

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei" Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Produzione e studio cristalli paraidrogeno tramite spettroscopia IR

Relatore

Laureando

Prof. Giovanni Carugno

Davide Boscaini

Sommario

L'Idrogeno molecolare H_2 è costituito da due isomeri in base all'accoppiamento degli spin nucleari: paraidrogeno pH_2 e ortoidrogeno oH_2 . In questo elaborato verranno descritte le proprietà peculiari della molecola di paraidrogeno e dei cristalli prodotti a temperature criogeniche. Essa rappresenta una frontiera d'interesse nella fisica per il suo uso come matrice ospitante per spettroscopia infrarossa e per il suo uso come polarizzatore per risonanza magnetica nucleare.

Verranno illustrate le tecniche e gli apparati sperimentali utilizzati per ottenere paraidrogeno puro, convertendo la parte di ortoidrogeno tramite catalizzatore, e per la produzione di cristalli tramite deposizione rapida del gas. Il prodotto ottenuto verrà infine studiato tramite spettroscopia infrarossa andando a stimare lo spessore e il tasso di crescita del solido.

Indice

In	trod	uzione		1
1	\mathbf{Pro}	prietà	Paraidrogeno	3
	1.1	Propri	ietà molecola pH_2	3
	1.2	Propri	ietà cristallo pH_2	4
	1.3	Spettr	oscopia IR del paraidrogeno	5
2	$\mathbf{A}\mathbf{p}_{\mathbf{l}}$	parato	sperimentale per la produzione dei cristalli di Paraidrogeno	7
	2.1	Tecnic	che produzione cristalli pH_2	7
	2.2	Appar	ato Sperimentale PHYDES	8
		2.2.1	Purificazione e controllo	9
		2.2.2	Convertitore Orto-Para Idrogeno e RVD	10
		2.2.3	Spettrometro	11
3	App	parato	sperimentale e presa dati	15
	3.1	Appar	ato sperimentale 1	15
	3.2	Appar	rato sperimentale 2	16
		3.2.1	Analisi dati e stima spessore	18
C	onclu	ısioni		21
Bi	bliog	grafia		23

Introduzione

L'interesse nella produzione del paraidrogeno è dovuto al suo amplio utilizzo nei diversi campi della fisica sperimentale. Una volta prodotto in purezza, cioè convertendo la percentuale di orto-idrogeno, il paraidrogeno può essere utilizzato per lo studio di atomi, molecole, processi chimici e biologici mediante misurazioni MIS (Matrix Isolation Spettroscopy) la quale consiste nel drogare il cristallo di paraidrogeno con atomi o molecole che si vogliono studiare mediante spettroscopia IR. La produzione di pH_2 solido risulta essere una tecnologica scientifica impegnativa che solo pochi laboratori al mondo possiedono.

Nel primo capitolo vengono illustrate le proprietà e le caratteristiche del paraidrogeno che rendono il suo utilizzo come matrice ospitante per la MIS vantaggioso rispetto ai convenzionali cristalli di gas rari. Questo è dovuto al fatto che lo stato fondamentale del paraidrogeno (J=0) ha simmetria sferica e quindi non presenta un momento di dipolo permanente che produce una debole interazione con l'atomo o molecola ospitata. La conformazione cristallina del pH_2 solido, ha struttura HCP (Hexagonal Closed Pack) con un ampio passo reticolare di 3.8nm che permette di ospitare atomi più grandi rispetto ai classici cristalli di Ne o Ar e inoltre, avendo una grande ampiezza del punto zero di vibrazione del reticolo, interferisce molto debolmente con l'atomo host mantenendone le caratteristiche. Infine studiando il cristallo tramite spettroscopia infrarossa risulta uno spettro ben definito e con picchi precisi. Questo, insieme alla bassa interazione, permette di studiare l'atomo drogante con una grande precisione e accuratezza.

Il secondo capitolo si sofferma nel descrivere le tecniche e gli apparati sperimentali presenti in letteratura e usati presso i Laboratori Nazionali di Legnaro nell'esperimento PHYDES. Tale progetto permette di partire da idrogeno molecolare a temperatura ambiente, composto statisticamente da 75% ortoidrogeno e 25% paraidrogeno, purificarlo da impurezze presenti nel gas e tramite un catalizzatore di ossido di ferro convertirlo in paraidrogeno puro. Effettuato l'arricchimento il prodotto gassoso viene utilizzato immettendolo in una camera ad alto vuoto contro una finestra trasparente di zaffiro mantenuto a 3/4K. Questa tecnica di Rapid Vapor Depositation permette di formare uno strato pH_2 solido con particolarità peculiari da caratterizzare tramite spettroscopia infrarossa.

Infine, nel capitolo terzo, vengono illustrati i processi, le varie tecniche e configurazioni utilizzate nello sviluppo dell'apparato. Vengono illustrati i risultati ottenuti sperimentalmente ad oggi nella produzione del cristallo e il suo studio tramite misure di assorbimento e spettrometria infrarossa. Tale apparato ancora in via di sviluppo verrà utilizzato per la produzione di pH_2 solido e successivamente lo studio mediante FTIR di atomi e molecole droganti.

Capitolo 1

Proprietà Paraidrogeno

1.1 Proprietà molecola pH_2

La specie atomica più semplice esistente è costituita da un protone ed un elettrone che costituiscono l'atomo di Idrogeno. Esso è stato studiato approfonditamente nel XX secolo ed è stato fondamentale per la nascita della Meccanica Quantistica. Tuttavia l'idrogeno atomico è instabile in condizioni naturali e si va a legare tramite legame covalente ad un altro atomo di idrogeno costituendo l'idrogeno molecolare, la molecola più semplice e leggera in natura.

L'idrogeno molecolare ha due forme di isomeri dovuti agli spin nucleari, ogni protone ha spin 1/2 e in base all'accoppiamento con l'altro protone, può formare uno stato di tripletto (accoppiamento parallelo) oppure uno stato di singoletto (accoppiamento antiparallelo). Lo stato di tripletto viene detto ortoidrogeno, possiede numero quantico di spin nucleare totale S=1 e quindi componenti del momento angolare di spin M=-1,0,1 che porta a tre livelli energetici degeneri. Lo stato di singoletto chiamato paraidrogeno, ha accoppiamento di spin antiparallelo, quindi spin totale S=0 e M=0, che comporta un solo livello energetico non degenere.

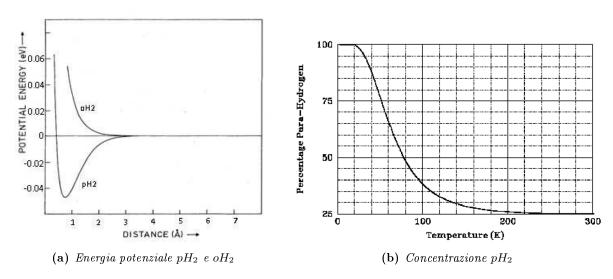


Figura 1.1: a) Andamento dell'energia potenziale nella molecola di pH_2 e di oH_2 ; b) Andamento della concetrazione di pH_2 al variare della temperatura;

L'isomero paraidrogeno è più stabile, infatti la differenza di energia tra gli isomeri è di circa 0.04eV: tale differenza è irrilevante a temperatura ambiente dove l'energia di agitazione termica a 300K è dello stesso ordine. Statisticamente in natura, a temperatura ambiente, è presente una miscela con 75%

ortoidrogeno e 25% paraidrogeno. Portandosi a basse temperature l'agitazione termica diminuisce e il rapporto cambia notevolmente tendendo a quasi alla purezza di paraidrogeno a temperature di qualche grado Kelvin. La questione però è più complessa, infatti il processo di conversione che avviene congelando rapidamente l'idrogeno a temperature dell'elio liquido porta a un rilassamento delle molecole di pH_2 allo stato fondamentale J=0 e le molecole di oH_2 allo stato J=1. La conversione di spin elettronico è vietata per le molecole isolate con J=1, quindi il processo richiede la presenza di un campo magnetico disomogeneo che alimenta una reazione auto catalitica tra molecole. Questa procedura porta ad ottenere pH_2 solido (con purezza > 99.8%) ma richiede diverse settimane di tempo perché avvenga e ciò non è compatibile con le esigenze sperimentali.

