UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA Facoltà di Ingegneria Laurea Specialistica in Ingegneria Elettronica

Studio teorico e sperimentale dell'interazione

laser - vetro farmaceutico

Laureando: Alberto Michielan

Relatore: Ch.mo Prof. Paolo Villoresi

Anno Accademico 2009/2010

Ad Antonia e Giovanni

Nota dell'autore

È statisticamente provato che sia quasi impossibile creare un documento scevro da errori. Quest'opera, seppur fatta con grande impegno, non ha la presunzione di rientrare in questa succitata strettissima cerchia, ragion per cui chiedo a voi lettori di avere la cortesia di perdonare eventuali errori oppure, per chi ne avesse la voglia, di segnalarmeli.

Alberto Michielan

Sommario

Dalla sua introduzione sperimentale nel 1960 fino ai giorni nostri il laser ha trovato sempre più largo impiego nella vita quotidiana di ognuno di noi, tanto che ogni giorno usiamo o abbiamo a che fare con oggetti contenenti un laser. Tale espansione non si è avuta però solamente per quanto riguarda la sfera civile degli "utenti finali", bensì ha riguardato anche e soprattutto molti processi industriali, in cui la presenza del laser ha permesso di eseguire lavorazioni più accurate, con minore scarto di materiali e maggiore automazione dei sistemi.

Le continue innovazioni in tale campo estendono sempre più l'utilizzo di questo strumento nei più svariati campi: lavorazioni industriali pesanti, delicate operazioni chirurgiche, grafica, entertainment... Insomma è uno strumento che fa parte di noi senza quasi che ce ne rendiamo conto. Ciò che ha dato inizio a questa tesi è la ricerca in ambito industriale di nuove tecniche per poter tagliare il vetro farmaceutico (in particolare i tubi da cui si ottengono le provette), in maniera alternativa a quella classica che fa uso di semplici seghe meccaniche anche se miniaturizzate.

Il problema maggiore del sistema esistente è la presenza di frammenti di vetro dovuti alla lavorazione, inaccettabili nel campo farmaceutico e che quindi costringono il produttore a scartare il pezzo finito; tale fenomeno non è sistematico, ma ha pur sempre una certa incidenza statistica. Il taglio meccanico del vetro produce infatti dei frammenti, che non sempre risultano rimovibili da una prima fase di pulitura; altro aspetto importante è quello che riguarda l'usura dei pezzi meccanici con cui vengono fatte le lavorazioni: il continuo attrito determina un consumo delle lame piuttosto alto.

Ciò che ci prefiggiamo di fare in questa tesi è uno studio che dia concreti risultati sulla possibile sostituzione del processo di taglio meccanico con un processo di taglio laser, o con una soluzione ibrida che comprenda un processo di incisione laser combinato con un processo termico che in seconda battuta separi il vetro precedentemente inciso, risolvendo così a monte il problema dei frammenti giacché questo tipo di taglio non ne introduce. Tale lavoro di ricerca verrà portato avanti in fasi diverse:

- 1. *studio del substrato*: per comprendere le reazioni di un materiale con la radiazione laser è necessario cercare di comprendere il più possibile come tale materiale si comporti dal punto di vista fisico;
- 2. *simulazione del processo ricercato al calcolatore*: per capire quale sia l'entità delle reazioni durante il processo la simulazione è una base necessaria che dà un'idea di come dovrebbe variare la reazione del materiale al variare dei parametri in gioco;
- 3. *allestimento dei banchi di prova*: una volta individuati i punti di partenza è necessario progettare e realizzare un setup che permetta di condurre i test in maniera opportuna;
- 4. esecuzione dei test e osservazione dei risultati: la parte fondamentale del nostro studio è chiaramente quella pratica, l'unico modo possibile per verificare le teorie e riaggiustare le ipotesi di partenza pervenendo così a delle conclusioni.

Ringraziamenti

Mi sembra giusto e doveroso, alla fine di questo lavoro, citare in questa piccola sezione quanti hanno contribuito, in tutto questo tempo, al compimento di questo studio. Sicuramente essi saranno molti più di quanti io possa citarne o anche solo ricordarne, non mi vogliano male coloro i quali non saranno esplicitamente nominati, spero basti loro sapere che sono loro grato per qualunque aiuto io possa aver ricevuto, anche il più piccolo.

Dai punti di vista tecnico, scientifico e pratico ringrazio innanzitutto il mio relatore, Ch.mo Prof. Paolo Villoresi, per la disponibilità ad accettarmi nel suo gruppo di ricerca e per l'assistenza datami in tutto questo tempo; un ringraziamento particolare voglio anche darlo al Dr. Fabiano Nicoletti e al Dr. Andrea Sardella per la collaborazione dimostrata in questi mesi e per i materiali sperimentali forniti. In seconda battuta credo meritino un ringraziamento speciale anche tutti i ragazzi del gruppo di ricerca del Luxor, in particolare Andrea Tomaello, Alberto Dall'Arche ed Enrico Favero, mentre un ringraziamento doppio va a Stefano Buratin per la pazienza e l'aiuto datomi nella fase di osservazione dei risultati al microscopio; di tutti loro ho preferito non citare i titoli, non per scorrettezza nei loro confronti ma perché li considero prima di tutto degli amici. Uno speciale ringraziamento va anche a Paolo Baracca, altro amico che stimo di cuore e che mi ha aiutato nell'impaginazione di questa tesi (che non è certo poca cosa per chi non è abituato).

Dal punto di vista umano invece, oltre ai già citati, la lista è davvero interminabile; cercherò di non dilungarmi troppo e di contenere al minimo i nomi.

Prima di tutto ringrazio di cuore i miei genitori, che in questi anni mi hanno sempre sostenuto, incoraggiato e dato fiducia, lasciandomi la rara possibilità di dedicarmi solamente ai miei studi senza dovermi preoccupare d'altro. Secondariamente ringrazio i miei nonni materni, purtroppo non più in questo mondo e ai quali questa tesi è dedicata, che porterò sempre nel cuore: assieme ai miei genitori e alla carissima zia Lauretta mi hanno insegnato, prima del mio percorso universitario, cosa sia il sacrificio e quale sia anche la bellezza della sfida con se stessi, dell'impegno costante per raggiungere un risultato.

Un grazie va anche a tutti i miei professori che in questi sei anni mi hanno dato l'occasione di crescere sia culturalmente che umanamente, dai primi corsi di analisi del primo anno fino agli ultimi corsi specialistici, mentre per quanto riguarda l'aspetto burocratico è doveroso ringraziare sia le gentili segretarie dei D.E.I. che più di una volta mi hanno letteralmente tirato fuori dai guai.

Vorrei ora ringraziare tutti quegli amici che in questi anni di università e in particolare in quest'ultimo periodo mi sono stati vicini, mi hanno sopportato e mi hanno fornito la giusta dose di svago e divertimenti, quella necessaria per mandare avanti la vita con gioia; poiché sono veramente troppi rischierei di lasciarne fuori qualcuno, quindi mi limiterò solamente a coloro che ho sentito assiduamente nell'ultimo periodo (assicurando a tutti gli altri che li porto comunque nel cuore): grazie Giulia, Nicola, Matteo, Francesca, Luca, Matteo, Giovanni, Diego, Paolo.

Per lo stesso motivo un mio ringraziamento va anche in generale a tutti gli amici del Gruppo Sbandieratori e Musici della Contrada della Cerva di Noale, e in particolare ai facenti parte del G.S.A. che sono forse il "miglior peggior" gruppo di amici che uno possa desiderare.

Infine, sperando di non fare la figura dello spocchioso, vorrei ringraziare anche una persona che spesso dimentico e senza la quale gran parte di questo lavoro non sarebbe stata fatta: me stesso.

Indice

1	i funzionamento dei laser	1				
	1.1	.1 Il dualismo onda-particella nella luce				
	1.2	.2 L'interazione tra luce e materia				
	1.3	1.3 L'amplificazione della radiazione				
		1.3.1	I coefficienti di guadagno e di fase	9		
		1.3.2	Il pompaggio	11		
		1.3.3	La saturazione di guadagno	14		
	1.4	L'oscil	lazione laser	16		
	1.5	Le car	atteristiche del fascio laser	19		
		1.5.1	Flusso e potenza	19		
		1.5.2	Distribuzione spettrale	22		
		1.5.3	Coerenza	26		
		1.5.4	Profilo spaziale	29		
2 Il laser CO_2				33		
	2.1	.1 I laser a gas				
	2.2I laser a gas molecolare \ldots \ldots \ldots 2.3Il laser CO_2 \ldots \ldots		a gas molecolare	35		
			CO_2	36		
		2.3.1	Funzionamento di un laser CO_2 generico $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	36		
		2.3.2	Il laser CO_2 del laboratorio $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	42		
3	Il vetro e le sue proprietà					
	3.1 Composizione chimica e struttura					
	3.2 Principali parametri per un vetro comune					

	3.3 Viscosità \ldots		ità	50			
		3.3.1	Definizione della viscosità e punti caratteristici	50			
		3.3.2	Variazione della viscosità con la temperatura	51			
	3.4	Propri	età meccaniche	54			
		3.4.1	Elasticità del vetro	54			
		3.4.2	Resistenza del vetro alla rottura	55			
		3.4.3	Origine e propagazione delle fratture nel vetro	57			
		3.4.4	Fatica statica	59			
		3.4.5	Resistenza al contatto	61			
	3.5	Propri	età termiche	64			
	3.6	6 Proprietà chimiche					
	3.7	7 Proprietà ottiche					
	3.8	Il vetr	o farmaceutico	73			
1	Simulazioni numeriche 2D e temperatienti dell'interazione lacortra						
4	л 1	Il mod	ello COMSOL utilizzato	78			
	4.1 1 2	Rigult	ati dati dalla simulazione	82			
	4.4	Tusuite		02			
5	Test	t in lat	poratorio e risultati sperimentali	89			
	5.1	I vari tipi di banco prova					
	5.2	tati ottenuti	103				
		5.2.1	Prove ad altissima potenza	103			
		5.2.2	Prove ad alta potenza	109			
		5.2.3	Prove a bassa potenza	113			
		5.2.4	Prove a potenza media	129			
6	Con	clusio	ni	141			
A	Cal	colo de	el cofficiente di fase per un profilo lorentiziano	143			
в	Approfondimenti sul pompaggio del laser						
	B.1	Calcol	o dell'inversione di popolazione N a partire dalle rate equations	145			
		B.1.1	Rate equations in assenza di amplificazione della radiazione $\ . \ . \ .$	146			
		B.1.2	Rate equations in presenza di amplificazione della radiazione	147			

	B.2	Variazione del pompaggio R al variare dell'inversione di popolazione N	149		
	B.3	Sistema di pompaggio a tre livelli	150		
	B.4	Saturazione di guadagno	151		
С	Calo	colo della trasmittanza ottimale dello specchio d'uscita	153		
Bi	Bibliografia				

CAPITOLO 1

Principi di funzionamento dei laser

Il termine *LASER* è acronimo di *Ligth Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, ossia amplificazione della luce per emissione stimolata di radiazioni (ovvaimente elettromagnetiche). Tale principio è fondamentale per ottenere l'amplificazione coerente della luce.

In linea generale si parla solitamente di luce facendo riferimento alla parte visibile dello spettro elettromagnetico, ossia onde la cui frequenza ν ricade nell'intervallo 385–790 THz (in termini di lunghezze d'onda, dal violetto al rosso, $\lambda = 380$ –780 nm, secondo la relazione $\lambda = c/\nu$); volendo essere precisi lo stesso principio di amplificazione si può attuare anche nella regione ultravioletta e infrarossa, anzi il *laser* deriva dall'estensione al campo visibile di un concetto precedentemente proposto ed applicato nel campo delle microonde (ossia il *maser*), di lunghezza d'onda maggiore rispetto ai raggi IR.

La luce visibile quindi non è altro che una piccola parte (ma molto importante) dell'intero spettro elettromagnetico, che va dalle onde radio fino ai raggi γ , come illustrato in figura 1.1.

1.1 Il dualismo onda-particella nella luce

Le radiazioni (onde) elettromagnetiche sono una combinazione di due campi, uno elettrico ed uno magnetico, tra loro ortogonali, che si propagano lungo l'asse ortogonale ad entrambi. Partendo dalle equazioni di Maxwell arriviamo a scrivere le equazioni alle derivate parziali



Figura 1.1: Lo spettro elettromagnetico.

delle onde:

$$\nabla^2 \vec{E} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \qquad \qquad \nabla^2 \vec{B} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0$$

La soluzione di queste equazioni è un'onda che si propaga a velocità costante:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu}}$$

A differenza delle onde meccaniche, che necessitano di un mezzo fisico per potersi propagare, le onde elettromagnetiche si propagano anche nel vuoto, anzi nel vuoto si propagano alla massima velocità possibile, quella della luc c (mentre nel mezzo vengono rallentate di una fattore pari all'indice di rifrazione n, v = c/n):

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$$

in cui ε_0 , $\mu_0 \in \varepsilon$, μ sono la permettività elettrica e la permeabilità magnetica rispettivamente nel vuoto e nel mezzo ($\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m e } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$).

