VHDA e HDA, come si evince da una analisi delle funzioni di distibuzione radiale e dai numeri di coordinazione, sono più complicate: $g_{OH}(\mathbf{r}) \in N_{OH}$ ci dicono che ogni ossigeno è ancora legato a due atomi di idrogeno nel range 1.4 - 2.4 Å. La $g_{OO}(\mathbf{r})$, nel range 2.5 - 3.1Å, è consistente con una coordinazione tetraedrica, ma N_{OO} cresce, in HDA a \approx 5 e in VHDA fino a \approx 6, ad indicare la presenza di altre molecole (molecole interstiziali) non legate a idrogeno con la molecola centrale. Queste evidenze confermano il modello di molecola interstiziale non legata a idrogeno presentato nei lavori delle referenze [100][101].

Il fatto che VHDA abbia una densità più elevata e una maggiore distanza O-O rispetto alle altre forme di ghiaccio (vedi Tab.4.3), può sembrare paradossale in un primo momento. La chiave per comprendere questo paradosso è proprio la presenza di molecole di acqua interstiziali, assenti nelle forme a bassa densità, che si fanno spazio all'interno del pentamero di Walrafen³. In Tabella 4.3 sono riassunte le principali differenze strutturali tra le varie forme di ghiaccio.

Per quanto riguarda gli studi DINS sull'H₂O nella fase solida, riportiamo brevemente i risultati di un esperimetno di Reiter et.al., [102] in cui si è studiata l' $\langle E_k \rangle$ e la distibuzione degli impulsi dei protoni in un campione di ghiaccio esagonale alla temperatura di 269 K.

²il numero di coordinazione è l'integrale della funzione di correlazione radiale a coppie all'interno di un dato range, $N = 4\pi \int_0^R r^2 g(r) dr$; fornisce il numero medio di atomi intorno ad un atomo arbitrario posto nell'origine.

³Il 'Walrafen pentamer' è definito da quattro molecole disposte ai vertici di un tetraedro, legate a idrogeno a una molecola centrale e, separate da questa di ≈ 2.8 Å, corrispondente al primo picco nella $g_{OO}(\mathbf{r})$.



Figura 4.26: Funzioni di distribuzione radiale per le cinque forme amorfe di ghiaccio [99], rispettivamente HGW, ASW, LDA, HDA e VHDA. Le curve sono state traslate verticalmente per chiarezza.

| | densità (g/cm^3) | distanza O-O (Å) | N _{OO} | N _{OH} |
|------|--------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Ih | $0{,}917\pm0.02$ | 2.77 | 3.7 | 2 |
| LDA | 0.94 ± 0.02 | 2.76 | 3.9 | 2 |
| HDA | 1.17 ± 0.02 | 2.82 | 4.8 | 2 |
| VHDA | 1.25 ± 0.01 | 2.85 | 5.8 | 2 |

Tabella 4.3:

Il risulato per l' $\langle E_k \rangle$ dei protoni è di (130 ±3) meV, valore al di sotto del valore atteso per l'energia di punto zero E=147 meV [78]. La distribuzione degli impulsi è riportata in Fig.4.27 insieme a quella relativa all'H₂O liquida a T=23°C. Le differenze tra le due curve sono apprezzabili ad alti p dove, la distribuzione relativa al ghiaccio mostra una coda più stretta ad indicare un diverso potenziale sentito dal protone, lungo il legame idrogeno, nei due diversi sistemi. Gli autori spiegano queste differenze in termini di forza del legame covalente O-H che aumenta andando dalla fase liquida alla fase solida, come confermato dal redshift nelle frequenze dei modi di stretching intra-molecolari che si osserva nel passaggio dalla prima alla seconda fase [103]. Questi risultati sono stati confermati da studi teorici di dinamica molecolare basati sul metodo Car-Parrinello [104].



Figura 4.27: Confronto tra le n(p) dell'acqua a temperatura ambiente e quella del ghiaccio In a $T=-4^{\circ}C$ [102]

Vista l'importanza dello studio sul polimorfismo dell'acqua, abbiamo eseguito un esperimento DINS su campioni di ghiaccio Ih, LDA e VHDA a T = 80K. Data la sostanziale differenza nelle distanze O-O di VHDA e LDA, lo studio DINS delle due forme amorfe è importante per verificare l'ipotesi di una correlazione tra $\langle E_k \rangle$ e distanza media O-O, nonché la correlazione osservata nella fase stabile dell'acqua tra $\langle E_k \rangle$ e la densità [27]. Il campione di ghiaccio Ih, d'altra parte, è importante sia per un confronto con le due fasi amorfe, sia per confrontarne i risultati con quelli del lavoro di Reiter appena citato.