La soluzione studiata è quella di applicare un campo magnetico disomogeneo importante che funge da catalizzatore che acceleri la conversione di spin elettronico. Nell'apparato sperimentale utilizzato (illustrato nel secondo capitolo) viene applicato un catalizzatore composto da ossido di ferro mantenuto a bassa temperatura ($\sim 25K$) che agisce direttamente sull'idrogeno gassoso convertendolo a paraidrogeno puro in breve tempo.

La caratteristica fondamentale della molecola di paraidrogeno nello stato fondamentale J=0 è la sua configurazione elettronica simmetrica che porta a una distribuzione di carica sferica e isotropa; a differenza dell'ortoidrogeno J=1 che ha una distribuzione di carica anisotropa. Questo comporta che le molecole di oH_2 abbiano un momento di quadrupolo elettrostatico non nullo che provoca interazione elettromagnetica con le molecole adiacenti, invece le molecole di pH_2 non avendo momento di dipolo ne di quadrupolo, interagiscono molto debolmente con le molecole comunicanti. Questa caratteristica risulta fondamentale nella scelta del paraidrogeno in quanto avendo deboli interazioni, può essere usata come molecola ospite e non modifica lo stato della molecola aggiunta andando a fornire un futuro spettro senza distorsioni.

1.2 Proprietà cristallo pH_2

Il paraidrogeno raffreddato a temperature al di sotto dei 14K circa, si solidifica e unendosi alle molecole di pH_2 adiacenti forma un cristallo che ha delle caratteristiche singolari rispetto ad altre strutture. Il cristallo di pH_2 è formato da un reticolo cristallino detto pacchetto esagonale chiuso puro (HCP), cioè le molecole si dispongono in strutture esagonali compatte molto stabili.

Grazie alle deboli interazioni intermolecolari dovute alla distribuzione di carica praticamente sferica delle molecole di pH_2 , in combinazione con la loro bassa massa molecolare, si ottengono grandi effetti di energia quantistica di punto zero (ZPE) e movimento di punto zero (ZPM) e quindi una grande ampiezza reticolare di punto zero che rende il cristallo un solido quantistico. Questi effetti quantistici gonfiano il solido, ottenendo un passo reticolare di 3.8nm, producendo ampi siti di intrappolamento all'interno dei quali molecole o atomi di drogante, con dimensioni inferiori al passo reticolare, possono essere ospitate con pochissima interazione. Questo permette di ospitare molecole senza

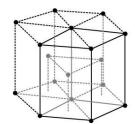


Figura 1.2: Struttura cristallina paraidrogeno solido;

influenzare il loro stato vibrazionale, rotazionale e preservare a lungo gli stati eccitati. Tutto ciò si traduce in spettri molto nitidi e accurati sia con atomi droganti sia senza: una proprietà molto difficile

da ottenere, che non è presente nei classici cristalli di Neon o Argon. Infine grazie alla grande ampiezza della vibrazione del reticolo di punto zero del pH_2 solido, si prevede che nel caso in cui fossero presenti difetti nei siti di intrappolamento o difetti cristallini intorno alle molecole ospiti, questi vengano riparati automaticamente dal cristallo stesso. Questa proprietà auto-riparante del pH_2 solido contribuisce a rendere omogeneo l'ambiente intorno alla molecola ospite e ne preserva la stabilità nel tempo, andando a limitare le distorsioni prodotte da interazioni esterne non previste. Queste caratteristiche si rispecchiano osservando i lunghi tempi di coerenza di spin degli atomi alcalini intrappolati e lunghi tempi di dephasing dell'ensamble; rendendo il cristallo di pH_2 un ambiente ideale come matrice per effettuare spettroscopia IR, drogandolo con molecole e stati eccitati difficilmente gestibili e studiabili in altro modo.

1.3 Spettroscopia IR del paraidrogeno

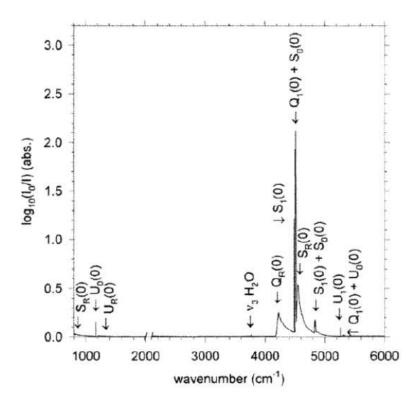


Figura 1.3: Spettro di indagine Mid-IR di solidi RVD pH_2 su un substrato BaF_2 a T=2,4K, presentato con risoluzione $0,1cm^{-1}$; [5]

In questa sezione si vuole presentare lo spettro Fig: 1.3 fornito dallo studio del professor Fajardo [5] di assorbimento IR medio di un solido pH_2 puro, che mostra le caratteristiche, nonché le regioni spettrali silenziose disponibili per studiare gli assorbimenti IR diretti di dopanti. Spiegare le transizioni e le forme osservate è molto complesso e richiede concetti avanzati: rotazione molecolare quasi libera, principio di cancellazione ecc., queste però non fanno parte dello scopo di questo elaborato quindi verranno illustrate solo le caratteristiche principali che vanno ricercate negli spettri sperimentali.

Lo spettro è stato ottenuto mediante spettroscopia IR del paraidrogeno solido, spesso circa 2.8mm, ottenuto mediante la tecnica di RVD (Rapid Vapor Deposotation) su un substrato BaF_2 a T=2.4K, presentato con risoluzione $0.1cm^{-1}$. Esso è un composto di spettri da due campioni, ottenuti utilizzando diverse combinazioni sorgente/beamsplitter/rivelatore dello spettrometro a trasformata di Fourier IR

(FTIR). I dati sono presentati senza correzioni particolari per le perdite di dispersione, mostrando l'eccellente trasparenza dei campioni di quasi 3 mm di spessore. Come si può vedere l'ampia finestra da $\simeq 1200$ a $4200cm^{-1}$ è praticamente piatta, si notano solo interferenze minori da assorbimenti deboli e un piccolo picco vicino a $3765,5cm^{-1}$ dovuto a un'impurità di H_2O . Questa regione praticamente trasparente permette di avere un'amplia finestra per lo studio di un eventuale atomo dopante.

Inoltre, essendo l'idrogeno una molecola biatomica omo nucleare, essa non possiede un momento di dipolo elettrico permanente, quindi una generica molecola isolata non effettua transizioni rotazionali o vibrazionali dovute dal dipolo elettrico. Gli assorbimenti riportati in Fig: 1.3 non sono le transizioni dovute al quadrupolo elettrico che sono più deboli dell'ordine 10^{-6} , ma sorgono a causa di interazioni intermolecolari nella fase condensata. Infatti tutti i picchi osservati possono essere descritti come somme di energie di vibrazione e rotazione del pH_2 gassoso, ciò conferma la natura quasi libera delle molecole nel reticolo cristallino. Nella regione da $\simeq 4200$ a $6000cm^{-1}$ osserviamo picchi riconducibili a transizioni singole fonone zero, dovute dalle singole interazioni intermolecolari, transizioni appartenenti a stati eccitati J=2 e per i picchi più intensi attribuibili a transizioni doppie a fonone zero.