È possibile descrivere completamente l'onda tramite una funzione complessa dello spazio $\vec{r} = (x, y, z,)$ e del tempo t:

$$U(\vec{r},t) = a(\vec{r}) \exp[j\varphi(\vec{r})] \exp(j2\pi\nu t)$$

in cui $a(\vec{r})$ è l'ampiezza dell'onda e $\varphi(\vec{r})$ è la sua fase. La funzione d'onda complessa deve ovviamente soddisfare l'equazione:

$$\nabla^2 U - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = 0$$

e la sua parte reale (intesa come semisomma di U e della sua complessa coniugata U^*) non è altro che la funzione d'onda $u(\vec{r},t) = a(\vec{r}) \cos[2\pi\nu t + \varphi(\vec{r})]$ che a sua volta soddisfa l'equazione delle onde

$$\nabla^2 u - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$$

In figura 1.2 abbiamo una rappresentazione di un'onda elettromagnetica monocromatica (cioè di un'unica frequenza ν) scomposta nelle sue componenti di campo elettrico e magnetico.



Figura 1.2: Rappresentazione di un'onda EM.

Il comportamento ondulatorio ci permette di spiegare agevolmente, a partire dalle equazioni d'onda sopracitate, fenomeni come l'interferenza e la diffrazione, osservabili quotidianamente per esempio quando la luce attraversa uno schermo con delle fenditure per poi mettersi a fuoco su un muro retrostante.

Per poter capire le dinamiche che permettono l'azione laser, tutt'altro che spontanea, è necessario esporre, a complemento della natura ondulatoria della luce, qualche proprietà della sua natura corpuscolare.

I fotoni sono le unità base che compongono un fascio di luce, il loro legame con le onde sta soprattutto nell'informazione legata alla frequenza e alla fase, mentre l'ampiezza è un parametro che descrive a livello di gruppo la quantità di fotoni in gioco (intesa come flusso di fotoni).

La frequenza ν è la caratteristica che determina l'energia dei singoli fotoni, infatti possiamo esprimere l'energia di ogni quanto di luce secondo la ben nota legge:

$$E = h\nu$$

in cui h è la costante di Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$). La natura corpuscolare e la divisione in quanti di energia danno una spiegazione di importanti fenomeni come l'effetto fotoelettrico.

La fase $\varphi(\vec{r})$ è invece legata alla coerenza del fascio, di cui parleremo dopo aver esposto cosa avviene nell'interazione tra fotoni e materia.

1.2 L'interazione tra luce e materia

Le possibili interazioni tra radiazione elettromagnetica e materia sono essenzialmente di tre tipi: si può avere assorbimento di fotoni negli atomi, emissione spontanea di fotoni dagli atomi ed emissione di fotoni stimolata da altri fotoni.

Poiché abbiamo detto che ad ogni fotone è associata una certa energia dipendente dalla frequenza dobbiamo innanzitutto specificare che, per avere interazioni tra un certo materiale e dei fotoni di una data energia, è necessario che nel materiale stesso ci siano dei livelli energetici per gli elettroni che permettano un salto energetico (da un livello ad un altro) di energia pari a quella del fotone in questione. Al fine di illustrare più facilmente i tre fenomeni citati prendiamo in considerazione due livelli energetici di un atomo, il livello 1 con associata E_1 ed il livello 2 con associata E_2 , in cui E_1 sia lo stato a minima energia, ossia lo stato naturale di equilibrio.

È opportuno specificare che i livelli energetici che useremo per spiegare le interazioni tra luce e materia possono essere di diversa natura, a seconda dell'energia della radiazione in gioco: per radiazioni visibili e UV si tratta di salti di livello elettronico veri e propri, ma per radiazioni ad energia inferiore, come quelle IR e le microonde, l'energia è scambiata per la vibrazione delle molecole o per la rotazione o torsione su loro stesse. Perciò, quantunque sia mentalmente più semplice immaginarsi un salto di livello inteso come cambiamento del numero quantico principale n, è bene ricordare che gli stati energetici ad alta e bassa energia si possono anche intendere all'interno di uno stesso livello n ma al variare degli altri numeri quantici.

Emissione Spontanea L'emissione spontanea è un fenomeno che consiste nella liberazione di un fotone di energia

$$E = h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

derivata dal decadimento spontaneo di un atomo da uno stato di maggiore energia ad uno di energia minore (il passaggio dal livello 2 al livello 1 è quello che tende a riportare il sistema verso lo stato di equilibrio, perciò è un processo spontaneo).



Figura 1.3: Emissione spontanea.

In una cavità laser di volume V la probabilità di emissione spontanea di un singolo fotone per decadimento di un elettrone ad alta energia è pari a:

$$p_{\rm sp} = \frac{c}{V} \, \sigma(\nu)$$

in cui $\sigma(\nu)$ è la sezione d'urto: è un parametro che ha l'unità di misura di una superficie e dà un'effettiva idea di quanto il processo di emissione sia probabile per una certa frequenza ν ($\sigma(\nu)$ dipende da una parte quantitativa S ed una parte di profilo $g(\nu)$ che ne determina la forma al variare della frequenza).

A livello statistico, considerando un grande numero di atomi in gioco, è possibilie stabilire la legge che governa l'emissione spontanea dei fotoni: partendo da un numero iniziale di atomi eccitati N(0) e ponendo $dN/dt = -p_{\rm sp}N$ (ossia legando la probabilità di emissione spontanea al numero effettivo di atomi eccitati presenti nel sistema) ne deriva una dipendenza esponenziale decrescente dal tempo, ossia

$$N(t) = N(0) \exp(-p_{\rm sp} t)$$

in cui la costante di tempo di proprio $1/p_{\rm sp}$. Integrando la densità di probabilità su tutti i possibili modi in una cavità pesati secondo la densità dei modi stessi $M(\nu) = 8\pi\nu^2/c_3$ otteniamo

$$P_{\rm sp} = M(\nu_0) \, c \, \bar{S} = \frac{8\pi \bar{S}}{\lambda^2} = \frac{1}{t_{\rm sp}}$$

in cui $\lambda = c/\nu_0$ è la velocità della luce nel mezzo e $\bar{S} = \int_0^\infty \bar{\sigma}(\nu) d\nu$ (il termine $\bar{\sigma}(\nu)$ indica la sezione d'urto media).

Siamo arrivati a definire una costante di tempo $t_{\rm sp}$ che è il tempo di vita spontaneo della transizione $2 \rightarrow 1$.

Assorbimento L'assorbimento è un fenomeno opposto al precedente che avviene in maniera spontanea quando un fotone di energia $h\nu = E_2 - E_1$ colpisce un sistema in cui la popolazione del livello 1 sia considerevolmente più numerosa di quella del livello 2 a maggiore energia (ossia un sistema nel normale stato di equilibrio): $N_1 \gg N_2$. Durante questo processo il fotone si annichilisce ed un elettrone passa dallo stato energetico inferiore a quello superiore (come illustrato in figura 1.4).



Figura 1.4: Assorbimento.

Come nel caso dell'emissione, in una cavità laser di volume V la densità di probabilità di assorbimento di un singolo fotone di un dato modo di frequenza ν è ancora pari a

$$p_{\rm ab} = \frac{c}{V} \, \sigma(\nu)$$

Considerando ora un gran numero di fotoni n di un dato modo, abbiamo che la densità di probabilità che un fotone sia assorbito da un atomo è n volte maggiore:

$$P_{\rm ab} = n \, \frac{c}{V} \, \sigma(\nu)$$

Emissione Stimolata L'emissione stimolata è un fenomeno per cui un atomo che si trovi in uno stato elettronico ad alta energia E_2 , colpito da un fotone di energia $E = E_2 - E_1$, emette un fotone dello stesso tipo ritornando così nello stato a minore energia E_1 . La presenza nella cavità laser di un fotone di una specifica frequenza, direzione di propagazione e polarizzazione stimola l'emissione di un perfetto duplicato con le stesse caratteristiche del fotone originale (come si nota in figura 1.5). Come è facile intuire tale fenomeno di amplificazione dei fotoni è quello alla base dell'amplificazione laser (poiché i fotoni "clone" sono anch'essi in grado di dare luogo ad emissione stimolata, creando così un fenomeno a catena).



Figura 1.5: Emissione stimolata.

Anche per l'emissione stimolata si ha che la densità di probabilità di questo evento in una cavità di volume V per una certa frequenza ν è:

$$p_{\rm st} = rac{c}{V} \, \sigma(
u)$$

Identicamente al caso dell'assorbimento, se ci sono n fotoni nel modo allora la densità di probabilità che uno di essi stimoli l'atomo eccitato ad emettere un fotone identico è n volte maggiore:

$$P_{\rm st} = n \, \frac{c}{V} \, \sigma(\nu)$$

Possiamo quindi definire nella stessa maniera le densità di probabilità per l'assorbimento e per l'emissione stimolata dei fotoni: $W_i \equiv P_{ab} = P_{st}$. Considerando la densità di flusso di fotoni $\phi = I/h\nu$, riscrivibile come $\phi = nc/V$ abbiamo che:

$$W_{\rm i} = \phi \, \sigma(\nu)$$

Tendendo in considerazione la densità spettrale di energia $\rho(\nu)$ (energia per unità di banda per unità di volume) della luce policromatica multimodo contenuta in una cavità di volume V e integrando su tutte le frequenza ν ottenamo:

$$W_{\rm i} = \frac{\lambda^3}{8\pi h \, t_{\rm sp}} \, \varrho(\nu_0)$$

Utilizzando i coefficienti di Einstein siamo in grado di riscrivere le densità di probabilità dei processi sopra esposti in questo modo:

$$P_{\rm sp} = \mathbb{A} \qquad W_{\rm i} = \mathbb{B}\varrho(\nu_0)$$

in cui i coefficient
i \mathbbm{A} e \mathbbm{B} valgono

$$\mathbb{A} = \frac{1}{t_{\rm sp}} \qquad \mathbb{B} = \frac{\lambda^3}{8\pi h \, t_{\rm sp}}$$

Il rapporto tra i duie coefficienti risulta essere:

$$\frac{\mathbb{B}}{\mathbb{A}} = \frac{\lambda^3}{8\pi h}$$

I tre fenomeni di emissione spontanea, assorbimento ed emissione stimolata sono sempre presenti contemporaneamente in un sistema, ma la loro probabilità cambia a seconda dello stato in cui si trova il sistema stesso; come già accennato, in situazione di equilibrio gli atomi si trovano per la maggior parte ad un livello energetico basso E_1 , quindi poiché $N_1 \gg N_2$ è molto più probabile che avvenga l'assorbimento; al contrario quando la maggior parte degli atomi è nello stato a maggiore energia E_2 è molto più probabile l'emissione di fotoni (spontanea o stimolata) giacché con $N_1 \ll N_2$ risulta difficile trovare qualche atomo in uno stato di bassa energia che possa assorbire eventuali fotoni.

1.3 L'amplificazione della radiazione

L'emissione stimolata è il principio che sta alla base dell'amplificazione della radiazione; grazie ad essa si può infatti ottenere un'amplificazione coerente della luce, in cui cioè non sia aumentata solamente la quantità di fotoni, ma si abbia anche il mantenimento della fase. Tramite emissione stimolata si crea un fotone clone dell'originale per quanto riguarda frequenza, polarizzazione e direzione (e il nuovo fotone può a sua volta dar luogo ad emissione stimolata), perciò il processo è limitato ad una stretta banda in cui il salto di energia ΔE tra i due livelli $(2 \rightarrow 1)$ sia pari all'energia dei fotoni incedenti e uscenti.

Questo processo è ottenibile tramite l'uso di un mezzo attivo che renda possibile un'inversione di popolazione stabile tra livello 2 e livello 1, ossia in cui si abbia $N_2 \gg N_1$, e per ottenere ciò è necessario coinvolgere almeno un terzo livello (parleremo nel capitolo 1.3.2 del pompaggio e dei sistemi a tre e quattro livelli).

1.3.1 I coefficienti di guadagno e di fase

I tre tipi di interazione tra fotoni ed atomi sono responsabili di effetti diversi sulla radiazione: l'assorbimento comporta un'attenuazione del fascio, l'emissione stimolata determina un'amplificazione mentre l'emissione spontanea introduce del rumore. Poiché le probabilità di assorbimento e di emissione stimolata di un fotone da parte di un singolo atomo sono identiche, è per forza necessario che il numero di atomi eccitati sia molto maggiore di quelli in stato di equilibrio se si vuole ottenere un'amplificazione del fascio.

Più precisamente, se chiamiamo N la differenza di densità di popolazione ($N = N_2 - N_1$), troviamo che la densità del flusso di fotoni varia mentre ci si sposta nella direzione di propagazione z (vedi figura 1.6) nel seguente modo:

$$d\phi = N W_{\rm i} dz$$

e dato che $W_{\rm i} = \phi \, \sigma(\nu)$ troviamo

$$\frac{d\phi(z)}{dz} = \gamma(\nu)\,\phi(z)$$

in cui $\gamma(\nu)$ è il guadagno di densità di flusso di fotoni per unità di lunghezza del mezzo attivo e vale

$$\gamma(\nu) = N\sigma(\nu)$$

È possibile, nel caso in cui N sia negativo, che il guadagno $\gamma(\nu)$ sia anch'esso negativo: ciò significa che il mezzo non amplifica la radiazione bensì la attenua.