4.3.3 Risultati

Sono stati analizzati tre campioni: Ih, LDA e VHDA alla temperatura di 80 K e pressione ambiente. I campioni sono stati preparati a Innsbruck (Austria) dal gruppo del professor Thomas Loerting; per la descrizione della procedura di preparazione rimandaimo alla Ref.[105]. Per evitare la transizione tra LDA e VHDA che avviene a 124 K a pressione ambiente, la temperatura del campione è stata mantenuta al di sotto dei 77 K per tutto il ciclo di acquisizione dati, collegando il campione ad un criostato di elio.

Nella Fig.4.28 sono mostrate le funzioni di distribuzione radiale $(4\pi p^2 n(p)[\text{Å}])$ ottenute per Ih, LDA, VHDA e un confronto con quella dell'acqua di bulk a T=300K [28].



Figura 4.28: Confronto tra le funzioni di distribuzione radiale per i tre campioni studiati con quella dell'acqua a T=300 K [28]

Le n(p) relative alle fasi solide sono sotanzialmente diverse da quella della fase liquida, per quanto riguarda la posizione del picco e la simmetria della funzione, come ci si aspettava vista la differenza nelle strutture dei diversi campioni. Questo risultato conferma inoltre la sensibilità della tecnica DINS allo stato del campione, sebbene attraverso una misura locale a cortissimo raggio. Andando dal ghiaccio esagonale al VHDA la distribuzione radiale dei momenti del protone diventa più stretta in accordo con una maggiore localizzazione della funzione d'onda nel passaggio da solido amorfo a solido cristallino. Analizzando le code, in considerazione dei risultati del lavoro di Reiter at.al., ci si aspetterebbe un andamento monotono in funzione della frequenza dell' O-H stretching. Il picco principale dello spettro Raman nella regione dell'OH stretching si trova nella regione tra 3400 e 3200 cm⁻¹ nel liquido, mentre risulta spostato a frequenze più basse nei tre solidi, secondo la sequenza: VHDA, LDA, Ih [94, 106, 107] (FIG.4.29)



Figura 4.29: Spettri Raman relativi alla regione dell'OH stretching per VHDA e LDA [94], ghiaccio Ih [106] e H_2O a condizioni ambiente [107].

Come evidente in Fig.4.30, i nostri risultati non confermano questa ipotesi. Le code relative alle due fasi amorfe sono pressoché identiche tra loro ma differenti dalla fase cristallina, in accordo, solo in questo caso, con il redshift che si registra nel passaggio da una fase amorfa ad una cristallina. Nel caso dell'H₂O e del ghiaccio Ih si ha un andamento opposto a quello visto da Reiter et.al.[102]. D'altronde anche nell'energia cinetica media si registra un valore molto diverso: l' $\langle E_k \rangle$ =148.04 meV nel nostro caso (vedi Tab.4.4), contro i 130 meV riportati da Reiter. Bisogna sottolineare inoltre che l' $\langle E_k \rangle$ dei protoni nel campione di ghiaccio Ih, ottenuta nel presente esperimento, è confrontabile con il valore atteso di 147 meV (ZPKE).

La differenza con il valore misurato da Reiter et al. [102] può essere attribuita alla maggiore affidabilità dei nuovi rivelatori di VESUVIO e ai progressi fatti nell'analisi dati. Del resto un valore sperimentale di $\langle E_k \rangle$ minore del valore teorico è probabilmente sintomo della presenza di errori sistematici.