Capitolo 2

Apparato sperimentale per la produzione dei cristalli di Paraidrogeno

2.1 Tecniche produzione cristalli pH_2

Anche se ci sono molti vantaggi che rendono il paraidrogeno solido una possibile matrice ospitante promettente, la sua produzione si può considerare una sfida che spinge al limite le tecnologie conosciute. Per ottenere un cristallo di pH_2 puro bisogna infatti effettuare due processi fondamentali: il primo, più delicato, consiste nell'arricchimento della miscela orto-para idrogeno per ottenere paraidrogeno puro, per effettuarlo c'è bisogno di un catalizzatore formato da un solido paramagnetico che fornisca un campo magnetico disomogeneo che acceleri la NSP (Nuclear Spin Conversion); il secondo passaggio fondamentale è la cristallizzazione del gas per produrre pH_2 solido, ottenuta raffreddando il gas al di sotto della temperatura di fusione dell'idrogeno per cui si possono utilizzare diverse tecniche.

Esistono diverse procedure per produzione di paraidrogeno solido; storicamente un processo molto studiato è il metodo delle cellule chiuse, utilizzato negli anni nei laboratori di Chicago e Kyoto mediante la tecnica detta "immersione di bacchetta". Essa consiste nell'effettuare la orto-para conversione liquefando idrogeno e successivamente immergere in esso un lungo tubo contenente un solido paramagnetico granulare che funga da catalizzatore per la NSC. Questa tecnica, studiata variando il tipo di catalizzatore e le temperature di lavoro, ha portato nel migliore dei casi a residui di 10-100 ppm di oH_2 . Successivamente il prodotto arricchito di pH_2 veniva riportato a temperatura ambiente, miscelato con il gas dopante desiderato, infine la miscela di dopata veniva fatta condensare all'interno di un cilindro di rame chiuso raffreddato a 7/8 K. Attraverso delle finestre veniva osservata la crescita del cristallo che procedeva radialmente verso l'interno del cilindro. Da indagini di spettrografia emerge che il prodotto risultante è costituito da cristalli a reticolo esagonale compatto con poche deformazioni e difetti, con assi orientati nella direzione radiale.

Nel complesso sono stati ottenuti buoni risultati nella produzione di cristalli a fronte di seri problemi nel drogaggio, infatti con questa tecnica possono essere aggiunte solo specie allo stato gassoso a temperatura ambiente o miscelando con tecniche di fotolisi e radiolisi più complicate, portando quindi una selezione di dopanti limitata. Inoltre il problema fondamentale che ad eccezione dei dopanti a pressione di vapore più alta (HD, D, CH4) l'efficienza di isolamento del monomero del drogante è molto scarsa e quindi dalle analisi è complicato sapere se i risultati dipendono da molecole drogate oppure da gruppi di droganti.

Differentemente la tecnica denominata 'Rapid Vapor Deposition", studiata più recentemente in vari

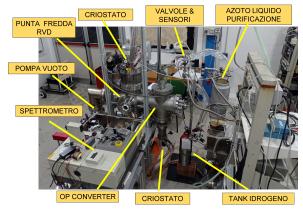
progetti e utilizzata nell'esperimento in corso presso i laboratori di Legnaro su cui verte questo elaborato, prevede una NSC effettuata su nH_2 gassoso a bassa temperatura facendolo scorrere all'interno di un piccolo tubo rivestito da ossido di ferro (o altri solidi paramagnetici) immerso in un criostato che funge da catalizzatore. Al variare della lunghezza del catalizzatore, della temperatura e di altri fattori otteniamo una miscela di pH_2 quasi puro in stato gassoso a bassa temperatura. A differenza della tecnica precedente, che prevedeva di riportare il gas a temperatura ambiente, si mantiene il gas a basse temperature e successivamente questo viene inviato su una finestra trasparente di zaffiro mantenuta a circa 3K (in una camera sottovuoto) a flussi importanti (6scc/min) andando a solidificarsi su essa formando un strato di cristalli di paraidrogeno otticamente trasparenti, con spessori nell'ordine dei mm e larghezza nell'ordine di qualche decina di mm. Questa tecnica permette di ottenere solidi di eccellente qualità ottica, dovuta alla formazione di cristalli più grandi di quelli normalmente formati durante le deposizioni più lente. Con questo metodo si possono aggiungere droganti miscelandoli direttamente dopo il convertitore OP e successivamente facendo depositare il tutto sul substrato di deposizione oppure direttamente nella camera a vuoto [5].

I principali vantaggi dell'approccio RVD rispetto al metodo di condensazione a celle chiuse sono l'amplia compatibilità con più droganti ma sopratutto l'eccellente efficienza di isolamento del monomero del drogante per concentrazioni fino a 1000ppm. Questi rendono l'approccio RVD più versatile e quindi applicabile a una gamma più ampia di indagini MIS. Inoltre tale metodo evita un importante complicazione: la possibilità di riformare ortoidrogeno, durante stoccaggio e manipolazione. Infine, l'aspetto forse più rilevante riguarda il fatto che questo metodo permette di bloccare la maggior parte delle impurità se presenti nel convertitore orto para oppure nella camera a vuoto dove tutto quel che non si cristallizza sul substrato viene eliminato dalle pompe che mantengono la camera in regime di ultra alto vuoto. A livello di qualità del cristallo ottenuto il metodo RVD conserva un'eccellente trasparenza ottica del campione; tuttavia con lunghezze di percorso ottiche inferiori che variano fino a $\sim 1cm$.

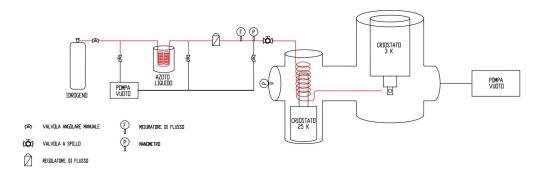
I principali svantaggi dell'approccio RVD rispetto al metodo delle celle chiuse sono i solidi pH_2 ottenuti, che possono presentare una struttura cristallina più complessa composta da una mistura FCC (celle cubiche a facce centrate) e HCP che comporta maggiori tensioni interne e difetti, con conseguente aumento dell'allargamento spettrale disomogeneo. Infine il metodo RVD necessità di una dito freddo sperimentalmente al di sotto dei 5K per far avvenire la condensazione, pena la sublimazione del solido.

2.2 Apparato Sperimentale PHYDES

L'esperimento PHYDES situato presso i laboratori nazionali di Legnaro, ha come obbiettivo la produzione di cristalli di paraidrogeno mediante RDV e la loro caratterizzazione utilizzando spettrografia infrarossa. In questi mesi ho partecipato ai vari passaggi di costruzione dell'apparato, ai problemi riscontrati e alle soluzioni applicate. L'esperimento è ancora in fase di realizzazione e non si sono ancora raggiunti gli obbiettivi finali ma sono stati acquisiti risultati parziali e lo sviluppo proseguirà nei prossimi anni. I dati e i risultati presentati in questo elaborato sono parziali e non definitivi, fanno parte di un più ampio lavoro di cui questa tesi ne è solo una parte. L'apparto sperimentale utilizzato, è formato da 3 blocchi principali: il primo permette di eseguire una purificazione dell'idrogeno e contiene una serie di valvole e sensori per la gestione del flusso, il secondo all'interno di una camera a vuoto contenente il convertitore orto para idrogeno, il dito freddo dove viene effettuata la RVD e infine un quarto blocco esterno formato da una sorgente di IR e dallo spettrometro.