Il guadagno vero e proprio $G(\nu)$ esprime l'amplificazione della densità del flusso di fotoni ed è definito come rapporto tra densità di fluisso in uscita $\phi(\mathbf{d})$ e densità di flusso in ingresso $\phi(0)$; esso dipende esponenzialmente dallo spazio percorso (nella direzione z) e supponendo che la regione attiva sia lunga \mathbf{d} abbiamo

$$G(\nu) = \exp[\gamma(\nu) \, \boldsymbol{d}]$$



Figura 1.6: Intensità del flusso di fotoni in un fascio che attraversa un mezzo attivo.

È importante notare che il coefficiente di guadagno $\gamma(\nu)$ — e quindi $G(\nu)$ — dipende dalla frequenza: $\gamma(\nu)$ è una curva il cui profilo raggiunge il suo massimo nei pressi della frequenza di risonanza $\nu_0 = (E_2 - E_1)/h$ ma diminuisce spostandosi da tale frequenza. La larghezza di tale curva (intesa come FWHM – Full Width Half Maximum, o larghezza a metà altezza) è determinante per determinare quanto monocromatico sia un fascio e di conseguenza quale sia l'amplificazione massima alla frequenza di risonanza ν_0 (minore è il range di frequenze su cui si distribuisce l'amplificazione e maggiore è l'amplificazione massima a ν_0).

Per un profilo di tipo lorentziano, in cui

$$g(\nu) = \frac{\Delta \nu / 2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta \nu / 2)^2}$$

abbiamo un coefficiente di guadagno ancora lorentziano (figura 1.7), con medesima larghezza $\Delta \nu$:

$$\gamma(\nu) = \gamma(\nu_0) \frac{\Delta \nu/2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta \nu/2)^2}$$

in cui $\gamma(\nu_0) = N(\lambda^2/4\pi^2 t_{\rm sp}\Delta\nu)$ è il coefficiente di guadagno alla frequenza centrale ν_0 e dipende da $\Delta\nu$.

Come il guadagno, anche la fase non risponde ad un andamento ideale, ma presenta degli slittamenti mentre la radiazione si propaga nel mezzo attivo. Il coefficiente di fase $\varphi(\nu)$ (phase-shift per unità di lunghezza) è però legato al coefficiente di guadagno $\gamma(\nu)$ tramite la trasformata di Hilbert, cosicché risulta possibile determinare $\varphi(\nu)$ dalla conoscenza di $\gamma(\nu)$ a tutte le frequenze. Giacché $\gamma(\nu)$ di riferisce all'intensità ottica I(z) mentre $\varphi(\nu)$ si riferisce all'ampiezza complessa del campo elettrico E(z) sfruttiamo la proporzionalità tra I ed E ($I \propto |E|^2$) per poter legare $\gamma(\nu)$ a $\varphi(\nu)$.



Figura 1.7: Coefficiente di guadagno $\gamma(\nu)$ per un amplificatore laser con profilo lorentziano.

Approssimando le funzioni esponenziali (da cui E dipende per i parametri $\gamma(\nu) \in \varphi(\nu)$) con la serie di Taylor arrestata al primo termine e facendo poi uso delle proprietà della trasformata di Hilbert (si veda l'appendice A per il procedimento completo) arriviamo a dare il coefficiente di fase $\varphi(\nu)$ in funzione del coefficiente di guadagno $\gamma(\nu)$ per un profilo lorentziano a banda stretta (cioè con $\Delta\nu \ll \nu_0$):

$$\varphi(\nu) = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu} \, \gamma(\nu)$$

Per un profilo lorentziano abbiamo uno slittamento della fase positivo per frequenze maggiori di quella centrale ν_0 e negativo per quelle minori (come mostrato in figura 1.8). Alla frequenza di risonanza abbiamo invece il massimo guadagno e nessuna modifica alla fase.

1.3.2 Il pompaggio

Siamo arrivati a stabilire che per ottenere l'amplificazione è necessario imporre al sistema una forte inversione di popolazione, necessaria per favorire l'emissione stimolata e non l'assorbimento. Una tale sitauzione (decisamente fuori equilibrio) si può ottenere solamente mediante un processo continuo che svuoti il livello 1 a bassa energia e riempia il livello 2 a più alta energia, in modo da mantenere elevato il valore di $N = N_2 - N_1$: questo processo va sotto il nome di *pompaggio*. Per la precisione il *pompaggio* è solamente una parte dell'intero processo, e si riferisce ai fenomeni che portano gli elettroni del sistema al livello 2 (R_2);



Figura 1.8: Coefficienti di guadagno $\gamma(\nu)$ e di fase $\varphi(\nu)$ per un amplificatore laser con profilo lorentziano.

a tale processo ne è abbinato uno duale, il *de-pompaggio*, che invece sottrae elettroni dal livello 1 $(-R_1)$.

In un ipotetico sistema a due livelli, 1 e 2, pompaggio e depompaggio sono i fenomeni associati all'assorbimento (infatti l'assorbimento toglie elettroni dal livello 1 portandoli al livello 2). Analizziamo però un simile sistema: in condizione di equilibrio la presenza di atomi eccitati è scarsa, perciò il livello è molto popolato mentre il livello 2 è molto povero di elettroni; tramite pompaggio si iniziano a spostare elettroni con una transizione $1 \rightarrow 2$ tramite l'uso di fotoni in risonanza, e ciò accade facilmente finché $N_1 \gg N_2$; a mano a mano che il livello 1 si svuota il processo diventa sempre meno probabile, fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio dinamico in cui $N_1 = N_2$ in cui l'azione di pompaggio $1 \rightarrow 2$ è contrastata da quella di emissione $2 \rightarrow 1$, perfettamente equiprobabile. In tale situazione risulta perciò impossibile ottenere un'inversione di popolazione e quindi un'emissione di luce laser.

Come già accennato in precedenza è perciò necessario il coinvoglimento almeno di un terzo livello, anche se più spesso i laser fanno uso di un sistema a quattro livelli (perché richiede minori prestazioni in fase di pompaggio).

Nello schema *a quattro livelli* (presentato in figura 1.9) i due livelli tra cui avviene la transizione laser (1 e 2) sono compresi, a livello energetico, entro altri due: il livello 3 ad energia più alta ed il livello 0 ad energia più bassa (detto ground state); all'equilibrio quindi anche il livello 1 risulta praticamente spopolato, rendendo così quasi impossibile la transizione $1 \rightarrow 2$ dovuta all'assorbimento dei fotoni. Il pompaggio R ora porta gli elettroni dal livello più basso a quello più alto $(0 \rightarrow 3)$, lasciando invariati i livelli 1 e 2 (si presume che le velocità di pompaggio verso il livello 3 e depompaggio dal livello 0 siano identiche). La transizione $3 \rightarrow 2$ è molto rapida (il tempo di decadimento spontaneo τ_{32} è molto breve) e ciò fa in modo che il livello 2 venga popolato molto in fretta ($R_2 = R$) e che rimanga popolato per via di un tempo di decadimento verso i livelli inferiori τ_2 (relativamente) lungo. La transizione $1 \rightarrow 0$ dev'essere invece simile alla transizione $3 \rightarrow 2$, in modo che la brevità di τ_1 possa mantenere il livello 1 essenzialmente spopolato (quindi l'assenza di depompaggio dal livello 1 comporta $R_1 = 0$): in questo modo si può ottenere l'inversione di popolazione. Vi sono quindi quattro livelli energetici coinvolti nel processo, ma solamente due sono quelli di interesse per la radiazione laser $2 \rightarrow 1$.



Figura 1.9: Livelli di energia e tempi di decadimento per un sistema a quattro livelli.

In assenza di radiazione esterna $(W_1 = \phi = 0)$ e con le considerazioni precedentemente fatte sul pompaggio $R_2 = R$ e sul depompaggio $R_1 = 0$, abbiamo un'inversione di popolazione in stato stazionario (si veda l'appendice B.1 per il calcolo di N_0) pari a

$$N_0 = R \,\tau_2 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}}\right)$$

Nella maggior parte dei sistemi a quattro livelli inoltre la componente non radiativa della transizione $2 \rightarrow 1$ è trascurabile ($t_{\rm sp} \ll \tau_{\rm nr}$) e $\tau_{20} \gg t_{\rm sp} \gg \tau_1$, cosicché

$$N_0 \approx R t_{\rm sp}$$

 $\tau_{\rm s} \approx t_{\rm sp}$

e quindi

$$N \approx \frac{R t_{\rm sp}}{1 + t_{\rm sp} W_{\rm i}}$$

In quest'ultima formula non si tiene conto delle modifiche al pompaggio R date dalla crescente inversione di popolazione N sul totale della popolazione $N_{\rm a}$. Includendo queste ultime (si veda l'appendice B.2 per ulteriori informazioni) otteniamo

$$N = \frac{N_0}{1 + \tau_{\rm s} W_{\rm i}}$$

in cui $N_0 \in \tau_{\rm s}$ or a valgono

$$N_0 \approx \frac{t_{\rm sp} N_{\rm a} W}{1 + t_{\rm sp} W}$$
$$\tau_{\rm s} \approx \frac{t_{\rm sp}}{1 + t_{\rm sp} W}$$

che, nel caso di pompaggio debole ($W \ll 1/t_{\rm sp}$), danno nuovamente i risultati sopraesposti.

Per quanto riguarda i sistemi di pompaggio *a tre livelli*, in cui il ground level (livello 0) e il livello più basso della radiazione laser (livello 1) coincidono, rimandiamo all'appendice B.3, limitandoci a segnalare che in tali sistemi il pompaggio dev'essere molto più spinto: infatti se il pompaggio non interessa almeno la metà del totale degli atomi presenti $N_{\rm a}$ il sistema non amplifica la radiazione bensì la attenua.

1.3.3 La saturazione di guadagno

Il coefficiente di guadagno $\gamma(\nu)$ trovato nel paragrafo 1.3.1 dipende dalla differenza di popolazione N (determinata dal pompaggio), che a sua volta dipende dalla probabilità di transizione W_i , quest'ultima dipendente dalla densità del flusso di fotoni ϕ di cui è composta

la radiazione. Esiste quindi una relazione tra il guadagno e la densità di flusso dei fotoni; per questo motivo l'amplificazione laser non rimane lineare ma è soggetta al fenomeno di saturazione di guadagno: aumentando il flusso d'ingresso per causare l'emissione stimolata il laser raggiunge la sua quantità massima di radiazione emessa (in senso assoluto), perciò aumentando ulteriormente il flusso non si ha ulteriore amplificazione ma al contrario si riscontra una diminuzione della stessa (giacché il flusso in ingresso aumenta ma quello in uscita rimane costante).

Il coefficiente di guadagno che tiene conto dell'effetto di saturazione ha la seguente espressione (figura 1.10):

$$\gamma(\nu) = \frac{\gamma_0(\nu)}{1 + \phi/\phi_{\rm s}(\nu)}$$

in cui $\gamma_0(\nu) = N_0 \sigma(\nu)$ è il coefficiente di guadagno valido ai piccoli segnali (ossia per flussi ϕ bassi) e $\phi_s(\nu) = 1/\tau_s \sigma(\nu)$ è la densità di flusso di fotoni di saturazione (ossia la densità di flusso per ottenere un guadagno dimezzato). Si rimanda all'appendice B.4 per chiarificazioni su γ_0 , $\phi_s(\nu)$ e sul procedimento che porta a legare il guadagno $\gamma(\nu)$ al flusso ϕ .



Figura 1.10: Andamento del coefficiente di guadagno in saturazione normalizzato in funzione della densità di flusso di fotoni in ingresso normalizzata.

Il coefficiente di guadagno di saturazione (guadagno per unità di lunghezza) permette di ricalcolare il guadagno inteso come rapporto tra densità di flusso di fotoni in ingresso e in uscita $G = \phi(\mathbf{d})/\phi(0)$ nei due seguenti casi:

1. se $\phi(d)/\phi_{\rm s} \in \phi(0)/\phi_{\rm s} \ll 1$, essi stanno in relazione lineare tra loro e

$$\phi(\boldsymbol{d}) \approx \phi(0) \exp(\gamma_0 \, \boldsymbol{d})$$

e il guadagno è quello precedentemente trovato in condizioni di piccolo segnale, con il coefficiente di guadagno indipendente dalla densità di flusso di fotoni in ingresso (ossia quando $\gamma \approx \gamma_0$): $G \approx \exp(\gamma_0 d)$;

2. se $\phi({\pmb d})/\phi_{\rm s}$ e $\phi(0)/\phi_{\rm s}\gg 1$ otteniamo invece

$$egin{aligned} \phi(oldsymbol{d}) &pprox \phi(0) + \gamma_0 \, \phi_{
m s} \, oldsymbol{d} \ &pprox \phi(0) + rac{N_0 \, oldsymbol{d}}{ au_{
m s}} \end{aligned}$$

ossia in condizioni di saturazione gli atomi del mezzo attivo continuano ad emettere una densità di flusso di fotoni costante pari a $N_0 d/\tau_s$ e la maggior parte dei fotoni sono passati dall'ingresso all'uscita senza essere amplificati.

Per condizioni intermedie rispetto a quelle sopraindicate risulta necessario calcolare di volta in volta la soluzione. La figura 1.11 mostra gli andamenti appena descritti.

Anche in questo caso rimandiamo all'appendice B.4 per la visione del procedimento che porta ai risultati esposti.

1.4 L'oscillazione laser

Il laser è un oscillatore ottico in cui il mezzo attivo sottoposto a pompaggio funge da amplificatore. Tale risuonatore amplifica la luce in maniera coerente in una banda molto stretta, che dipende essenzialmente dal profilo di riga della transizione atomica usata per l'azione laser (si veda in proposito il paragrafo1.5.2).