Nella fase amorfa a bassa densità (LDA) si ha un aumento di $\langle E_k \rangle$, rispetto a quella del ghiaccio esagonale, di ≈ 4 meV, maggiore dell'incertezza sperimentale associata alle due misure; visto che la distanza O-O per le due fasi rimane pressoché invariata, questo aumento non è



Figura 4.30: Code delle distribuzioni radiali degli impulsi in scala semilogaritmica per i campioni studiati e un confronto con quella relativa all' H_2O a T=300 K.

| | T(K) | $\langle E_k \rangle \; (\mathrm{meV})$ | c_2 |
|---------|------|-----------------------------------------|-----------|
| Ih[102] | 269 | 130 ± 2 | non disp. |
| Ih | 80 | 148.04 ± 0.2 | 0.18 |
| LDA | 80 | 152.04 ± 0.5 | 0.26 |
| VHDA | 80 | 148.62 ± 0.4 | 0.27 |

Tabella 4.4:

spiegabile in termini di correlazione tra $\langle E_k \rangle$ e distanza media tra gli ossigeni di due molecole prime vicine.

Il valore ottenuto nella fase amorfa ad alta densità (VHDA) è di soli 0.6 meV maggiore rispetto a quello trovato nel ghiaccio esagonale, e di circa 4 meV più piccolo rispetto alla fase a bassa densità: quest'ultima differenza è quindi ben al di fuori dell'incertezza sperimentale. Di nuovo, i risultati sembrano contraddire l'ipotesi di correlazione tra le due grandezze, $\langle E_k \rangle$ e distanza media O-O. Le differenze nelle distanze O-O, sia tra le due fasi amorfe che tra VHDA e l'Ih, sono del 3% circa. Sembra non sia possibile, quindi, fare delle considerazioni sul solo parametro distanza O-O, ma che si debba tener conto anche di altri parametri, ad esempio della distorsione nella rete dei legami idrogeno, che può provocare una sensibile variazione della superficie di potenziale attorno al protone e, di conseguenza, della sua energia cinetica media.

Se si considerano le due fasi amorfe come sistemi distinti dal ghiaccio esagonale policristallino, la differenza di 4 meV è allora consistente con una proporzionalità inversa tra questa e la distanza O-O (vedi Tab.4.4). Considerata però la sensibile differenza nelle distanza O-O, del 3% circa, ci si sarebbe aspettati un incremento maggiore di quello registrato di $\langle E_k \rangle$. D'altra parte Kanno et.al. [106] suggeriscono che il redshift della frequenza di stretching OH debba essere legato a un rafforzamento del legame idrogeno, con conseguente allungamento del legame O-H intramolecolare, che potrebbe riflettersi nel cambiamento di posizione del picco della distribuzione radiale degli impulsi, piuttosto che nella forma delle sue code. Notiamo a tale proposito che la n(p) radiale del liquido è centrata a valori di p maggiori di quelle delle fasi solide.

4.4 Conclusioni

Esperimenti di diffusione altamente anelastica di neutroni sono stati condotti sui seguenti campioni:

- 1. Acqua pesante, D_2O , sia nella fase sottoraffred data a T=276 K che nella fase stabile a T=292 K;
- 2. Acqua leggera nella fase stabile alla temperatura fissa di 268 K e per tre diverse pressioni P=26, 53, 400 MPa;
- 3. Ghiaccio ordinario (Ih), amorfo ad alta (VHDA) e bassa densità (LDA) a T=80 K

allo scopo di misurare la distribuzione degli impulsi del protone/deuterone e la sua energia cinetica media.

Il primo sistema, ha confermato la natura quantistica dell'eccesso di energia cinetica media del protone che si registra nella fase metastabile dell'H₂O. Infatti, anche nella fase sottoraffreddata metastabile del D₂O, l' $\langle E_k \rangle$ del deuterone mostra un eccesso rispetto al valore atteso (ZPKE [78], vedi cap.2, Fig.4.13), anche se in misura minore rispetto al caso dell'H₂O, come ci si aspetta, essendo il deuterone piu' massivo del protone. E' da notare che il rapporto tra le due $\langle E_k \rangle$ misurate è confrontabile con $\sqrt{2}$ che è pari alla radice del rapporto tra le masse del deuterio e dell'idrogeno e quindi al rapporto tra le frequenze di stretching OH di H₂O e D₂O. Ciò suggerisce quindi che il contributo rilevante all'energia cinetica media del protone, o del deuterone, provenga essenzialemente dallo stretching OH.