(a) foto apparato



(b) schema blocco purificazione e controllo

Figura 2.1: A sinistra la foto dell'apparato sperimentale completo con indicazione sui componenti, a destra lo schema del blocco di purificazione e controllo del flusso di idrogeno;

2.2.1 Purificazione e controllo

Il primo blocco è concepito per partire da una bombola di idrogeno molecolare (nH_2) ad elevata purezza (contaminazioni < 1ppm), collegato a un manometro che misura la pressione di uscita di circa 200 bar, successivamente è presente una valvola manuale per gestire l'emissione.

Il circuito è collegato in tre punti tramite valvole a una pompa vuoto formata da una pompa primaria e successivamente una pompa turbo molecolare Varian Turbo V-300HT Macro Torr, questo permette inizialmente di aspirare tutti i vapori presenti nel circuito in modo da eliminare la gran parte delle impurità, inoltre in caso serve a fornire depressione per una migliore circolazione dell'idrogeno nel circuito. Pulito il circuito, le valvole vengono aperte e l'idrogeno uscente dalla bombola fluisce all'interno di una bobina di rame (lunghezza complessiva di circa un metro) immersa in azoto liquido ($\sim 77K$) in un dewar da 5L a pressione atmosferica. Questo passaggio, molto importante, serve a purificarlo da specie presenti nell'idrogeno stesso come acqua e idrocarburi. Infatti nell'idrogeno gassoso fornito sono presenti concentrazioni di impurità (H_2O e idrocarburi) e nel circuito nonostante il vuoto permangono impurità (ossigeno, vapore acqueo, anidride carbonica, azoto, residui di degassamento, ecc.), la maggiore parte di questi contaminanti portati a temperature criogeniche, congelano depositandosi nella bobina e quindi non si propagano successivamente. All'uscita della bobina il gas purificato prosegue all'interno di un tubo in acciaio da 1/2" dove sono presenti una serie di valvole e sensori per il controllo e la caratterizzazione del flusso gassoso, inoltre in questo tratto il gas torna

a temperatura ambiente a causa del contatto con i vari componenti. In ordine troviamo i seguenti elementi:

- Valvola Pfeiffer Vacuum AVC025: valvola ad angolo manuale in acciaio inossidabile collegata alla pompa a vuoto, mantenuta chiusa e aperta se c'è necessità di aspirare e pulire il circuito;
- Valvola regolatrice di flusso Leybold Vakuum GmbH D-50968: regolatore di portata analogico e valvola di intercettazione;
- Misuratore di flusso Bronkhorst High-Tech BV: sensore digitale che misura la portata del flusso e la visualizza su uno schermo separato, il range di lavoro è stato di 10 50scc/min;
- Manometro Balzers APG 010: sensore digitale per la misurazione della pressione del gas nel circuito, nell'esperimento il range di lavoro è stato di 0.01 1300mbar;
- Valvola a spillo Nupro Company: regolatore analogico utilizzata per un calibrazione fine del flusso d'uscita;

All'uscita del primo blocco abbiamo quindi un flusso gassoso di idrogeno molecolare purificato, di cui possiamo misurare pressione, portata e inoltre modificarle utilizzando le varie valvole.

2.2.2 Convertitore Orto-Para Idrogeno e RVD

Il secondo blocco si trova all'interno di una camera dove è stato creato l'alto vuoto, ottenuto grazie al lavoro combinato di una pompa principale Adixen ACP 15 e una pompa turbo molecolare Varian Turbo V550 HT (velocità pompaggio nominale 550 L/s). La pompa principale effettua la prima aspirazione ad alte pressioni e successivamente subentra la pompa turbo molecolare ottenendo alto vuoto fino a $10^{-8}mbar$ in un volume non trascurabile di circa $0.5m^3$. Questo processo impiega svariate ore per eliminare i vari degassamenti e altri contaminati, rendendo complicato intervenire ed effettuare modifiche interne in tempi brevi. Ogni intervento deve essere fatto con accurata pulizia e attenzione per evitare residui che vadano ad interferire pesantemente nel processo di formazione del vuoto. La pressione nella camera viene monitorata continuamente da un manometro digitale Edwards Wide Range Gauge (WRG-S-NW25), molto compatto, con un alta sensibilità che permette di misurare fino a $10^{-9}mbar$.

L'idrogeno molecolare prodotto nel primo blocco, prosegue il percorso all'interno in una conduttura di rame che entra nella camera a vuoto. La miscela orto para idrogeno scorre successivamente in una bobina di rame contenente ossido di ferro. La bobina è collegata termicamente al primo criostato del sistema che la mantiene ad una temperatura di circa 25K, questo passaggio funge da catalizzatore per la conversione dell'ortoidrogeno in paraidrogeno. Teoricamente grazie a questo catalizzatore che lavora a 25K si riesce ad ottenere una frazione residua di oH_2 inferiore a 10^{-4} ; questo risulta essere un buon risultato ma sicuramente migliorabile se comparato ai lavori precedenti [4] [2]; questo è dovuto alla temperatura di lavoro del catalizzatore, se si riuscisse a farlo lavorare attorno al punto triplo si avrebbero del residui inferiori di circa due ordini di grandezza. Questo però è quanto ottenuto nell'apparato sperimentale, inoltre queste sono solo considerazioni teoriche infatti non è ancora stata effettuata una misura sperimentale della frazione rimanente.

La temperatura del convertitore OP viene misurata in continuo tramite un sensore a diodi al silicio collegato al criostato, l'errore associato allo strumento è di $\pm 0.05K$. Durante tutti gli esperimenti la temperatura è rimasta pressoché costante attorno ai 25.15K aumentando leggermente durante le

prime fasi di apertura del sistema dove l'idrogeno fluisce a temperature superiori. In questo passaggio, all'apertura del circuito, si osserva un temporaneo aumento della pressione infatti la bobina contenente ossido di ferro ha una grande impedenza e ci vuole del tempo affinché il flusso l'attraversi e si stabilizzi.

Il paraidrogeno ottenuto dal convertitore, ancora in fase gassosa, prosegue il suo percorso in pressione all'interno di una conduttura nella seconda parte della camera a vuoto. Il condotto costituito da rame è via via più piccolo fino a raggiungere un diametro di 2mm all'estremità, dove il paraidrogeno fuoriesce nella camera contro un finestra di zaffiro $\emptyset_{efficace} = 2.5cm$ raffreddato a circa 3K. La finestra di zaffiro è trasparente ed è sostenuta da una struttura di rame a contatto termico con un criostato (Sumitomo Heavy Industries Cryocooloer RP-062B) che permette appunto di fornire un dito freddo a bassissime temperature.

Il paraidrogeno gassoso che fluisce fuori dall'ugello contro il dito freddo solidifica istantaneamente andando a costituire uno strato solido di paraidrogeno. Questa tecnica chiamata proprio Rapid Vapor Depositation, permette grazie al flusso continuo uscente dall'ugello di formare nel tempo paraidrogeno solido deposto sulla finestra trasparente di zaffiro. Si osserva che il gas uscente che non cristallizza sul dito freddo (o sui connettori di rame) viene espulso immediatamente dalla pompa a vuoto evitando formazioni indesiderate in altri punti. Si osserva sperimentalmente che il processo di cristallizzazione avviene se il dito freddo viene mantenuto a temperature inferiori ai 4.5K e il processo è più efficiente minore è la temperatura; nel nostro apparato si è riusciti a raggiungere una temperatura a flusso chiuso di 3.23K e a mantenerla inferiore ai 4K. La temperatura del dito freddo viene misurata tramite un sensore a diodi al silicio collegato al criostato, l'errore associato allo strumento è di $\pm 0.05K$. Questo risultato ottenuto dopo molto lavoro sul sistema, sui collegamenti termici e per ultimo nel-

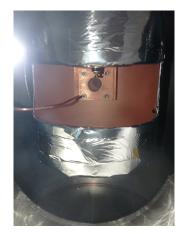


Figura 2.2: Finestra di zaffiro su criostato a 3 K e ugello fuoriuscita paraidrogeno gassoso;

l'applicazione di uno scudo di alluminio per schermare le radiazioni si può considerare un traguardo sufficiente ma non definitivo a confronto anche di altri apparati che raggiungono temperature inferiori.