Un oscillatore reale, costituito da due specchi tra i quali è posto il materiale attivo, deve tener conto però dello sfasamento provocato all'onda durante il percorso della cavità: lo sfasamento per unità di lunghezza è pari al numero d'onda della radiazione, ovverosia

$$k = \frac{2\pi\nu}{c}$$



Figura 1.11: Andamento della densità di flusso di fotoni in uscita in funzione di quella d'ingresso, normalizzate a ϕ_s , e guadagno in funzione della densità di flusso di fotoni in ingresso normalizzata a ϕ_s per un amplificatore con $\gamma_0 d = 2$.

Il risuonatore introduce anche delle perdite nel sistema a causa dell'assorbimento e della dispersione della luce, perdite descritte dal coefficiente di attenuazione $\alpha_{\rm s}$ (perdite per unità di lunghezza) e dalle riflettanze \mathcal{R}_1 e \mathcal{R}_2 degli specchi. Durante il round trip in un risuonatore di lunghezza d la densità del flusso di fotoni è ridotta di un fattore $\mathcal{R}_1 \nabla_2 \exp(-2\alpha_{\rm s} d)$. Volendo esprimere tutte le perdite con un coefficiente di perdita globale $\alpha_{\rm r}$ otteniamo

$$\exp(-2\,\alpha_{\rm r}\,\boldsymbol{d}) = \mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2 \exp(-2\alpha_{\rm s}\boldsymbol{d})$$

in cui

$$\alpha_{\rm r} = \alpha_{\rm s} + \alpha_{\rm m1} + \alpha_{\rm m2}$$
 $\alpha_{\rm m1} = \frac{1}{2d} \ln \frac{1}{\mathcal{R}_1}$ $\alpha_{\rm m2} = \frac{1}{2d} \ln \frac{1}{\mathcal{R}_2}$

Possiamo esprimere le perdite di energia (o di fotoni) anche in funzione del tempo, rappresentando con $\alpha_{\rm r}c$ la perdita di fotoni per secondo. L'inverso di questa quantità è perciò il tempo di vita medio dei fotoni $\tau_{\rm p} = 1/\alpha_{\rm r}c$.

Nell'oscillatore possono amplificarsi solamente le radiazioni che arrivano ad essere in risonanza, ossia quelle che presentano uno sfasamento, al termine del round trip, pari a un multiplo di 2π ; essendo lo sfasamento di $k2d = 2\pi \nu d/c$ si trovano le frequenze di risonanza ammesse ν_q

$$\nu_{\mathbf{q}} = q \, \nu_{\mathbf{F}} \qquad q \in \mathbb{N}$$

in cui $\nu_{\rm F} = c/2d$ è la separazione tra due modi e $c = c_0/n$ è la velocità della luce nel mezzo attivo di indice di rifrazione *n* (come vediamo in fuigura 1.12). Ognuno dei modi che si propaga nella cavità ha una larghezza spettrale (FWHM) di

$$\delta \nu \approx \nu_{\rm F} / \mathcal{F}$$

in cui \mathcal{F} è il parametro di finesse del risuonatore; se le perdite sono piccole e la finesse è grande abbiamo

$$\mathcal{F} \approx \frac{\pi}{\alpha_{\rm r} \, \boldsymbol{d}} = 2\pi \tau_{\rm p} \nu_{\rm F}$$



Figura 1.12: Separazione dei modi nel risuonatore.

Al fine di dare il via all'oscillazione laser è necessario che nella cavità il coefficiente di guadagno per il piccolo segnale superi le perdite introdotte dalla cavità stessa: $\gamma_0(\nu) > \alpha_r$. Essendo il coefficiente di guadagno $\gamma_0(\nu)$ proporzionale alla differenza di popolazione N_0 (quest'ultima dipende dal pompaggio), possiamo trovare una differenza di popolazione di soglia N_t che permetta al guadagno di superare le perdite:

$$N_{\rm t} = \frac{\alpha_{\rm r}}{\sigma(\nu)}$$

Conseguentemente si può definire anche un pompaggio di soglia $R_{\rm t}$.

Esprimendo $\alpha_{\rm r}$ in termini di tempo di vita dei fotoni vediamo che $N_{\rm t}$ dipende in maniera direttamete proporzionale da $\alpha_{\rm r}$ e in maniera inversamente proporzionale da $\tau_{\rm p}$ (infatti un sistema con alte perdite — o breve tempo di vita dei fotoni — richiede un maggiore pompaggio per raggiungere la soglia di emissione):

$$N_{\rm t} = \frac{1}{c \, \tau_{\rm p} \sigma(\nu)}$$

Se si sostituisce poi $\sigma(\nu)$ con la sua espressione estesa $(\lambda/8\pi t_{sp})g(\nu)$ si nota subito la dipendeza della soglia minima di pompaggio dalla frequenza:

$$N_{\rm t} = \frac{8\pi}{\lambda^2 c} \frac{t_{\rm sp}}{\tau_{\rm p}} \frac{1}{g(\nu)}$$

Se il profilo di riga ha un valore basso è necessaria una maggiore differenza di popolazione per portare il sistema a soglia per l'emissione. Se il profilo è laurenziano alla frequenza centrale ν_0 abbiamo $g(\nu_0 = 2/\pi \delta \nu)$, e la soglia di inversione minima (quella alla frequenza centrale) risulta proporzionale a $\Delta \nu$:

$$N_{\rm t} = \frac{2\pi}{\lambda^2 c} \frac{2\pi \,\Delta\nu \, t_{\rm sp}}{\tau_{\rm p}}$$

Supponendo inoltre che l'allargamento sia solamente dovuto al lifetime, $\Delta \nu$ assume il valore di $1/2\pi t_{\rm sp}$ e l'espressione dell'inversione di soglia si semplifica in

$$N_{\rm t} = \frac{2\pi}{\delta^2 c \,\tau_{\rm p}} = \frac{2\pi\alpha_{\rm r}}{\lambda^2}$$

che dimostra che la minima differenza di popolazione di soglia è una funzione della lughezza d'onda λ e del tempo di vita dei fotoni τ_t .

Oltre a soddisfare la condizione sul guadagno la radiazione deve soddisfare anche una condizione sulla fase dell'onda, ossia che nel round trip lo sfasamento sia un multiplo di 2π : ciò comporta, come spiegato nel paragrafo 1.5.2, una selezione delle frequenze che possono essere amplificate nella cavità.

1.5 Le caratteristiche del fascio laser

Il sistema precedentemente descritto è atto a conseguire l'amplificazione della radiazione per ottenere in uscita un fascio con delle caratteristiche ben precise in quanto a distribuzione temporale e spaziale, ampiezza spettrale, coerenza, geometria, polarizzazione...

Ognuno di questi parametri può essere di volta in volta più o meno importante a seconda del lavoro svolto dal fascio laser.

1.5.1 Flusso e potenza

All'interno del risuonatore si ha inizialmente un alto guadagno: il conseguente aumento del flusso ϕ porta però ad una rapida diminuzione di γ , finché non si arriva ad una condizione

di equilibrio per cui guadagno di saturazione e perdite in cavità si equivalgono ($\gamma(\nu) = \alpha_r$) ed il flusso ϕ si stabilizza, come si può notare in figura 1.13.



Figura 1.13: Guadagno in funzione della densità del flusso d'uscita.

È possibile perciò esprimere il flusso nel modo seguente:

$$\phi = \begin{cases} \phi_{\rm s}(\nu) \left(\frac{\gamma_0(\nu)}{\alpha_{\rm r}} - 1\right) & \gamma_0 > \alpha_{\rm r} \\ 0 & \gamma_0 \le \alpha_{\rm r} \end{cases}$$

o in termini di differenza di popolazione:

$$\phi = \begin{cases} \phi_{\rm s}(\nu) \left(\frac{N_0}{N_{\rm t}} - 1\right) & N_0 > N_{\rm t} \\ 0 & N_0 \le N_{\rm t} \end{cases}$$

Non si ha flusso di fotoni finché si resta al di sotto della soglia; in tali condizioni un aumento del pompaggio si ripercuote in un aumento dell'inversione di popolazione. Una volta superata la soglia, la densità di fotoni interna al laser aumenta in maniera lineare con l'aumentare del pompaggio (figura 1.14)

Il flusso in uscita ϕ_{o} dipende dalla trasmittanza \mathcal{T} dello specchio d'uscita:

$$\phi_{\rm o} = \frac{\phi \, \mathcal{T}}{2}$$



Figura 1.14: Inversione di popolazione e densità di flusso di fotoni in funzione del pompaggio.

ovviamente considerando solamente la metà del flusso diretto verso lo specchio d'uscita stesso.

Poiché il flusso in uscita diminuisce la quantità di radiazione laser all'interno del risuonatore, aumentando così le perdite, si può calcolare un valore ottimale per la trasmittanza dello specchio d'uscita, massimizzandola finché un suo ulteriore aumento non comporterebbe una diminuzione del flusso in uscita ϕ_0 proprio a causa delle maggiori perdite di flusso in cavità. Il valore ottimale per la trasmittanza dipende dalla geometria della cavità, dalle perdite e dai guadagni che in essa si instaurano, dalle perdite introdotte nella riflessione tra gli specchi. Un andamento che dia un'idea qualitativa del flusso d'uscita al variare di \mathcal{T} è illustrato in figura 1.15, mentre per una trattazione dei calcoli si rimanda all'appendice C.

L'efficienza di estrazione del sistema si valuta calcolando rapporto tra le perdite causate dalla radiazione utile in uscita rispetto alle perdite totali presenti nel risuonatore:

$$\eta_{\rm e} = rac{lpha_{
m m1}}{lpha_{
m r}} = rac{c}{2d} \, au_{
m p} \ln rac{1}{\mathcal{R}_1} pprox rac{ au_{
m p}}{T_{
m F}} \, \mathcal{T}$$

in cui l'ultimo passaggio necessita della condizione $\mathcal{T} = 1 - \mathcal{R}_1 \ll 1$ (T_F è il tempo per un round-trip). La potenza in uscita si ottiene semplicemente moltiplicando il flusso di fotoni in uscita (proporzionale al prodotto tra pompaggio, volume del risuonatore ed efficienza di estrazione) per l'energia del singolo fotone:

$$P_{\rm o} = h\nu \,\eta_{\rm e}(R - R_{\rm t})V$$



Figura 1.15: Dipendenza del flusso d'uscita dalla trasmittanza dello specchio.

Una volta date queste definizioni risulta semplice trovare degli indici che indichino il rendimento del laser; i due più significativi sono l'efficienza totale η_c , data dal rapporto tra potenza ottica in uscita P_o e potenza fornita al laser P_p , e l'efficienza differenziale η_s (o slope efficiency), spesso molto indicativa delle prestazioni del laser giacché sopra la soglia di pompaggio si ha una crescita lineare della radiazione in uscita:

$$\eta_{\rm c} = \frac{P_{\rm o}}{P_{\rm p}} \qquad \qquad \eta_{\rm s} = \frac{dP_{\rm o}}{dP_{\rm p}}$$

1.5.2 Distribuzione spettrale

Solitamente si fa riferimento al laser come ad una sorgente monocromatica: ciò è vero solo approssimativamente, in quanto il fascio laser ha un solo colore (qualora ricada nel visibile) ma i fotoni che lo compongono non sono tutti ad un'unica frequenza.

Nessuna radiazione può in realtà essere strettamente monocromatica, tutte sono infatti composte da fotoni la cui frequenza probabilisticamente ricade in una intervallo $\Delta \nu$ fissato attorno ad una frequenza centrale ν_0 , in genere con una distruibuzione di tipo gaussiano o lorentziano. La dispersione di questa curva è però molto ridotta, cosicché spesso si parla di monocromaticità della radiazione. I motivi di questo allargamento sono molteplici, e concorrono tutti a due fattori fondamentali: il profilo di riga (il cui allargamento sarà indicato con $\Delta \nu$) e la selezione dei modi per la geometria della cavità (il cui allargamento sarà indicato con $\delta \nu$).

Per quanto riguarda il *profilo di riga* abbiamo tre fenomeni principali: allargamento per lifetime, allargamento per collisione e allargamento per effetto Doppler.

Allargamento per lifetime I processi di decadimento da uno stato ad energia superiore verso uno ad energia inferiore sono definiti da un tempo τ , ma tale tempo è solamente una media, e quindi è affetto da un'incertezza che rende ogni singolo decadimento differente rispetto ad un altro. Poiché il campo decade in maniera proporzionale a $e^{t/2\tau}e^{j2\pi\nu_0 t}$ e l'energia decade come $e^{t/\tau}$, passando alle trasformate di Fourier troviamo un profilo lorentziano (si veda la figura 1.16) in cui la FWHM è

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right)$$

Ciò corrisponde a quanto stabilito dal principio di indeterminazione di Heisenberg per la coppia energia-tempo, che stabilisce

$$\Delta E \ge \frac{\hbar}{2\Delta t} = \frac{h}{4\pi\Delta t}$$



Figura 1.16: Emissione di pacchetti di energia in tempi casuali e relativa distribuzione in frequenza della luce emessa.