Nella fase stabile, il valore dell'energia cinetica media del deuterone è risultato confrontabile, all'interno dell'errore, con la ZPKE; corrispondentemente, come ci si aspettava visto la maggior 'classicità' del D₂O rispetto all'H₂O, la distribuzione degli impulsi radiale ha mostrato un andamento consistente con quello di una distribuzione gaussiana indicando una sostanziale armonicita' del potenziale sentito dal deuterone in questa fase. La n(p) radiale ricavata per la fase metastabile non mostra la comparsa di un picco secondario, contrariamente a quanto succede nell'H₂O nella stessa fase, laddove è stata suggerita la presenza di un'interferenza coerente del protone su due minimi del potenziale a doppia buca [13]. La n(p) radiale del deuterone nella fase metastabile risulta comunque più stretta e con una coda più alta a grandi p rispetto a quella relativa alla fase stabile, indicando una maggiore anarmonicità del potenziale nel passaggio dalla fase stabile a quella metastabile anche nell'acqua pesante.

Nel secondo sistema si è studiato l'effetto della pressione sull'acqua liquida nel regime di stabile a T=268 K, ovvero nella regione in cui sono piu' evidenti le anomalie del coefficiente di diffusione [3]. In base ai nostri risultati, la $\langle E_k \rangle$ del protone mostra un andamento anomalo in funzione della pressione che sembra proprio ricalcare quello del coefficiente di auto-diffusione dell'acqua. Tale correlazione, se fosse confermata nell'esperimento previsto per Ottobre 2011, volto allo studio della regione 150-200 MPa dove il coefficiente di auto-diffusione dell'acqua mostra un massimo, ci permetterà di concludere che le anomalie quantistiche dell'energia cinetica nelle fasi stabili sono intimamente correlate con le anomalie termodinamiche dell'acqua. Infatti gia' sappiamo che esiste un legame tra l'andamento anomalo della densita' in funzione di T a pressione atmosferica e l'eccesso di energia cinetica media [27]. Si potrebbe quindi pensare di completare il grafico delle regioni di anomalia dell'acqua (cap.1 Fig.1.9, pag.10) di Debenedetti, con una linea delle anomalie dell'energia cinetica media del protone. Nell'ultimo esperimento si è studiata l'acqua nello stato solido sia nella fase policristallina Ih, che nelle due fasi amorfe a bassa (LDA) e alta densità (VHDA). I valori ottenuti per l' $\langle E_k \rangle$ del protone nelle tre fasi sembrano contraddire l'ipotesi corrente di una correlazione tra le due grandezze, $\langle E_k \rangle$ e distanza media O-O. Infatti, nonostante la sostanziale differenza nelle distanze O-O, del 3% circa, sia tra le due fasi amorfe che tra VHDA e l'Ih, le differenze nelle $\langle E_k \rangle$ del protone tra le tre fasi sono di pochi meV. Bisogna pero' ricordare che le tre fasi solide investigate sono stabili, mentre la correlazione era stata notata nel passaggio tra stati stabili e metastabili e che in tutte e tre le fasi la distanza O-O e' maggiore che nel liquido metastabile. Bisogna sottolineare inoltre che il valore ottenuto per l' $\langle E_k \rangle$ dei protoni nel campione di ghiaccio Ih, è confrontabile con il valore atteso di 144 meV (ZPKE [78]).

Le n(p) radiali del protone nelle fasi solide hanno mostrato delle differenze rispetto a quella relativa alla fase liquida a condizioni ambiente, sia per lo spostamento verso p minori del picco principale, sia per la diversa simmetria della funzione, confermando la sensibilità della tecnica DINS allo stato del campione, sebbene attraverso una misura locale a cortissimo raggio. I cambiamenti osservati indicano un rafforzamento del legame idrogeno nella fase solida, con conseguente allungamento del legame O-H intramolecolare, come confermato dal redshift nelle frequenze di stretching OH che si registra nel passaggio dalla fase liquida a quella solida dell'acqua [106]. Inoltre, andando dal ghiaccio esagonale al VHDA la distribuzione radiale dei protoni diventa più stretta in accordo con una minore localizzazione della funzione d'onda nel passaggio dal cristallo al solido amorfo.

In conclusione, siamo ancora lontani dal poter delineare un quadro completamente soddisfacente che spieghi le anomalie registrate nella distribuzione degli impulsi dei protoni nell'acqua; una profonda e completa interpretazione dei dati presentati in questo lavoro potrà essere da stimolo per raffinare i metodi di simulazione al computer e gli studi teorici sulle anomalie dell'acqua.