2.2.3 Spettrometro

Formato il cristallo il lavoro successivo è quello di caratterizzarlo tramite spettrometria infrarossa, per questo sono state ricavate due finestre trasparenti, nella camera a vuoto, diametralmente opposte e allineate con il dito freddo. La prima necessaria per far entrare il fascio luminoso è composta da un finestra di zaffiro $\emptyset = 5cm$, la seconda posta specularmente è composta da un finestra di Fluoruro di Calcio (CaF_2) $\emptyset = 2cm$ che permette l'uscita del fascio residuo. Sono stati utilizzati questi materiali particolari in quanto hanno un basso assorbimento delle lunghezze d'onda infrarosse interessate (2000-2500nm), inoltre da considerazioni successive il materiale con minor assorbimento è proprio il Fluoruro di Calcio quindi tutte le componenti in zaffiro, compresa la finestra di deposizione verranno sostituite. Come riportato in Fig: 2.1 il nostro apparato per la spettrografia consiste fondamentalmente in una sorgente luminosa posta da un lato della camera, di uno spettrometro e di un detector collegati tramite elettronica ad un sistema per di raccoglimento, visualizzazione e analisi del segnale. Durante lo sviluppo dell'apparato sperimentale questo blocco è in assoluto quello che ha subito le variazioni maggiori, sono state provate diverse configurazioni e diversi elementi sia per esigenze di segnale che per problemi di

strumentazione. Le varie configurazioni e strumenti utilizzati verranno esposti successivamente, mentre in questo paragrafo si descrivono descritti unicamente gli strumenti e le loro caratteristiche tecniche.

Sono state utilizzate 3 sorgenti luminose differenti:

- La lampada Newport 80007: essa è una sorgente di infrarossi al carburo di silicio, produce un emissione continua uniforme nel range 700-6000cm⁻¹. La lampada successivamente dotata di un riflettore parabolico produce un fascio d'uscita collimato di circa Ø= 3.45cm con una divergenza inferiore a 1°. Il fascio viene ridotto a Ø= 1.2cm mediante due lenti piano convesse della Thorlabs in N-BK7 (basso assorbimento) in modo da concentrarlo sulla finestra di zaffiro ed evitare dispersioni. La lampada ha una potenza di 24 Watt e un irradiamento di circa $0.2mWm^{-2}nm^{-1}$ a 0.5m, che purtroppo si è rilevato insufficiente, infatti all'uscita della camera il fascio risultava molto debole se non assente a causa della dispersione del fascio e dei vari assorbimenti.
- Lampada Thorlabs SLS201L: fornisce uno spettro di radiazione del corpo nero a intensità pressoché costante da 450 a 5550 nm, con picco a 1500 nm, mediante una lampadina al tungsteno da 9 W con potenza risultante d'uscita di 700 mW stabile grazie a un sistema di feedback interno. Il fascio risulta essere molto concentrato infatti ha un diametro di soli 10 mm però presenta una divergenza non trascurabile di 13,8°. Per riallineare il fascio è stata applicata a 10 cm una lente mono-convessa Thorlabs LA 1509-B con lunghezza focale f = 100mm. Il dispositivo inoltre può essere integrato a una fibra ottica che aumenta la concentrazione, questo è stato utilizzato durante le procedure di allineamento dell'ottica.
- Lampada IR Globar interna allo spettrometro Bruker Equinox 55, costituita da un asta di Carburo di Silicio (SiC) con emissioni nel medio infrarosso nel range 3000 15000nm.

Il fascio uscente nelle varie configurazioni viene misurato da un rilevatore a fotodiodi, nelle varie configurazioni sperimentali sono stati usati due rivelatori: l'Hamamatsu P13243-122MS ad Antimonurio d'Indio raffreddato mediante effetto Peltier o l'Hamamatsu P4247-44 sempre ad Antimonurio d'Indio (InSb) ma raffreddato mediante azoto liquido. Questi rilevatori non sono altro che dei diodi semiconduttori a giunzione p-n con drogaggio asimmetrico. Il materiale del fotodiodo caratterizza il range di energia dei fotoni che possono essere rilevati generando corrente.

Inizialmente si è utilizzato il rilevatore a InSb raffreddato mediante effetto Peltier fornendogli un amperaggio di 0.8 A arrivando a lavorare a $\sim 35C$. Successivamente questo è stato sostituito con il rilevatore a InSb che offre una migliore sensibilità grazie al sistema di raffreddamento con azoto liquido per ridurre il rumore termico attraverso il suo dewar predisposto. Entrambi i rilevatori producono un segnale d'uscita che viene amplificato da una catena elettronica e portato allo strumento di lettura.

Considerando come obbiettivo la misura completa dello spettro infrarosso e non solo una misura della variazione di assorbimento durante la formazione del paraidrogeno solido è stato utilizzato lo spettrometro Equinox 55 della Bruker. Si tratta di un'apparecchiatura complessa con molteplici utilizzi e settaggi; il principio di funzionamento è quello di un interferometro Michelson che al variare del posizionamento degli specchi spazia tutte le lunghezza d'onda nel range $400-12000cm^{-1}$ con una risoluzione massima di $0.20cm^{-1}$. Per ottenere questa precisione gli specchi non traslano ma bensì sono basculanti, andando a cambiare l'angolo di incidenza e quindi la lunghezza del cammino ottico. Per fare questo è necessaria una grande precisione nel controllo degli specchi che vengono calibrati tramite un laser He-Ne a $\delta=632,3nm$ interno che funge da linea guida. L'apparato è composto

da un beamsplitter in KBr che divide la luce policromatica entrante sui i due specchi dove avviene la riflessione e successivamente i due fasci vengono ricombinati, contro il rilevatore impiegato. In base all'inclinazione degli specchi si varia il cammino ottico, la lunghezza d'onda passante e quindi l'intensità finale. Da questo è possibile ricavare l'intensità in funzione della differenza dei cammini ottici ovvero l'interferogramma. Infine per ottenere lo spettro cioè l'intensità in funzione del numero d'onda è necessario semplicemente effettuare la trasformata di Fourier dell'interferogramma.

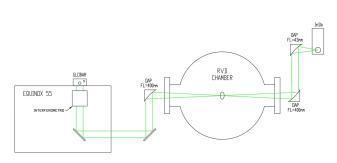
L'apparato è controllato da remoto tramite software OPUS installato su computer esterno, da esso è possibile applicare le diverse configurazioni, visualizzare e salvare i dati acquisiti. Sono presenti due modi per registrare l'interferogramma: l'opzione step-scan e rapid-scan. Il primo per ogni step integra il segnale per un determinato periodo di tempo e necessita di un segnale pulsato, il secondo, quello utilizzato, implica un moto a velocità costante dello specchio e necessita di un segnale costante. Da remoto è possibile impostare il range di analisi, la risoluzione, il numero di scan da effettuare, la velocità di scan ecc. Inoltre il programma effettua in automatico la FFT (Fast Fourier Trasform) e permette di impostare una serie di correzioni dovute all'asimmetricità del processo, in particolare viene selezionato la modalità correzione di Mertz e la funzione di Apodizazzione Blackman-Harris. L'apparato purtroppo durante le esperienze sperimentali ha avuto notevoli problemi sia di funzionamento sia di calibrazione, questo ha costretto a sostituire una serie di componenti ed ad oggi l'apparato presenta ancora criticità irrisolte che non hanno permesso acquisire le misurazioni cercate.