Allargamento per collisione Le collisioni che non comportano scambio di energia (collisioni elastiche) modificano ugualmente il campo irradiato provocando in esso degli spostamenti di fase casuali (dato che vanno a modificare la fase della funzione d'onda ad esso associata). Un'onda sinusoidale la cui fase sia modificaca casualmente in maniera subitanea (figura 1.17) presenta un'allargamento del suo spettro in frequenza: si ottiene un risultato ancora lorentziano con larghezza $\Delta \nu = f_{col}/\pi$, in cui
$f_{\rm col}$ è la frequenza delle collisioni (numero medio di collisioni al secondo). Calcolando sia l'allargamento per lifetime che quello per collisione troviamo una dispersione spettrale (FWHM) per la funzione lorentziana pari a:

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + 2f_{col} \right)$$

/ 1

Figura 1.17: Onda sinusoidale interrotta con frequenza f_{col} da salti di fase casuali.

Allargamento per effetto Doppler Mentre l'allargamento per lifetime e quello per collisione sono allargamenti omogenei, in cui si assume cioè che gli atomi abbiano il medesimo profiolo di riga, nel caso dell'allargamento per effetto Doppler siamo in presenza di atomi che rispondono a differenti profili di riga, ognuno centrato ad una propria frequenza ν (solitamente si definisce un profilo di riga medio $\bar{g}(\nu) = \langle g_{\beta}(\nu) \rangle$ rispetto ad un certo parametro β che nel nostro caso è la velocità di spostamento degli atomi). Infatti come conseguenza del moto degli atomi con velocità ν lungo una data direzione si ha uno spostamento dello spettro di $\pm (v_{\parallel}/c)\nu_{0}$, in cui v_{\parallel} è la componente della velocità parallela alla direzione d'osservazione.

Supponendo di avere a che fare con una distribuzione gaussiana della componente parallela della velocità (come nelle molecole di un gas) in cui la densità di probabilità sia

$$p(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_{\rm v}} \exp\left(-\frac{v^2}{2\sigma_{\rm v}^2}\right)$$

con $\sigma_{\rm v}^2 = kT/M$ (M è la massa) e supponendo che ogni atomo abbia un profilo di riga lorentziano di larghezza $\Delta \nu$ centrato alla frequenza ν_0 , la $\bar{g}(\nu)$ può essere approssimata, se $\Delta \nu \ll \nu_0 \sigma_{\rm v}/c$, ad una gaussiana

$$\bar{g}(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \,\sigma_{\rm D}} \exp\left[-\frac{\left(\nu - \nu_0\right)^2}{2\sigma_{\rm D}^2}\right]$$

in cui

$$\sigma_{\mathrm{D}} =
u_0 \, rac{\sigma_{\mathrm{v}}}{c} = rac{1}{\lambda} \sqrt{rac{kT}{M}}$$

L'allargamento per effetto Doppler $\Delta \nu_{\rm D}$ (FWHM della gaussiana) risulta

$$\Delta \nu_{\rm D} = \sqrt{8 \ln 2} \, \sigma_{\rm D} \approx 2.35 \, \sigma_{\rm D}$$

C'è inoltre da considerare l'effetto di *selezione dei modi* prodotto dalla geometria stessa della cavità. I modi che si propagano nella cavità devono essenzialmente soddisfare alla condizione di risonanza, ossia durante il suo totale percorso lungo il risuonatore l'onda deve compiere un numero intero finito di oscillazioni, vale a dire che alla sua fase si aggiunge un multiplo di 2π nel corso del giro fatto tra una parete e l'altra. Ciò equivale a porre $\varphi = k2d = q2\pi$, in cui k è il numero d'onda, d è la distanza tra gli specchi e q è un numero intero.

Con questo ragionamento arriviamo a dire che i vari modi che si propagano hanno tra loro una minima distanza in frequenza pari a $\nu_{\rm F} = c/2d$, e tra un modo ed il successivo la differenza di fase lungo il percorso tra gli specchi è di 2π . Inoltre, definendo il parametro di finesse \mathcal{F} come

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{|\mathbf{r}|}}{1-|\mathbf{r}|}$$

in cui $|\mathbf{r}|$ è i fattore d'attenuazione dell'ampiezza introdotta da un round-trip nel risuonatore, possiamo definire l'ampiezza spettrale (FWHM) dei singoli modi della cavità (supponendo che $\mathcal{F} \gg 1$):

$$\delta\nu = \frac{c}{4\pi d}\,\Delta\varphi \approx \frac{\nu_{\rm F}}{\mathcal{F}}$$

poiché $\Delta \varphi \approx 2\pi/\mathcal{F}$. La figura 1.18 dà un'idea di come si sviluppino modi contigui nell'ipotesi che il mezzo amplifichi la radiazione in maniera identica a tutte le frequenze prese in esame, $\nu_{q} \in \nu_{q\pm 1}$.

Chiaramente la distribuzione spettrale in uscita sarà determinata sia dai possibili modi del risuonatore sia dalla banda in cui l'amplificazione dello stesso supera le perdite, come possiamo vedere in figura 1.19. Tramite processi di saturazione è possibile che, dei modi ammessi, si sviluppino solamente quelli centrali maggiormente amplificati, e che gli altri si spengano proprio perché uno o più modi centrali portano via gran parte degli stati eccitati.



Figura 1.18: Modi ravvicinati amplificati in un risuonatore.

1.5.3 Coerenza

Si è soliti distinguere la coerenza del fascio laser in coerenza temporale e coerenza spaziale, volendo intendere l'arco di tempo o la zona cui l'impulso laser si propaga. Dal punto di vista temporale, se il laser ha una stretta banda di emissione in frequenza, l'onda sarà coerente per un tempo maggiore; dal punto di vista spaziale l'unidirezionalità del fascio (ossia la limitatezza dell'angolo con cui la radiazione si disperde mentre avanza lungo il suo persorso) ne determina la coerenza.

Coerenza temporale

Il fasore che indica la funzione d'onda complessa U(t) varia in maniera casuale col tempo (figura 1.20) e l'autocorrelazione $G(\tau) = \langle U^*(t)U(t+\tau) \rangle$ è detta anche funzione coerenza temporale. Se U(t) e $U(t+\tau)$ sono scorrelate ($G(\tau) = 0$) l'angolo tra i fasori varia casualmente tra 0 e 2π .

Definedo un'ulteriore funzione $g(\tau)$, grado complesso della coerenza temporale, come $g(\tau) = G(\tau)/G(0)$, si trova che |g(0)| = 1 e che $g(\tau)$ decresce con l'aumentare del ritardo, il cui valore $\tau_{\rm c}$, calcolato quando il $g(\tau)$ scende a $\frac{1}{2}$ o $\frac{1}{e}$, misura il tempo di memoria delle



Figura 1.19: Modi in uscita dall'amplificatore.

fluttuazioni e si chiama tempo di coerenza. Come si può notare in figura 1.21, maggiore è il tempo di coerenza e maggiore è il tempo per cui è possibile predire l'andamento dell'onda ed approssimarla ad una sinusoide.

Per $\tau < \tau_{\rm c}$ le fluttuazioni sono infatti fortemente correlate, mentre la correlazione diventa molto debole per $\tau > \tau_{\rm c}$, e se risulta possibile predire l'andamento della funzione entro $tau_{\rm c}$ diventa praticamente impossibile per tempi maggiori. La definizione più usata per il tempo di coerenza è:

$$\tau_{\rm c} = \int_{\infty}^{\infty} |g(\tau)|^2 d\tau$$

Supponendo di avere una radiazione perfettamente monocromatica $(|g(\tau)| = 1 \quad \forall \tau)$ troviamo un tempo di coerenza infinito, infatti non c'è sovrapposizione di radiazioni di diverse frequenze. Si può definire anche una lunghezza di coerenza $l_c = c \tau_c$.



Figura 1.20: Variazione del fasore di U(t).



Figura 1.21: Tempo di coerenza.

Coerenza spaziale

Come per la coerenza temporale, anche per la coerenza spaziale di due funzioni $U(\vec{r_1})$ e $U(\vec{r_2})$ è possibile definire una funzione di coerenza mutua $G(\vec{r_1}, r_2, \tau) = \langle U^*(\vec{r_1}, t)U(\vec{r_2}, t + \tau) \rangle$; normalizzando tale funzione si ottiene il grado complesso di coerenza $g(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \tau) = G(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \tau)/\sqrt{I(\vec{r_1})I(\vec{r_2})}$ (le *I* sono le intensità), il cui valore è compreso tra 0 (per funzioni incorrelate) e 1 (per funzioni completamente correlate).

La dipendenza di $g(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \tau)$ dal tempo di ritardo e dalle posizioni caratterizza la coerenza spaziale e temporale. Osservando la figura 1.22 notiamo come la massima correlazione si abbia per determinati valori di τ o di $|\vec{r_1} - \vec{r_2}|$ ($\tau = 0$ nella prima figura, $|\vec{r_1} - \vec{r_2}| = c \tau$ nella seconda).

Per differenze di cammino ottico molto minori della lunghezza di coerenza $l_c = c \tau_c$ la coerenza mutua è una funzione armonica del tempo: $G(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \tau) = G(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \exp(j\omega_0 \tau)$.

La coerenza spaziale di una luce quasi monocromatica nei pressi di una data posizione



Figura 1.22: Coerenza spaziale e temporale.

 $\vec{r_2}$ è descritta dalla $|g(\vec{r_1}, \vec{r_2})|$ in funzione della distanza $|\vec{r_1} - \vec{r_2}|$: la funzione ha valore quasi unitario per valori di $\vec{r_1}$ prossimi a $\vec{r_2}$ e decade al crescere di $|\vec{r_1} - \vec{r_2}|$. L'area nei dintorni di $\vec{r_2}$ in cui la funzione $|g(\vec{r_1}, \vec{r_2})|$ è maggiore di un certo valore fissato $(\frac{1}{2} \text{ o } \frac{1}{e})$ è definita come area di coerenza.

1.5.4 Profilo spaziale

Partendo dalle equazioni parassiali di Helmholtz per gli inviluppi complessi (delle funzioni d'onda complesse) troviamo una classe di soluzioni che classifichiamo come onde paraboloidi. Un caso particolare ed importantissimo di queste è l'inviluppo complesso del raggio gaussiano. Ricordando che l'intensità è legata alla funzione d'onda complessa secondo la relazione $I(\vec{r}) = |U(\vec{r})|^2$ e che è una funzione della posizione assiale z e radiale $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ abbiamo

$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)}\right]^2 \exp\left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)}\right]$$

in cui I_0 è una costante. Tale formula mostra, ad ogni distanza assiale z, una distribuzione radiale dell'intensità secondo un profilo gaussiano. L'intensità ha il suo massimo lungo l'asse del fascio ($\rho = 0$) e diminuisce al crescere di z, mentre la larghezza dello stesso W(z), come spiegheremo tra poco, aumenta con l'incrementare di z (figure 1.23 e 1.24).

Lungo l'asse abbiamo $\rho = 0$, pertanto la parte esponenziale della formula precedente si



Figura 1.23: Profilo del fascio gaussiano in funzione di ρ per diverse posizioni assiali z = 0, $z = z_0 e z = 2z_0$.

può trascurare e rimane solamente:

$$I(0,z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)}\right]^2 = \frac{I_0}{1 + z/z_0}$$

che mostra come per distanze molto maggiori del raggio di Rayleigh z_0 l'intensità (che in $\pm z_0$ risulta dimezzata) abbia proporzionalità quadratica inversa rispetto alla distanza assiale z.

La larghezza del fascio segue invece la legge

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}$$

che dà come minimo valore, per z = 0, $W(0) = W_0$, ossia larghezza pari al *waist radius* W_0 . Il doppio di questa quantità (waist diameter, $2W_0$) è un parametro molto importante per un laser e prende il nome di *spot size*. La larghezza del fascio cresce quindi al crescere di z, in maniera lineare per distanze significativamente maggiori del raggio di Rayleigh (figura 1.25).

Per $z \gg z_0$ quindi

$$W(z) \approx \frac{W_0}{z_0} z = \theta_0 z$$



Figura 1.24: Intensità del fascio gaussiano lungo l'asse z.



Figura 1.25: Larghezza del fascio in funzione della distanza assiale z.

Il fascio diverge quindi come un cono il cui angolo $2\theta_0$, scritto in funzione dello spot size, risulta essere

$$2\theta_0 = 2\frac{W_0}{z_0} = 2\frac{\lambda}{\pi W_0} = \frac{4}{\pi}\frac{\lambda}{2W_0}$$

Tale angolo si chiama angolo di divergenza.