Bibliografia

- [1] L.Pauling, General Chemistry, Dover-New York (1970)
- [2] P.G. Debenedetti, H.E. Stanley, Physics Today, 56, 40 (2003)
- [3] V. V. Kiselnik, N. G. Malyuk, A. I. Toryanik, and V. M. Toryanik, Zh. Strukt. Khim. 14, 963 (1973)
- [4] P. G. Debenedetti, Jeffrey R. Errington, Nature 409, 318 (2001)
- [5] P. Silvestroni, Fondamenti di chimica, Masson (1997)
- [6] A. Rahman, F.H. Stillinger, J.Chem. Phys. 55, 3336–3359 (1971)
- [7] A.K. Soper, F. Bruni, M.A.Ricci, J. Chem. Phys., 106, 247 (1997)
- [8] F. Sciortino, P.Gallo, P. Tartaglia, S.-H.Chen, Phys. Rev. E 54, 6331 (1996)
- [9] A. Botti, A. Isopo, M.A. Ricci, A.K. Soper, J.Chem. Phys. **117**, 6196 (2002)
- [10] H. J. Bakker and H.-K. Nienhuys, Science **297**, 590 (2002)
- [11] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello, Science 291, 2121 (2001).
- [12] P.C Hohenberg e P.M. Platzmann, Phys. Rev. 152, 198 (1966)
- [13] A. Pietropaolo, R.Senesi, C. Andreani, A. Botti, M.A. Ricci and F. Bruni, Phys. Rev. Lett. 100, 127802 (2008)
- [14] J. Mayers, Phys. Rev. Lett., **71**, 1553 (1993)
- [15] L. Tisza, Nature, **141**, 913 (1938)
- [16] J. Mayers, F. Albergamo, e D.N. Timms, Physica B 276-278, 811 (2000)
- [17] J. Mayers, C. Andreani e D.Colognesi, J. Phys.: Condensed Matter 9, 10639 (1997)

- [18] D.M. Ceperly e E.L Pollock, Phys. Rev. Lett. 56, 351 (1986)
- [19] H.R. Glyde, R.T. Azuah e W.G. Stirling, Phys. Rev. B 62, 14337 (2000)
- [20] C. Andreani, A. Filabozzi, M. Nardone, F.P. Ricci e J. Mayers Phys. Rev. B 50, 12744, (1994)
- [21] F. Albergamo, M. Nardone e A. Filabozzi, Phys. Rev. B 56, 14614 (1997)
- [22] D. Colognesi, C. Andreani e R. Senesi, Europhys. Lett. 50, 202 (2000)
- [23] R. Senesi, C. Andreani, D. Colognesi, A. Cunsolo e M. Nardone, Phys. Rev. Lett. 86, 4584, (2001)
- [24] S. Moroni, F. Pederiva, S. Fantoni e M. Boninsegni Phys. Rev. Lett. 84, 2650 (2000)
- [25] C. Andreani et al., Adv. Phys. 54, 377 (2005)
- [26] G. Reiter, J. Mayers e P.M. Platzmann, Phys. Rev. Lett. 89, 135505 (2002)
- [27] D.Flammini, M.A. Ricci and F. Bruni, The Journal of Chemical Physics 130, 236101 (2009)
- [28] C. Pantalei, A. Pietropaolo, R. Senesi, S. Imberti, C. Andreani, J. Mayers, C. Burnham e G. Reiter, Phys. Rev. Lett. 100, 177801 (2008)
- [29] G.Reiter, J. C. Li, J. Mayers, T. Abdul-Redah e P. Platzman, Braz. J. Phys. 34, 142 (2004)
- [30] U. Bafile, M. Zoppi, F. Barocchi, R. Magli e J. Mayers, Phys. Rev. B 54, 11969 (1996)
- [31] J.A. Morrone e R. Car, Phys. Rev. Lett. **101**, 017801 (2008)
- [32] J.A. Morrone, V. Srinivasan, D. Sebastiani e R. Car, J. Chem. Phys 126, 234504 (2007)
- [33] A.K. Soper, M.G. Phillips, Chem. Phys., **107**, 47 (1986)
- [34] V. Garbuio, C. Andreani, S. Imberti, A. Pietropaolo, G. F. Reiter, R. Senesi, e M. A. Ricci, J. Chem. Phys. 127, 154501 (2007)
- [35] M. A. Ricci, F. Bruni, A. Giuliani, Faraday Discussion 141, 347 (2009)
- [36] E. A. Hillenbrand e S. Scheiner, J. Am. Chem. Soc. **106**, 6266 (1984)
- [37] D. Marx, Chem. Phys, 7, 1848 (2006)