In assenza dello spettrometro per avere una stima di intensità di segnale si è utilizzato un oscilloscopio HDO4034A Tekedyne Lecroy collegato tramite elettronica direttamente al rilevatore a fotodiodi, a cui è stato anteposto un filtro ottico tipo notch nell'infrarosso con banda passante 2000-2500nm. Questo permette di visualizzare l'intensità totale misurata, nella banda d'interesse, ma non di effettuare uno spettro di tutte le lunghezze d'onda.

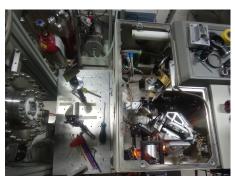
Capitolo 3

Apparato sperimentale e presa dati

3.1 Apparato sperimentale 1



(a) Ottica con sorgente Globar e spettrometro Equinox 55



(b) Ottica modificata Equinox 55

Figura 3.1

La prima configurazione sperimentale adottata prevedeva l'utilizzo della sorgente IR Newport 80007 e dello spettrometro Bruker Equinox 55 (contenente all'interno il rilevatore a fotodiodo dopo l'interferometro) posti rispettivamente sulle due finestre della camera. Per evitare dispersione luminosa il fascio uscente dalla sorgente viene ridotto e collimato mediante due lenti in N-KBr rispettivamente di lunghezza focale $f_1 = 150mm$ e $f_2 = 80mm$ ottenendo un fascio parallelo di $\emptyset = 1.2cm$. Esso viene allineato contro la finestra di zaffiro e successivamente raccolto dal sistema ottico dello spettrometro, che mediante un sistema di lenti e specchi lo porta sull'interferometro e infine sul rilevatore a InSb. Purtroppo questa configurazione si è rivelata inefficace in quanto i segnali raccolti sono risultati molto deboli, ciò era dovuto alla bassa potenza della lampada e alla grande dispersione luminosa nel percorso, sopratutto causata dalle riflessioni all'interno dello spettrometro.

Come riportato in Fig: 3.1 la configurazione dell'apparato è stata quindi modificata, si è utilizzata come sorgente la lampada Globar, la quale offre una maggiore intensità. Essa è stata posizionata prima dell'interferometro, nello spettrometro, successivamente il percorso ottico è stato modificato inserendo uno specchio riflettente piano (40 x 70 mm) inclinato a 45° rispetto al fascio che va quindi ad uscire dall'apparato. Questa modalità prevede di avere l'interferometro a monte dell'apparato in modo da far variare la lunghezza d'onda passante e inoltre permette di evitare il cammino ottico che in precedenza andava a disperdere segnale. Il fascio uscente dalla camera viene riflesso nuovamente giungendo quindi ad uno specchio, identico al precedente, parabolico di lunghezza focale 400mm che va a concentrare il fascio direttamente sulla finestra di zaffiro, questo permette di ridurre notevolmente la dispersione

portate

in

Figura:3.2),

all'interno della camera. Il fascio passante viene raccolto mediante specchio parabolico in modo da riottenere un fascio parallelo. Infine questo attraverso un altro specchio parabolico di lunghezza focale 40mm viene messo a fuoco sul fotodiodo in InSb che ne misura l'intensità. Il rilevatore è collegato nuovamente all'elettronica dello spettrometro Equinox 55 tramite preamplificatore a transimpedenza, questo permette di poter visualizzare il segnale acquisito mediante il programma di controllo OPUS.

Lo spettrometro viene settato mediante programma OPUS impostando: resolution $4cm^{-1}$, sample scan 32Scan, range $[0-15798cm^{-1}]$, acquisition Double Sided Forward-Backward, Rapid Scan. Prima di procedere alla deposizione di paraidrogeno sono state effettuate delle misure di calibrazione (ri-

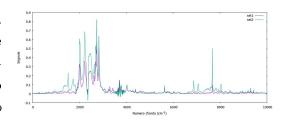
indicato

un

A livello teorico infatti la sorgente emette radiazione descitta dalla legge di Plank della radiazione da corpo nero di una sorgente a circa 800 K, nello spettro acquisito bisognerebbe osservare l'andamento termico a meno di fluttuazioni dovute all'assorbimento dei vari componenti del percorso ottico e dell'aria presente. Questo andamento era stato osservato nei mesi precedenti quando si è verificato il funzionamento dell'apparato ma nei giorni di svolgimento dell'esperimento non si è osservato, andando ad indicare una problematica

le

quali hanno



dell'apparato.

malfunzionamento

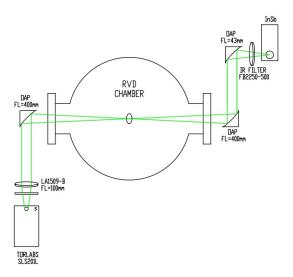
Figura 3.2: Spettri acquisiti che non rispecchiano l'andamento di Plank;

dello spettrometro. Si è cercato di intervenire e risolvere il guasto ma infine riprovando la calibrazione nella giornata seguente si è osservato un segnale d'errore dovuto all'intensità non sufficiente del laser di calibrazione, questo ha comportato l'impossibilità di funzionamento dell'interferometro e quindi di tutto l'apparato.

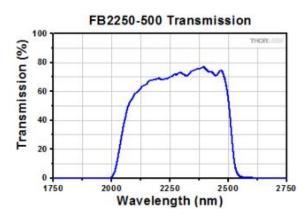
3.2 Apparato sperimentale 2

Per ovviare ai problemi avuti con lo spettrometro Equinox 55 e non potendo aspettare la riparazione si è dovuto riconfigurare il sistema andando a misurare unicamente le variazioni di intensità rilevate durante la crescita del cristallo, rinunciando quindi alla possibilità di ottenere uno spettro completo.

L'apparato è stato modificato andando a sostituire la sorgente e l'interferometro dello spettrometro



(a) Ottica con sorgente SLS201L e oscilloscopio



(b) Banda passante filtro FB2250-500

Figura 3.3

con la lampada Thorlabs SLS201L, successivamente è stato posto un chopper ottico impostata a 200 Hz che permette di avere un segnale AC, invece di un segnale DC, infatti essi sono più stabili e di più facile misura. Il fascio luminoso (divergente) viene collimato tramite lente Thorlabs LA1509-B in N-BK7 (lunghezza focale f=100mm), contro lo specchio parabolico (f=400mm), che proietta il fascio dentro la camera, andando a fuoco sulla finestra di zaffiro (dove verrà condensato il paraidrogeno). L'infrarosso che non viene assorbito prosegue il percorso nella camera viene riflesso da due specchi parabolici che lo concentrano contro il fotodiodo del rilevatore. Prima del fotodiodo viene posto un filtro Thorlabs FB2250-500, il quale trasmette (trasmittanza $\approx 80\%$) solo le lunghezze d'onda nell'intervallo 2000-2500mm corrispondenti alla banda $4000-5000cm^{-1}$ come riportato in figura 3.3. Viene posto il filtro per andare ad indagare la banda dove sono presenti i picchi d'assorbimento del paraidrogeno (Figura: 3.2), in particolare è presente il picco d'assorbimento molto intenso dovuto alla transizione $Q_1(0) + S_0(0)$. Il rilevatore è collegato a un preamplificatore a transimpedenza e successivamente all'oscilloscopio dove viene visualizzata l'intensità del segnale dell'ordine dei 400mV, del quale viene annotato il picco massimo associandoci un errore di $\pm 4mV$.