L'importanza della distribuzione gaussiana del fascio è tale che spesso si definisce un parametro \mathbb{M}^2 chiamato qualità del fascio; esso indica quanto il profilo di un certo fascio con diametro del waist di $2W_{\rm m}$ e angolo di divergenza $2\theta_{\rm m}$ sia deviato da quello ideale gaussiano:

$$\mathbb{M}^2 = \frac{2W_{\rm m} \ 2\theta_{\rm m}}{4\lambda/\pi}$$

Un profilo gaussiano ideale avrebbe $\mathbb{M}^2 = 1$, mentre tutti i laser reali presentano sempre un fattore $\mathbb{M}^2 > 1$, a seconda dei parametri di costruzione del laser e dei modi che si propagano (il caso migliore è rappresentato dal solo TEM₀₀, il modo che indica appunto la distribuzione gaussiana. Considerando un'ottica di focalizzazione piazzata sul waist di un raggio gaussiano abbiamo un waist radius W'_0 del fascio focalizzato alla distanza z' pari a:

$$W'_0 = \frac{W_0}{\sqrt{1 + (z_0/f)^2}}$$
 $z' = \frac{f}{1 + (z_0/f)^2}$

Se la profondità del fuoco $2z_0$ è però molto maggiore della lunghezza focale della lente f tali formule si possono approssimare con:

$$W'_0 \approx \frac{\lambda}{\pi W_0} f = \theta_0 f \qquad z' \approx f$$

CAPITOLO 2

Il laser CO_2

Dopo aver dato nel capitolo 1 un'idea del funzionamento del laser, è opportuno andare a vedere più da vicino quale sia e come funzioni il laser utilizzato per portare avanti questo studio. Esiste infatti una gran varietà di tipi di laser, ognuno con proprie caratteristiche in fatto di lunghezza d'onda della radiazione (UV, visibile, IR ...), modalità d'uso (funzionamento continuo o a impulsi ripetuti), efficienza (che varia da valori di alcune parti per milione a valori non troppo distanti dall'unità), energia (o potenza) in uscita ... Tutti questi attributi rendono ogni laser più o meno adatto di altri per rispondere ad esigenze lavorative o sperimentali diverse.

La quasi totalità dei laser si può classificare in quattro grandi famiglie:

- laser a stato solido;
- laser a gas;
- laser a liquido (dye lasers);
- laser a semiconductore.

Per quanto concerne questo studio il laser utilizzato è un laser a CO_2 , ragion per cui ci concentreremo sulla descrizione dei laser a gas, con particolare riferimento ai gas molecolari e, nello specifico, proprio al laser a CO_2 , lasciando da parte tutti gli altri tipi di laser.

2.1 I laser a gas

In linea generale per i gas l'allargamento dei livelli di energia è piuttosto ridotto (dell'ordine di alcuni GHz o meno), giacché il meccanismo di allargamento delle linee spettrali è più debole che nei solidi. Di fatto per i gas a bassa pressione che spesso sono utilizzati nei laser (solitamente qualche torr) l'allargamento spettrale per collisione è molto limitato, tanto che le righe spettrali sono di norma determinate dall'allargamento per effetto Doppler. Per questo motivo non si fa uso nei laser a gas di pompaggio di tipo ottico a lampade come nei laser a stato solido, dato che questo tipo di lampade produce uno spettro più o meno continuo, mentre nel materiale attivo non ci sono bande di assorbimento molto estese (l'unica eccezione è rappresentata dal laser al Cs il cui pompaggio è effettuato con una lampada ad He; alcune linee di emissione dell'elio infatti corrispondono a quelle di assorbimento del cesio).

Solitamente i laser a gas usano un sistema di pompaggio elettrico, ossia viene fatta passare una certa corrente attraverso il gas a bassa pressione. La scarica cede energia al gas (o alla miscela di gas) che si eccita ed è quindi pronto a decadere verso lo stato fondamentale (ground state) attraverso quattro differenti tipi di processi:

- collisione con un elettrone: l'atomo cede la propria energia all'elettrone;
- collisione tra gli atomi (rilevante soprattutto se il gas non è di un solo tipo);
- collisione con le pareti del contenitore;
- emissione spontanea.

Per una data scarica di corrente si instaura un regime di equilibrio tra questi fenomeni di eccitazione e decadimento, cosicché la popolazione tra i livelli energetici raggiunge un equilibrio dinamico. L'inversione di popolazione è in generale un processo più complesso rispetto al caso dei laser a stato solido e viene ottenuta quando sono presenti le condizioni già citate di elevato tasso di eccitazione verso i livelli superiori rispetto a quelli inferiori, nonché di tempi di decadimento maggiori per i livelli ad energia più alta rispetto a quelli ad energia inferiore.

I laser a gas si possono suddividere in alcune categorie principali:

• laser ad atomi neutri (solitamente fanno uso di gas nobili: He—Ne);

- laser a ioni $(Ar^+, Kr^+);$
- laser molecolari CO, CO₂;
- laser ad eccimeri ("excited dimer"), spesso gas nobili e alogeni (ArF, KrF, XeCl, F₂);
- laser chimici (laser HF).

2.2 I laser a gas molecolare

Questo tipo di laser sfrutta le transizioni tra i livelli di energia di una molecola; a seconda del tipo di transizione coinvolto nel processo, i laser a gas molecolare possono essere classificati in tre sottocategorie:

- Vibrational-rotational lasers Si tratta di laser che sfruttano le transizioni energetiche tra livelli vibrazionali differenti all'interno dello stesso stato elettronico (ground state); la differenza di energia tra questi livelli è tale da permettere un'oscillazione nella regione del medio e del lontano infrarosso (MIR—FIR: 5—300 μ m). L'esempio più importante della categoria è di gran lunga il laser a CO₂ ($\lambda = 9.6$ o 10.6 μ m), ma degni di nota sono anche i laser a CO ($\lambda \approx 5 \ \mu$ m) e i laser chimici HF ($\lambda \approx 2.7$ —3.3 μ m).
- Vibronic lasers Diversamente da quelli vibrazionali-rotazionali, questo tipo di laser usa transizioni tra livelli vibrazionali di differenti stati elettronici: in questo caso l'oscillazione è nella regione ultravioletta. Un esempio di tale categoria è il laser ad azoto $(\lambda = 337 \text{ nm}).$
- Pure rotational laser Essi sfruttano le transizioni tra i diversi stati rotazionali di uno stesso stato vibrazionale (solitamente si tratta di un livello vibrazionale eccitato del ground state). La lunghezza d'onda corrispondente cade ora nel lontano infrarosso (FIR: 25 μ m—1 mm). A causa della notevole velocità di rilassamento tra i livelli rotazionali l'azione laser è più difficile da conseguire. Tale tipo di laser non riveste comunque particolare importanza.

2.3 Il laser CO_2

La maggior parte dei laser CO_2 ha delle caratteristiche di funzionamento che sono identiche anche per laser costruiti con criteri diversi l'uno dall'altro. Prima di esporre i parametri che identificano il laser utilizzato risulta perciò utile spiegare su quali principi si basi l'intera classe di laser CO_2 , soffermandoci brevemente anche sulla descrizione di un laser CO_2 a flusso longitudinale lento.

2.3.1 Funzionamento di un laser CO₂ generico

Questo tipo di laser fa uso di una miscela di tre gas: CO_2 , He e N₂. L'oscillazione laser avviene tra due livelli vibrazionali della molecola di CO_2 mentre gli altri gas servono, come spiegheremo in seguito, ad aumentare l'efficienza dell'azione laser, che in questo modo è una delle più alte in assoluto (valori attorno al 10% per la wall-plug efficiency e del 15—20% per la slope efficiency), superata solamente dai laser a semiconduttori. Anche la potenza di tale laser è tra le più alte mai raggiunte nel campo, arrivando anche a diverse decine di kW: ciò rende adatto il laser CO_2 a lavorazioni industriali pesanti, come la saldatura e la foratura di materiali come d'acciaio.

Nella figura 2.1 sono illustrati i livelli vibrazionali delle molecole di CO₂ e N₂. L'azoto, essendo un gas con molecola biatomica, può avere solo un modo vibrazionale e i due livelli vibrazionali più bassi (numero quantico vibrazionale v = 0, 1) sono illustrati nella figura. L'energia dei vari modi vibrazionali è pari a:

$$E_{\mathfrak{v}} = (\mathfrak{v} + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

in cui $\omega = \sqrt{\kappa/M_r}$ è la frequenza di oscillazione e $\frac{1}{2}\hbar\omega$ è l'energia di punto zero (M_r è la massa ridotta $M_r = M_1M_2/(M_1 + M_2)$ e κ è la costante elastica).

L'anidride carbonica ha invece tre atomi, e i possibili modi vibrazionali sono di tre differenti tipi: stretching simmetrico, bending e stretching asimmetrico (come illustrato in figura 2.2). Ognuno di essi ha proprie caratteristiche di oscillatore armonico quantomeccanico, con proprie costanti elastiche e valori di $\hbar\omega$: le energie dei vari livelli vibrazionali saranno dati da una somma dovuta a tre termini, ciascuno riferito ad un diverso numero quantico vibrazionale ($\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \mathfrak{v}_3$).



Figura 2.1: Livelli vibrazionali del ground state delle molecole di N_2 e $\mathrm{CO}_2.$

Ogni livello vibrazionale, che sia riferito ad una molecola biatomica o triatomica, è suddiviso in più livelli rotazionali molto ravvicinati in quanto a energia (se confrontati con l'energia tra i livelli vibrazionali):

$$E_{\mathfrak{r}} = \frac{1}{2\mathcal{J}}\mathfrak{r}(\mathfrak{r}+1)\hbar^2$$

in cui \mathfrak{r} è il numero quantico rotazionale e \mathcal{J} il momento d'inerzia.



Figura 2.2: Modi vibrazionale per la molecola di CO_2 : stretching simmetrico, bending, stretching asimmetrico.

I vari livelli vengono quindi indicati da una terna di numeri quantici $(\mathfrak{v}_1\mathfrak{v}_2\mathfrak{v}_3)$ che indicano il numero di quanti di energia presenti nei modi di stretching simmetrico, bending e stretching asimmetrico. I livelli a maggiore energia sono quelli con oscillazioni nel modo di stretching asimmetrico, mentre quelli a minore energia sono i modi di bending. L'azione laser si ha quando la molecola passa dal livello 001 al livello 100, cui corrisponde un'emissione di un fotone di $\lambda = 10.6 \ \mu m$; passando invece dal livello 001 al livello 020 la radiazione è leggermente più energetica ($\lambda = 9.5 \ \mu m$). Il pompaggio del livello 001 avviene tramite due processi: per collisione diretta con un elettrone o per trasferimento di energia per risonanza da una molecola di N₂.

La collisione diretta che prendiamo principalmente in considerazione è ovviamente quella che porta le molecole dal livello a minima energia a quello necessario per ottenere l'azione laser, secondo la reazione $e + CO_2(000) \rightarrow e + CO_2(001)$. La sezione d'urto per questo processo è piuttosto ampia e notevolmente maggiore se confrontata con quelle per l'eccitazione verso i livelli 100 e 020. L'impatto diretto di un elettrone può portare all'eccitazione di livelli energetici vibrazionali della molecola di CO_2 più alti (0, 0, n) di quello base; da questi livelli si ha comunque un rapido rilassamento verso livelli ad energia minore tramite urti risonanti con le molecole adiacenti:

$$CO_2(0,0,n) + CO_2(0,0,0) \rightarrow CO_2(0,0,n-1) + CO_2(0,0,1)$$

Giacché per la maggior parte le molecole di CO_2 nella miscela laser sono diseccitate (ground state), la collisione di una molecola eccitata con una diseccitata è un fenomeno molto probabile.

Il trasferimento di energia per risonanza con una molecola di azoto è un processo molto efficiente poiché la differenza di energia tra i livelli eccitati delle molecole di CO₂ e N₂ è davvero ridotta ($\Delta E = 18 \text{ cm}^{-1}$). Inoltre il processo di eccitazione dell'azoto dal ground level ($\mathbf{v} = 0$) al livello metastabile $\mathbf{v} = 1$ per collisione con elettroni è un processo molto efficiente; il livello eccitato si intende metastabile in quanto la transizione $1 \rightarrow 0$ è proibita per radiazione da dipolo elettrico poiché, grazie alla sua simmetria, la molecola N—N non può avere un momento di dipolo elettrico. Infine i livelli vibrazionali più alti della molecola di N₂ sono strettamente in risonanza ($\Delta E < kT$) con i corrispettivi livelli della molecola di CO₂, con processi di decadimento rapido dai livelli 00*n* fino allo 001 (come precedentemente descritto).

Per quanto riguarda i tempi di decadimento $\tau_{\rm sp}$ dai livelli energetici inferiori (100, 020, 010), essi sono piuttosto lunghi (ricordiamo infatti che $\tau_{\rm sp} \propto \nu^{-3}$). I decadimenti di questi vari livelli sono perciò determinati essenzialmente dalle collisioni. Il tempo di decadimento

 $\tau_{\rm s}$ del livello superiore può essere ottenuto tramite una formula del tipo:

$$\frac{1}{\tau_{\rm s}} = \sum a_{\rm i} p_{\rm i}$$

in cui le p_i sono le pressioni parziali e le a_i sono delle costanti caratteristiche del gas sottoposto alla scarica. La transizione 100 \rightarrow 020 è molto rapida e avviene anche in molecole isolate poiché la differenza di energia tra i due livelli è inferiore a kT. Entrambi questi livelli sono accoppiati col livello 010 tramite una collisione con una molecola di CO₂ che si trovi al ground state:

$$CO_2(1,0,0) + CO_2(0,0,0) → CO_2(0,1,0) + CO_2(0,1,0) + \Delta E$$

 $CO_2(0,2,0) + CO_2(0,0,0) → CO_2(0,1,0) + CO_2(0,1,0) + \Delta E'$

Nuovamente, i due processi descritti sono altamente probabili in quando sia ΔE che $\Delta E'$ sono minori di kT. Ne consegue che i tre livelli 100, 020 e 010 raggiungono in fretta l'equilibrio termico.