- [38] G.L. Squires, Thermal Neutron Scattering, Dover (1996)
- [39] G.Chew, Gian Carlo Wick, Phys. Rev. 85, 636 (1952)
- [40] G.B.West, Phys. Rev. C, 18, 263 (1975)
- [41] J. Mayers, C. Andreani, G. Baciocco, Phys. Rev. B, **39**, 2022 (1989)
- [42] V.F. Sears Phys. Rev. B 30, 44 (1974)
- [43] J. Mayers Phys Rev. B, **41**, 41 (1990)
- [44] A. C. Evans, D. N. Timms, J. Mayers, and S. M. Bennington, Phys. Rev. B 53, 3023 (1996)
- [45] S.W. Lovesey, Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter (Oxford University Press, Oxford 1987)
- [46] www.isis.rl.ac.uk
- [47] C. Windsor, Pulsed Neutron Scattering, (Taylor and Francis, London, 1981)
- [48] A.K. Soper, W.S. Howells, A.C. Hannon, ATLAS-Analysis of the Time-of-Flight Diffraction Data from Liquid and Amorphous Samples, R.A.L. Report n. RAL-89-046, (1989)
- [49] E. P. Cippo, G. Gorini, M. Tardocchi, et al. Measurement Science and Technology 19, 47001 (2008)
- [50] M. Tardocchi, G. Gorini et al. Rev. Sci Inst. 75, 4880 (2004).
- [51] C. Andreani, A. Pietropaolo et al. Applied Physics Letters, 85, 5454 (2004)
- [52] E. M. Schoonveld, J. Mayers et al Rev. Sci. Inst. 77, 95103 (2006)
- [53] P.A. Seeger, A.D. Taylor and R. M. Brugger, Nucl. Instr. Methods A 240, 98 (1985).
- [54] J. Mayers and M. A. Adams, Nuc Inst Meth A, 625, 47 (2011)
- [55] Antonino Pietropaolo, PhD Dissertation, Research and development of γ rays detectors for neutron scattering at electron Volt energies on VESUVIO spectrometer
- [56] E.M. Shooneveld, J. Mayers, A. Pietropaolo, R. Senesi et al., Rev. Sci. Instr., 77, 095103 (2006)

- [57] User guide to VESUVIO data analysis programs for powders and liquids. J. Mayers RAL Technical Reports, RAL-TR-2011-003
- [58] J.Mayers, Meas. Sci. Technol. 22, 015903 (2011)
- [59] G.S. Kell, J.Chem. Eng. Data 12, 66 (1967)
- [60] J.H. Root, P.A. Egelstaff, and Hime, Chem. Phys. 109, 437 (1986)
- [61] G.S. Del Buono, P.J. Rossky, and J. Schnitker, J.Chem. Phys. 95, 3728 (1991)
- [62] R.A. Kuharski and Rossky, J.Chem. Phys. 82, 5164 (1985)
- [63] Y.S. Badyal, D.L. Price, M.L. Saboungi, D.R. Haeffner, and S.D. Shastri, J.Chem. Phys. 116, 10833 (2002)
- [64] B. Guillot and Y. Guissani, Fluid Phase Equilib. 150, 19 (1998)
- [65] I. Ivanov, M.L. Klein, and Parrinello, Phys. Rev. Lett. 91, 215503 (2003)
- [66] L.H. de la Pena and P.G. Kusalik, J.Chem. Phys. 121, 5992 (2004)
- [67] B.Tomberli, C.J. Benmore, P.A. Egelstaff, J. Neuefeind, and V. Honkimaki, J.Phys.: Condens. Matter 12, 2597 (2000)
- [68] L. Bosio, S. H. Chen and J. Teixeira, Phys. Rev. A 27, 1468 (1983)
- [69] J. Neuefeind and H.F. Poulsen, Phys. Scr., T **T57**, 112 (1995)
- [70] R.P. Feynman, A.R. Hibbs, Quantum Mechanics and Path Integrals, McGraw–Hill, New York, 1965
- [71] M. Shiga, M. Tachikawa, and S.Miura, J. Chem Phys. 115,9149 (2001)
- [72] R.T.Hart et al. J.Chem. Phys. **124**, 134505 (2006)
- [73] A.K. Soper, C.J. Benmore, Phys. Rev. Letter, **101**, 065502 (2008)
- [74] R.T.Hart et al. Phys. Rev. Lett. **94**, 047801 (2005)
- [75] Lobaugh J.; Voth G.A. J.Chem. Phys. 106, 2400 (1997)
- [76] L.H. de la Pena and P.G. Kusalik, J.Am. Chem. Soc. 127, 5246 (2005)
- [77] L.H. de la Pena, M. S. Gulam Razul and P.G. Kusalik, J. Phys. Chem. A 109, 7236 (2005)