L'obbiettivo dell'esperimento, in questa configurazione, è quello di andare a osservare la caduta dell'intensità del segnale durante l'accrescimento del cristallo di paraidrogeno nella camera, da questo andare a fare una stima dell'assorbimento relativo e dello spessore del cristallo prodotto.

L'apparato viene preparato nei giorni precedenti, le pompe a vuoto portano la camera a $2.0 \pm 0.2 * 10^{-8} mbar$ e i criostati raffreddano la finestra di zaffiro a $3.20 \pm 0.05K$ e il convertitore OP a 25.06 ± 0.05 . Successivamente la valvola d'immissione viene aperta e l'idrogeno fluisce nel circuito, entra nel convertitore e infine si deposita sul dito freddo. Il processo prosegue per circa 90 minuti come riportato in Fig: 3.1, dove vengono trascritti i dati sperimentali monitorati nel tempo.

Time	T_1	T_2	Pressione camera (mbar)	Flusso(scc)	Segnale(mV)
14:00	3.24 ± 0.05	25.08 ± 0.05	$2.3 \pm 0.2 * 10^{-8}$	24.6 ± 0.3	388 ± 4
14:10	3.26 ± 0.05	25.11 ± 0.05	$2.2 \pm 0.2 * 10^{-8}$	4.7 ± 0.3	384 ± 4
14:18	3.25 ± 0.05	25.17 ± 0.05	$5.9 \pm 0.2 * 10^{-7}$	4.7 ± 0.3	394 ± 4
14:24	2.29 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$2.8 \pm 0.2 * 10^{-7}$	4.6 ± 0.3	398 ± 4
14:29	3.30 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$2.8 \pm 0.2 * 10^{-7}$	4.9 ± 0.3	372 ± 4
14:34	3.30 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$2.8 \pm 0.2 * 10^{-7}$	4.8 ± 0.3	308 ± 4
14:39	3.30 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$2.7 \pm 0.2 * 10^{-7}$	6.5 ± 0.3	287 ± 4
14:44	3.31 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$2.9 \pm 0.2 * 10^{-7}$	6.3 ± 0.3	284 ± 4
14:49	3.31 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$2.9 \pm 0.2 * 10^{-7}$	5.7 ± 0.3	286 ± 4
14:54	3.31 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$2.7 \pm 0.2 * 10^{-7}$	5.3 ± 0.3	289 ± 4
14:59	3.31 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$3.0 \pm 0.2 * 10^{-7}$	5.3 ± 0.3	296 ± 4
15:04	3.31 ± 0.05	25.19 ± 0.05	$2.9 \pm 0.2 * 10^{-7}$	5.2 ± 0.3	302 ± 4
15:09	3.31 ± 0.05	25.21 ± 0.05	$2.7 \pm 0.2 * 10^{-7}$	5.2 ± 0.3	305 ± 4
15:14	3.32 ± 0.05	25.18 ± 0.05	$2.7 \pm 0.2 * 10^{-7}$	5.3 ± 0.3	306 ± 4
15.25	34.50 ± 0.05	60.08 ± 0.05	$4.6 \pm 0.2 * 10^{-1}$	_	385 ± 4
15:30	40.23 ± 0.05	70.03 ± 0.05	$4.2 \pm 0.2 * 10^{-1}$		387 ± 4

Tabella 3.1: Dati esperimento

L'esperimento inizia alle 14:00 con l'apertura della valvola d'immissione dell'idrogeno, dalle 14:18 sono stati raccolti i dati ogni 5 minuti, il processo di produzione del pH_2 solido prosegue fino alle 15:14 quando il circuito d'immissione viene chiuso e i criostati spenti; i dati sono stati raccolti fino alle 15:30.

3.2.1 Analisi dati e stima spessore

Dai dati strumentali riportati in tabella 3.1 si posso effettuare rilevanti osservazioni e deduzioni:

- La pressione nella camera rimane costante nei primi dieci minuti e successivamente cresce di un fattore 10 assestandosi attorno a 10⁻⁷mbar. Si può dedurre che da quando l'idrogeno è stato immesso nel circuito a quando effettivamente fluisce contro il dito freddo sono necessari più di 10 minuti, questo avviene perché il processo di preraffreddamento rallenta il flusso e per attraversare il convertitore OP serve raggiungere una certa pressione che permette di attraversarlo e fluire nella camera. Inoltre la stabilità successiva indica che il paraidrogeno sta condensando sul dito freddo e ciò che non condensa viene espulso dalla pompa a vuoto. Infine una volta chiuso il flusso e spenti i criostati il paraidrogeno sublima tornando gas ma la pompa non riesce a compensare e quindi la pressione aumenta notevolmente, si osserva che successivamente sono necessarie svariate ore per riottenere il vuoto nella camera;
- Il flusso, misurato prima della camera, quando viene aperta la valvola d'immissione sale nei primi istanti a 25ssc/min per poi stabilizzarsi attorno ai 5scc/min durante il processo, inoltre alle 14:38 il regolatore di flusso è stato aperto ulteriormente, aumentando leggermente la portata ma senza influire particolarmente sugli altri valori;
- La temperatura misurata dal diodo sul convertitore OP, inizialmente aumenta nell'ordine del centesimo di grado e successivamente rimane costante durante tutto il processo, questo sta ad indicare un'ottima capacità refrigerante del criostato che riesce a mantenere costante la temperatura. Infine si osserva, come aspettato, una crescita importante della temperatura una volta spento il criostato a conferma della sua rilevanza per il mantenimento delle temperature criogeniche.
- Per l'andamento della temperatura relativo al dito freddo, vale la medesima considerazione. La temperatura praticamente costante di $3.30 \pm 0.05K$ è da considerarsi un ottimo risultato in quanto se la temperatura, durante il processo di deposizione fosse cresciuta eccessivamente non ci sarebbero state le condizioni per la cristallizzazione del gas.

L'analisi più significativa riguarda l'andamento del segnale rilevato tramite fotodiodo osservabile nel grafico Fig: 3.4. Il segnale rappresenta l'intensità luminosa in funzione del tempo trascorso, come si può ipotizzare il paraidrogeno solido assorbe radiazione luminosa, più esso è spesso più sarà il suo assorbimento e quindi il segnale rilevato sarà più debole.

Da questa considerazione e da quelle fatte sull'andamento della pressione di vuoto nella camera possiamo ipotizzare una suddivisione dell'esperimento in quattro intervalli:

- 1. Dalle 14:00 alle 14:24: dove l'intensità di segnale è pressoché costante mentre la pressione della camera aumenta attorno alle 14:15; questo sta ad indicare che il paraidrogeno inizia a fluire sulla finestra di zaffiro dopo circa 15 minuti ma non cristallizza immediatamente sulla finestra probabilmente andando a distribuirsi su tutto il dito freddo.
- 2. Dalle 14:24 alle 14:39: dove l'intensità di segnale diminuisce linearmente, in questo range avviene la formazione del paraidrogeno solido e la sua crescita nel tempo, aumentando infatti lo spessore e quindi l'assorbimento.