Rimane ora da descrivere il decadimento verso il ground state (010 \rightarrow 000). Se questo decadimento fosse lento si avrebbe accumulo delle molecole di CO₂ al livello 010 durante l'azione laser, e di conseguenza anche ai livelli superiori 100 e 020. Il rischio concreto è che quindi il rilassamento verso il ground state faccia da collo di bottiglia sul processo considerato nel suo insieme. La transizione 010 \rightarrow 000 è quella meno energetica, per cui l'energia vibrazionale della molecola dev'essere trasferita tramite collisioni ad altre molecole. Dalla teoria sugli urti elastici è noto che l'energia si trasferisce più facilmente ad atomi più leggeri, in questo caso l'elio.

Ricordando la formula precedentemente esposta sul tempo di vita ad un certo livello, troviamo ora che il coefficiente a_i per la molecola di He è molto maggiore rispetto a quello per le altre specie in gioco. Inoltre, grazie alla sua alta conduttività termica, l'elio aiuta il raffreddamento della CO₂ conducendo il calore verso le pareti esterne del contenitore; tale azione è necessaria per evitare l'accumulo di popolazione nel livello inferiore della transizione laser per eccitazione termica (fenomeno possibile data la bassa energia di separazione, comparabile con kT).

L'effetto dei due gas aggiunti nella miscela con la CO_2 risulta quindi fondamentale: utilizzando le giuste pressioni di He, N_2 e CO_2 si ottiene un accumulo di popolazione nel livello superiore utilizzato per la transizione laser grazie alle molecole di N_2 , mentre si ha un veloce svuotamento del livello inferiore dovuto alle molecole di He. La transizione considerata è quella tra il livello 001 ed il livello 100, che porta ad un'emissione laser con $\lambda = 10.6\mu$ m, ma come abbiamo detto i livelli 100 e 020 sono energeticamente molto vicini tra loro, per cui è possibile immaginare di ottenere un decadimento $001 \rightarrow 020$ con $\lambda = 9.5\mu$ m. La transizione meno energetica ha però una sezione d'urto maggiore, ossia è più facile da ottenere a livello probabilistico. Per ottenere la propagazione in cavità di un fascio a $\lambda = 9.5\mu$ m è necessario usare qualche dispositivo che selezioni tale modo, sopprimendo il guadagno (di norma maggiore) della radiazione a $\lambda = 10.6\mu$ m.

Inoltre c'è da considerare in maniera più approfondita la suddivisione, precedentemente solo citata, dei livelli vibrazionali in vari sottolivelli rotazionali: l'azione laser non compare tra un qualsiasi livello superiore ed un qualsiasi livello inferiore, bensì, tenendo conto della distribuzione di Boltzmann tra i livelli rotazionali, risulta che la radiazione laser si abbia alla linea P(22) della transizione $001 \rightarrow 100$, che è il livello rotazionale che presenta maggior guadagno. Le altre linee della stessa transizione $001 \rightarrow 100$ (la cui separazione è di circa 2 cm⁻¹) o le linee appartenenti alla transizione $001 \rightarrow 020$ possono essere selezionate tramite accorgimenti particolari o dispositivi appositi.

L'allargamento delle linee spettrali nel laser CO₂, più che dalla disponibilità di livelli energetici molto ravvicinati tra cui eseguire la transizione, deriva dall'effetto Doppler, che rimane comunque piuttosto ridotto (circa 50 MHz) se confrontato con quello di un laser a gas con emissione nel visibile: l'allargamento per effetto Doppler è infatti inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione (come già detto nel paragrafo 1.5.2) e la λ del laser CO₂ è maggiore di oltre un'ordine di grandezza rispetto a una qualsiasi λ visibile. Non si può trascurare comunque l'allargamento per collisione, soprattutto nel caso di utilizzo di miscele di gas ad alta pressione (p > 100 Torr); il valore in MHz di tale allargamento $\Delta \nu_{\rm C}$ può essere calcolato (con riferimento ai tempi di vita $\tau_{\rm s}$ precedentemente correlati ad un valore costante caratteristico variabile per ogni gas nonché alla pressione parziale del gas stesso) come segue:

$$\Delta \nu_{\rm C} = 7.58 \left(\psi_{\rm CO_2} + 0.73 \, \psi_{\rm N_2} + 0.6 \, \psi_{\rm He} \right) p \left(300/T \right)^{1/2}$$

in cui ogni ψ indica la pressione parziale (in frazione sul totale) del gas, T è la temperatura e p è la pressione complessiva della miscela espressa in Torr. Volendo fare un esempio consideriamo una miscela 1 : 1 : 8 (CO₂ : N₂ : He) a bassa pressione (p = 15 Torr = 20 mbar) a T = 400 K: si ottiene un allargamento spettrale per collisione $\Delta\nu_{\rm C} \approx 43$ MHz. Per pressioni così basse la larghezza della riga spettrale, per gli effetti combinati dell'allargamento Doppler e collisionale, rimane piuttosto ridotta (inferiore ai 100 MHz).

Dal punto di vista costruttivo i laser CO_2 ricadono nelle seguenti categorie:

- laser a flusso assiale lento;
- laser a flusso assiale veloce;
- laser sigillati;
- laser a guida d'onda;
- laser raffreddati per diffusione;
- laser a flusso trasversale;
- laser a pressione atmosferica eccitato trasversalmente (TEA);
- gas-dynamic laser.

Il laser di cui abbiamo fatto uso in questa ricerca ricade nella prima categoria (storicamente la prima ad essere stata sperimentata). In tale configurazione (si veda la figura 2.5) la miscela dei gas viene fatta scorrere lentamente lungo il tubo di scarica col semplice scopo di rimuovere i prodotti dati dalla dissociazione (principalmente CO) che altrimenti contaminerebbero il laser. La dissipazione del calore è ottenuta dalla conduzione in direzione radiale verso le pareti del tubo di scarica (solitamente fatte in vetro), le quali a loro volta sono raffreddate esternamente da un liquido refrigerante (solitamente acqua in circolo continuo). Tra gli specchi dev'essere mantenuta un'alta tensione (qualche kV) per poter mantenere la scarica nella cavità.

Una delle limitazioni consiste nella massima potenza di uscita per unità di lunghezza della scarica: si possono infatti ottenere circa 50—60 W/m indipendentemente dal diametro del tubo di scarica. Tale fatto può essere interpretato nel seguente modo: per una data densità di corrente J, il numero di molecole pompate nel livello superiore della transizione laser per unità di tempo è:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\rm p} \approx \frac{J\,\sigma_{\rm e}\,N_{\rm g}}{e}\,\left(\frac{v_{\rm th}}{v_{\rm drift}}\right)$$



Figura 2.3: Diagramma schematico del laser CO_2 a flusso longitudinale.

in cui $\sigma_{\rm e}$ è la sezione d'urto, $N_{\rm g}$ la popolazione al ground state, *e* la carica dell'elettrone, $v_{\rm th}$ la velocità termica degli elettroni e $v_{\rm drift}$ la velocità di deriva. Per tassi di pompaggio ben al di sopra della soglia la potenza in uscita *P* è proporzionale a $(dN_2/dt)_{\rm p}$, quindi:

$$P \propto J N_{\rm g} V_{\rm a} \propto J p D^2 l$$

in cui V_a è il volume del matreriale attivo, D il suo diametro, l la sua lunghezza e p la pressione del gas. Facciamo ora un paio di considerazioni: la prima è che il prodotto pD dovrebbe rimanere costante per mantenere la scarica alla giusta temperatura elettronica; la seconda è che c'è una limitazione alla J (che risulta inversamente proporzionale a D) dovuta al riscaldamento delle molecole, ossia per una data J non è possibile avere un diametro del tubo D troppo grande perché altrimenti non avvengono abbstanza urti con le pareti per raffreddare le molecole. Quindi entrambi i parametri J e p sono inversamente proporzionali a D, per cui la potenza P dipende solamente dalla lunghezza l del tubo di scarica.

2.3.2 Il laser CO₂ del laboratorio

Il laser utilizzato per le varie prove è un laser industriale CO_2 del tipo a flusso longitudinale lento, che eroga una potenza massima poco superiore ai 100 W. Si tratta ovviamente di un dispositivo laser di classe 4 (ossia i più pericolosi), che può essere usato sia in funzionamento continuo sia a impulsi (con prestazioni massime di 1000 impulsi s^{-1} e durata minima di 150 µs). La lunghezza d'onda di emissione è $\lambda = 10.6 \ \mu m$, con polarizzazione lineare verticale; questo dato risulta molto utile perchè ai fini delle prove si è utilizzato un attenuatore basato sul principio dell'angolo di Brewster, che sarebbe risultato pressoché inutile in caso di un fascio non polarizzato.

Altre caratteristiche utili del fascio sono il suo diametro (il fascio esce collimato dal laser) pari a 6.7 mm $(1/e^2)$, la sua divergenza pari a 2.1 mrad, e la sua qualità data dal parametro $\mathbb{M}^2 < 1.1$.

Il pompaggio è creato da due lampade a scarica indipendenti, che funzionano con una miscela di gas $CO_2 - N_2$ - He in proporzione 4.5 - 13.5 - 82 e sono controllate in corrente da due alimentatori switching separati. La pressione del gas, il cui flusso attraverso la zona di scarica è controllato da un'unità di servizio, è mantenuta a circa 30 mbar da una pompa a vuoto mentre i due tubi di scarica sono incamiciati in tubi di diametro maggiore e vengono raffreddati tramite ricircolo continuo di acqua.

Trattandosi di un laser infrarosso, i normali componenti ottici usati per i laser a lunghezze d'onda visibili non sono adeguati: materiali come il vetro infatti non sono trasparenti. Il cammino ottico del fascio è perciò deviato tramite specchi costruiti con materiali speciali, come ad esempio silicio rivestito o molibdeno, talvolta persino oro. Le ottiche in genere (come lenti e finestre) sono invece in germanio o seleniuro di zinco.

Altra caratteristica importante è nell'involucro della lente di focalizzazione: esso deve essere infatti collegato all'aria compressa ogniqualvolta il laser sia in uso, al fine di evitare che residui di lavorazione (come vapori di materiale bruciato) possano ritornare verso la lente e depositarsi su di essa, opacizzandola e provocandone così il surriscaldamento (e la successiva rottura). Per alcuni tipi di lavorazione può rivelarsi molto utile immettere al posto dell'aria compressa una miscela di gas inerti, che essendo soffiati direttamente sulla zona in lavorazione impediscono la combustione dei substrati (ciò si rivela utile specialmente con materiali quali il legno o la carta).



Figura 2.4: Il laser CO_2 visto dall'alto.



Figura 2.5: Il laser CO_2 visto dal fianco.

CAPITOLO 3

Il vetro e le sue proprietà

Al fine di poter portare avanti questa ricerca risulta sicuramente utile dare un'idea di che materiale sia il vetro *vetro*, di quali siano le sue proprietà e di quali siano le caratteristiche che differenziano un vetro farmaceutico (boro-silicato o alluminio-boro-silicato) da un vetro comune (vetro sodico-calcico).

Il vetro è definito spesso come solido amorfo, oppure come liquido ad altissima viscosità, o ancora come fluido solidificato. Già da queste poche parole possiamo capire che il vetro (che si tratti di vetro comunemente detto, cioè fatto per la maggior parte di ossidi inorganici, o che si tratti invece di un qualsiasi altro materiale che passi per uno stato vetroso come ad esempio polimeri, composti organici, ...) ha delle proprietà molto particolari che lo distinguono sia da un solido che da un liquido.

Nello stato vetroso la materia è in tutto simile ad un solido in quanto a consistenza e rigidità, ma le molecole al suo interno giacciono in maniera disordinata, senza la regolarità tipica dei reticoli cristallini dei solidi; per questo motivo un vetro è definito un liquido ad altissima viscosità: le sue molecole sono poste in maniera del tutto casuale come nei liquidi ma non sono affatto libere di scorrere perché fortemente vincolate le une alle altre.

3.1 Composizione chimica e struttura

Il vetro è composto da miscele diverse (come già detto ce ne sono migliaia di tipi) e quindi non ha una precisa formula chimica. Il comune vetro a base silicica (vetro sodico-calcico o soda-lime) è composto in larga percentuale da biossido di silicio (SiO_2) , più altri ossidi metallici in percentuali ridotte. Nella tabella 3.1 è riportata la generica composizione del vetro.

Silice	(SiO_2)	69-74%
Calce	(CaO)	5 - 12%
Ossido di Sodio	(Na_2O)	12-16%
Magnesia	(MgO)	0-6%
Allumina	(Al_2O_3)	0-3%

Tabella 3.1: Composizione del vetro

Come regola generale il vetro è composto in larga parte da ossidi a struttura tetraedrica (SiO_2, GeO_2, P_2O_5) o triangolare (B_2O_3, As_2O_3) : tali ossidi sono detti *formatori di reticolo* (ossidi vetrificanti) e possono trovarsi da soli o in combinazione tra loro.

E possibile aggiungere ai formatori di reticolo altri tipi di ossidi ed ottenere ancora un vetro, purché la percentuale degli ossidi formatori di reticolo rimanga sufficientemente alta. L'introduzione di tali ossidi può avere conseguenze differenti in base al tipo di ossido introdotto: introducendo ossido di sodio (Na₂O) si ha un'alterazione della continuità del reticolo vetroso, poiché l'introduzione di atomi di ossigeno da parte dell'ossido di sodio determina la presenza di ossigeni in eccesso ai vertici dei tetraedri $[SiO_4]^{4-}$ interrompendo la normale catena Si—O—Si—O—Si— e mutandola in Si—O—Na; per essere più precisi si ha la formazione di tetraedri con vertici (di ossigeno) non condivisi (tali atomi di ossigeno assumono il nome di non pontanti) che apportano al reticolo delle cariche negative, controbilanciate dalla presenza di cationi Na⁺ accolti nelle cavità del reticolo più prossime, come rappresentato nella figura 3.1.