- [78] R. Moreh, and D. Nemirovsky, J. Chem. Phys. 133, 26 (2010)
- [79] D. Eisenberg and W. Kauzmann, The structure and properties of water (Oxford University Press, London, 1969)
- [80] C. J. Burnham, G. F. Reiter, J. Mayers, T. Abdul-Redah, H. Reichert and H. Dosch Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 3966-3977 (2006)
- [81] M. S. Bergen, D. Schuh, M. G. Sceats and S. A. Rice, J. Chem. Phys., 69, 3477 (1978)
- [82] Jean-Joseph Max and Camille Chapados, J. Chem. Phys., **131**, 184505 (2009)
- [83] A. Giuliani, F. Bruni, M. A. Ricci, and M. A. Adams, Phys. Rev. Lett. 106, 255502 (2011)
- [84] A.Giuliani, F.Bruni e M.A.Ricci, accettato per la pubblicazione sulla rivista Adv. Phys. Chem.
- [85] A. K. Soper e M.A. Ricci, Phys. Rev. Lett. 84, 13 (1999)
- [86] J.A. Morrone, L.Lin, eR. Car, J. Chem. Phys 130, 204511 (2009)
- [87] K. R. Harris, and P. J. Newitt. J. Chem. Eng. Data 42, 346 (1997).
- [88] P. G. Debenedetti, J. Phys. Condens. Matter 15, R1669-R1726 (2003)
- [89] H. Kanno, R.J. Speedy, C.A. Angell, Science 189, 881 (1975)
- [90] E. Mayer, J. Appl. Phys. 58, 663 (1985)
- [91] Stanley, H. E., Angell, C. A., Essmann, U., Hemmati, M., Poole, P. H., and Sciortino, F. Physica A 205, 122 (1994)
- [92] P. G. Debenedetti, Metastable Liquids Concepts and Principles, Princeton University Press (1996)
- [93] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley, Nature **314**, 76 (1985)
- [94] T. Loerting, C.G. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer, A. Hallbrucker, Phys.Chem.Chem.Phys. 3, 5355 (2001)
- [95] Angell, C. A. Amorphous Water. Annu. Rev. Phys. Chem. 55, 559-583 (2004)
- [96] Loerting, T. and Giovambattista, J. Phys. Cond. Matt. 18, R919-R977 (2006)
- [97] Malenkov, J. Phys. Cond. Matt. **21**, 283101/1-283101/35 (2009)

- [98] Debenedetti, P. G. J. Phys.: Condens. Matter 15, R1669-R1726 (2003)
- [99] D.T. Bowron, J.L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, A.K. Soper, J.Chem.Phys. 125, (2006)
- [100] J. L. Finney, D. T. Bowron, A. K. Soper, T. Loerting, E. Mayer, e A. Hallbrucker, Phys. Rev. Lett. 89, 205503 (2002)
- [101] J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper, e D. T. Bowron, Phys. Rev. Lett. 88, 225503 (2002)
- [102] G. F. Reiter, J. C. Li, J. Mayers, T. Abdul-Redah, P. Platzman, Braz. J. Phys. 34, 142-147 (2004)
- [103] M. S. Bergen, D. Schuh, M. G. Sceats and S. A. Rice, J. Chem. Phys. 69, (1978)
- [104] J.A.Morrone, R.Car, Phys.Rev.Lett. **101**, 017801 (2008)
- [105] K.Winkel, Study of Amorphous-Amorphous Transition in Water , Verlag Dr.Hut, Munchen (2011)
- [106] H. Kanno, K. Tomikawa, O. Mishima, Chemical Physics Letters **293**, 412 (1998)
- [107] Qiang Sun, Vibrational Spectroscopy 51, 213 (2009)