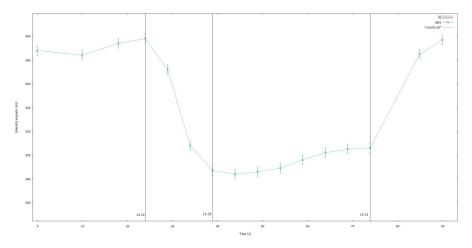


Figura 3.4: Andamento del segnale misurato in funzione del tempo

- 3. Dalle 14:39 alle 15:14: in questa regione l'intensità rimane pressoché costante indicando una situazione di equilibrio tra la deposizione di nuovi strati di paraidrogeno e l'evaporazione di quelli precedenti; si può osservare una leggera risalita attribuibile probabilmente a errori sperimentali o alla formazione di substrati con struttura cristallina con meno imperfezioni e quindi meno assorbimento.
- 4. Dalle 14:14 alle 14:30: successivo allo spegnimento dei criostati e alla chiusura del flusso, si osserva la risalita dell'intensità ai livelli precedenti la deposizione dovuta all'evaporazione completa del solido.

Riprendendo il lavoro di Fajardo [5] è possibile andare a stimare lo spessore del paraidrogeno solido prodotto tramite le misure d'intensità effettuate. Definendo lo spettro d'assorbimento in funzione del numero d'onda come

$$A_{10}(\overline{\nu}) = \log_{10} \frac{I_0(\overline{\nu})}{I(\overline{\nu})}$$

è possibile andare a stimare lo spessore del solido sfruttando l'insensibilità delle doppie transizioni a fononi zero. Fajardo ipotizza che integrando l'assorbimento modulato da una costante nella regione di transizione è possibile ricavarsi lo spessore con un errore stimato attorno al $\simeq 3\%$. Non essendo provvisti di uno spettro completo ma solo di misure d'intensità si fa uso dell'ipotesi che l'assorbimento sia dovuto principalmente alla transizione $Q_1(0) + S_0(0)$ tra $4490 - 4520cm^{-1}$.

Sfruttando questa ipotesi è possibile ottenere una stima dello spessore come riportato in tabella 3.2 prendendo come intensità di segnale di base $385 \pm 4mV$.

Time	Spessore	Crescita
14:29	$0.049 \pm 0.005 mm$	0.048mm
14:34	$0.32 \pm 0.03 mm$	0.27mm
14:39	$0.42 \pm 0.04 mm$	0.10mm
14:44	$0.44 \pm 0.04 mm$	0.02mm
14:49	$0.43 \pm 0.04mm$	-0.01mm

Tabella 3.2: Stima spessore pH_2 depositato

Il cristallo raggiunge quindi il suo massimo spessore di $0.44 \pm 0.04mm$ dove si instaura un equilibrio tra la potenza criogenica refrigerante e il continuo flusso di gas a temperatura superiore, infatti se si

riuscisse a portare il paraidrogeno gassoso, nel passaggio nel convertitore OP, a temperature inferiori dei 25K si otterrebbe un cristallo di spessore maggiore. Infine si è provveduto a stimare il tasso di crescita del cristallo mediante interpolazione lineare ottenendo valore di $c=33\pm7\mu m/min$. Tale valore rappresentativo della crescita è frutto di una serie di approssimazioni e propagazioni d'errori che lo portano ad avere un errore relativo non trascurabile del 22%.

Conclusioni

Dopo aver presentato le caratteristiche che rendono il paraidrogeno solido un interessante argomento di ricerca, sono state esposte le tecniche e i passaggi necessari per ottenerlo. Si è proseguito illustrando il progetto PHYDES, presente presso i Laboratori Nazionali di Legnaro, descrivendo i vari componenti e strumenti utilizzati. Durante la realizzazione dell'apparato sperimentale sono emerse una serie di problematiche, parzialmente risolte, le quali soluzioni hanno prodotto tecniche e configurazioni più efficaci per la formazione e caratterizzazione del paraidrogeno solido.

Nella formazione del cristallo sono stati ottenuti ottimi risultati, l'apparato prodotto è in grado di formare paraidrogeno solido sulla finestra di zaffiro in poco tempo, inoltre esso è in grado di mantenerlo nella sua forma solida per un tempo prolungato necessario per studiarlo e caratterizzarlo. Inoltre si considera un ottimo risultato il mantenimento quasi costante delle temperature sui criostati e il mantenimento del vuoto nella camera.

Per migliorare ulteriormente il sistema sarebbe opportuno riuscire a lavorare a temperature inferiori, in particolare nel convertitore OP se si riuscisse a raffreddare intorno al punto triplo si otterrebbe un minor residuo di ortoidrogeno ma sopratutto si riuscirebbe ad ottenere un solido più spesso. Equivalentemente questo risultato si otterrebbe aumentando la potenza criogenica del criostato collegato al dito freddo, ma questo verosimilmente risulta essere molto più complicato.

Per quanto riguardo la spettrometria sono stati riscontrati notevoli problemi, si è compreso la necessità di avere una sorgente infrarossa sufficientemente potente ma sopratutto un apparato ottico adeguato che limitasse al minimo la dispersione luminosa andando a concentrare il fascio solo sulla finestra di zaffiro ed evitando quindi altri tipi di assorbimenti. Il lavoro effettuato e il nuovo sistema ottico con specchi parabolici è stato sufficiente ad ottenere una buona intensità e un buon segnale sul rilevatore.

Il malfunzionamento dello spettrometro Equinox 55 ha bloccato molteplici volte il lavoro, in questo momento si trova in fase di riparazione e si auspica, una volta operativo, di riuscire a caratterizzare il solido prodotto. Inoltre, viste le problematiche avute, è in fase di discussione la possibilità di sostituirlo con uno spettrometro più affidabile.

Il progetto risulta essere molto promettente, risolti i problemi con lo spettrometro si potrà iniziare a caratterizzare quanto prodotto, andando a stimare eventuali impurità presenti, il residuo di ortoidrogeno presente, lo spessore, il tasso di crescita, ecc. Ci si aspetta probabilmente la presenza di picchi d'assorbimento non voluti a causa dell'aria presente nel percorso ottico e si valuterà la necessità o meno di ulteriori modifiche. Infine negli anni a venire si auspica di poter utilizzare l'apparato per effettuare misure di spettrometria di atomi o molecole intrappolati nel reticolo cristallino del paraidrogeno solido.

Bibliografia

- [1] Isac F. Silvera. «The solid molecular hydrogens in the condensed phase: Foundamentals and static properties». In: Reviews of Modern Physics 52 (April 1980), pp. 93-152
- [2] Ashok Bhandari, Alexandar P. Rollings, Levi Ratto and Jonathan D. Weinstein, et al. «High-purity solid parahydrogen». In: Review of Scientific Instruments 92, 073202 (2021) https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0049006
- [3] L. Sacramento, A.N. Oliveira, B.X. Alves, B.A. Silva, M.S. Li, W. Wolff, and C.L. Cesar. «Matrix isolation sublimation: An apparatus for producing cryogenic beams of atoms and molecules». In: Review of Scientific Instruments 86, 073109 (2015)

 https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4926774
- [4] K. Sundararajan, K. Sankaran, N. Ramanathan, R. Gopi. «Production and characterization of para-hydrogen gas for matrix isolation infrared spectroscopy». In: Journal of Molecular Structure 1117 (March 2016), pp. 181-191

 https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022285221000357
- [5] M. E. Fajardo, in «Physics and Chemistry at Low Temperatures», edited by L. Khriachtchev (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2011), pp. 167–202
- [6] Ashok Bhandar, Dr. Jonathan, D. Weinstein, in «High-Purity Solid Parahydrogen», edited by University of Nevada, Reno
- [7] Isaac F. Silvera. «The solid molecular hydrogens in the condensed phase: Fundamentals and static properties». In: Review of Modern Physics., 52:393-452, Apr 1980