L'interruzione delle catene Si-O-Si determina un indebolimento generale della struttura, tale da alterarne alcune proprietà, come la viscosità (di cui parleremo nel capitolo 3.3) ad alte temperature, che risulta sensibilmente ridotta. Proprio per queste modifiche apportate al reticolo questi ossidi sono chiamati *modificatori di reticolo* (in quanto incapaci di vetrificare da soli): in tale categoria rientrano gli ossidi alcalini (Na₂O, K₂O, Li₂O) e alcalino-terrosi (MgO, CaO, BaO), oltre all'ossido di zinco (ZnO).



Figura 3.1: Reticolo modificato dall'introduzione di ossido di sodio

Esiste inoltre un terzo gruppo di elementi che possono far parte del vetro, quello degli ossidi *intermedi*: essi non hanno la capacità di vetrificare da soli ma possono far parte di un reticolo vetroso basato su un altro ossido formatore; a tale categoria appartengono BeO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂.

Gli elementi sopraindicati, di volta in volta in differenti proporzioni, si uniscono assieme dando forma al vetro. Come già anticipato però i vetri non sono dei solidi cristallini, bensì mantengono al loro interno un disordine pressoché totale: a corto raggio si ha che la struttura fondamentale del tetraedro silicico $[SiO_4]^{4-}$ (tipica della silice cristallina) è mantenuta, ma i tetraedri contigui hanno orientamento variabile in tutta la struttura vetrosa e non seguono alcuno schema geometrico regolare, avendo l'angolo di contatto variabile entro limiti più ampi rispetto alla struttura cristallina. In figura 3.2 si ha un chiaro esempio della differenza tra struttura cristallina (a) e vetrosa (b).

La struttura a corto raggio dipende essenzialmente da tre parametri: la lunghezza di legame, l'angolo di legame ed il numero di coordinazione; tutti e tre i parametri sono differenti nel confronto tra materiale vetroso e cristallino. La somiglianza strutturale a corto raggio dipende dalle proprietà dei legami chimici, classificabili in tre categorie:

 composti a legame ionico-covalente (SiO₂, B₂O₃, BeF₂...), molto stabili per la formazione del vetro, le cui strutture triangolari o tetraedriche sono le stesse dei rispettivi stati cristallini (sia per la lunghezza di legame, sia per l'angolo di legame, sia per



Figura 3.2: Struttura cristallina (a) e vetrosa (b) per un ipotetico composto A_2O_3 a coordinazione triangolare

il numero di coordinazione);

- 2. composti prevalentemente costituiti da elementi a legame covalente (Si, Ge, Se, As, composti III-V...), in cui lunghezza di legame e numero di coordinazione rimangono gli stessi dello stato cristallino mentre cambia l'angolo di legame (si hanno dei tetraedri distorti rispetto allo stato cristallino);
- 3. *leghe metalliche* (Fe—P, Pd—Si) e *sali fusi*, in cui atomi e ioni ad alta intensità formano la propria struttura nello stato vetroso, in cui sono mantenuti la lunghezza di legame e il numero di coordinazione dello stato cristallino ma non l'angolo di legame (la struttura a corto raggio non è esattamente la stessa).

Gli angoli di connessione tra triangoli o tetraedri contigui hanno comunque certa variabilità, ad esempio l'intervallo di variazione dell'angolo nella struttura Si—O—Si è 120°–180° (principalmente 144°); ciò fornisce libertà di rotazione dell'angolo al vertice e rispecchia il disordine tridimensionale della struttura vetrosa.

I vetri tradizionali sono solitamente ottenuti dal progressivo irrigidimento di un liquido che non è stato in grado di cristallizzare durante il raffreddamento (è il caso degli ossidi inorganici); altre volte però lo stato vetroso si può ottenere soltanto con tecniche speciali come la condensazione di vapori su una base fredda o la deposizione chimica da fase vapore.

I liquidi che in normali condizioni di raffreddamento generano dei vetri sono detti liquidi vetrogeni e sono caratterizzati da un'altissima viscosità in prossimità del loro punto di fusione: la silice fusa, ad esempio, ha una viscosità (a circa 1700 °C) di nove ordini di grandezza superiore a quella dell'acqua a temperatura ambiente. La viscosità è dovuta alla complessità delle unità strutturali o al loro elevato sviluppo, fattori che rallentano la riorganizzazione ordinata delle molecole secondo una struttura cristallina. Il materiale risulta quindi amorfo e permane in tale stato indefinitamente (a temperatura ambiente) proprio a causa dell'impossibilità pratica di un riordinamento strutturale.

Per ottenere una struttura vetrosa si può quindi partire da uno stato liquido del materiale e sottoporlo ad un processo di raffreddamento rapido, in modo che la velocità di raffreddamento sia superiore alla velocità di cristallizzazione. Riuscendo a raggiungere velocità di raffreddamento fino a 10^5-10^7 K/s è possibile ottenere finanche dei vetri metallici come ad esempio il composto AuSi¹.

La particolare struttura dei vetri coi suoi tetraedri inclinati ad angoli variabili determina anche il fatto che i legami interatomici siano di forza diversa da un punto all'altro della struttura stessa; legami a diversa energia sarebbero in grado di giustificare il comportamento delle sostanze vetrose nel passaggio di stato da solido a liquido: si nota infatti un'assenza di un vero e proprio punto di fusione, in quanto si ha piuttosto un passaggio graduale allo stato liquido attraverso una progressiva diminuzione della viscosità del materiale.

Le proprietà appena elencate sono comuni a tutti i vetri a base di ossidi formatori con struttura a tetraedri o a triangoli.

¹ Recentemente si sono riuscite a produrre sostanze vetrose anche a velocità di raffreddamento molto più basse (1 K/s) composte da leghe di 4–6 elementi diversi: si tratta dei bulk metallic glasses o BMGs. Essi sono soggetti ad una densità di impaccamento maggiore dei normali vetri ricavati da ossidi. Sono stati classificati in tre principali classi: metal-metal type (localmente ordinati come un icosaedro, possono dare struttura cristallina icosaedrica dopo un trattamento di annealing), metal-metalloid type (che presentano una struttura a prismi trigoni), Pd-metalloid type (con doppia struttura a gruppi di prismi trigoni).

3.2 Principali parametri per un vetro comune

Al fine di dare un'idea generale delle proprietà principali dei vetri riportiamo nella tabella 3.2 alcuni valori riferiti al vetro più comune e diffuso, ossia il vetro sodico-calcico con cui sono fatte le normali lastre.

Caratteristiche	Simbolo	Valore e u.d.m.
Densità a 18 °C	r	2500 kg/m^3
Durezza superficiale		7 (scala Mohs)
Modulo elastico di Young	E	$7 \cdot 10^{10}$ Pa
Coefficiente di Poisson	m	0.2
Calore specifico	c	$0.72{\cdot}10^3~\mathrm{J/(kg{\cdot}K)}$
Coefficiente di dilatazione lineare	α	$9{\cdot}10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conducibilità termica	λ	1 W/(m \cdot K)
Indice di rifrazione nel campo		
visibile $(380-780 \text{ nm})$	n	1.5

Tabella 3.2: Proprietà fisiche generali del vetro

Passiamo ora ad un'analisi più dettagliata delle principali proprietà dei vetri.

3.3 Viscosità

3.3.1 Definizione della viscosità e punti caratteristici

Il vetro è definito materiale viscoelastico: a seconda delle condizioni in cui il vetro si trova può rispondere alle sollecitazioni meccaniche in maniera viscosa, elastica o mista (elastica al di sotto dell'intervallo di trasformazione, viscosa al di sopra, mista intorno all'intervallo di trasformazione). Il vetro si comporta come un fluido newtoniano, ossia la sua viscosità rimane invariata variando la velocità con cui viene misurata. La viscosità è un parametro molto importante nei fluidi e nei materiali amorfi: è una misura della resistenza del materiale stesso allo scorrimento laminare in risposta a sollecitazioni meccaniche tangenziali (parallele alla superficie del fluido). Tale resistenza è dovuta all'attrito interno tra le molecole (o strutture base) che devono scorrere le une sulle altre; la viscosità si misura in Pa·s (ossia N·s/m²) o in Poise (1 Pa·s =10 P). La viscosità di un vetro, raffreddato dallo stato fuso, aumenta esponenzialmente al diminuire della temperatura secondo una curva continua (figura 3.3), su cui si possono rilevare determinate temperature (caratteristiche per ogni tipo di vetro) in corrispondenza a valori prefissati della viscosità η :

- 1. Punto di lavorazione (working point), temperatura corrispondente ad una viscosità $\eta = 10^4$ P, sufficiente per iniziare le operazioni di formatura di oggetti in vetro;
- 2. Punto di rammollimento (softening point), temperatura alla quale il vetro scorre in modo apprezzabile sotto il proprio peso ma in assenza di forze esterne mantiene la forma acquisita (corrispondente ad una viscosità $\eta = 10^{7.6}$ P);
- 3. Punto di ricottura (annealing point), temperatura alla quale è possibile ridurre le tensioni presenti nel vetro entro limiti accettabili in un tempo dell'ordine dei minuti (corrispondente ad una viscosità $\eta = 10^{13}$ P);
- 4. Punto di tensione (strain point), temperatura a partire dalla quale il vetro può essere raffreddato in maniera rapida senza introdurre significative tensioni permanenti (corrispondente ad una viscosità $\eta = 10^{14.5}$ P).

Per poter essere lavorati, i vetri devono trovarsi nell'intervallo tra la temperatura di lavorazione e quella di rammollimento: i vetri possono essere detti "corti" (adatti alla lavorazione meccanica) oppure "lunghi" (più indicati per quella manuale) a seconda della grandezza di quest'intervallo. A seconda della composizione le temperature prese in considerazione variano molto (fino a qualche centinaio di gradi), quindi risulta possibile ottenere un vetro di una certa viscosità desiderata agendo sulla sua composizione: inserendo gli ossidi modificatori si favorisce la formazione di ossigeni non pontanti (vedi il paragrafo 3.1) e si abbassa la temperatura necessaria per raggiungere il working point.

3.3.2 Variazione della viscosità con la temperatura

Dopo aver definito alcuni punti notevoli nella scala della viscosità (si sono elencati i quattro più importanti, ma ne esistono anche degli altri) e dopo aver visto le curve che descrivono la viscosità stessa in funzione della temperatura è opportuno cercare di trovare una legge che esprima con formule concrete quanto perviene dai dati empirici.



Figura 3.3: Temperature di alcuni tipi di vetri in corrispondenza a prefissati valori di viscosità

Osservando la variazione (logaritmica) della viscosità η in funzione del rapporto tra temperatura di transizione vetrosa (per una definizione si veda il paragrafo 3.5) e temperatura — cioè $T_{\rm g}/T$ — (figura 3.4) si nota che le variazioni sono lineari per tutto l'intervallo di temperature (nel caso dei vetri forti) o per parte di esso (nel caso dei vetri fragili). Tale variazione lineare rappresenta un tipico fenomeno attivato termicamente che segua il comportamento di Arrhernius (che denota una dipendenza di tipo esponenziale della viscosità dalla temperatura):

$$\eta(T) = \eta_{\rm o} \exp \frac{\Delta G}{RT}$$

in cui $\Delta G \in \eta_0$ sono l'energia di attivazione (per lo scorrimento viscoso) e il fattore preesponenziale e sono coefficienti indipendenti dalla temperatura. Una dipendenza di tipo Arrhenius della viscosità è piuttosto semplice da usare e permette una veloce previsione



del valore della viscosità ad una data temperatura.

Figura 3.4: Logaritmo della viscosità in funzione del rapporto tra temperatura di transizione vetrosa $T_{\rm g}$ e temperatura

Come accennato un vetro forte rispetta la dipendenza dalla temperatura di tipo Arrhenius per la maggior parte della regione di fusione e formatura, mentre un vetro fragile² mostra una più marcata curvatura della caratteristica. In questo caso il comportamento reale del liquido superraffreddato (per $T > T_g$) può essere approssimato empiricamente dalla formula di Vogel-Fulcher-Tammann che tratta abbastanza bene la dipendenza dalla temperatura di tipo non Arrhenius nelle regioni di fusione e formatura (rimane possibile usare la dipendenza dalla temperatura secondo Arrhenius solo per ristrette fasce di temperatura):

$$\eta(T) = \eta_{\rm o} \exp \frac{B}{T - T_{\rm o}}$$

$$m = \left. \frac{\partial \log \eta}{\partial (T_{\rm g}/T)} \right|_{T=T}$$

 $^{^2}$ Si può definire numericamente la fragilità come l'energia di attivazione apparente della viscosità tangenziale η alla temperatura di transizione vetrosa $T_{\rm g}$. Ponendo

in cui *m* caratterizzi la ripidità della pendenza di log η in dipendenza da T_g/T nell'intorno in cui $T = T_g$, si vede che una deviazione maggiore (*m* grande) dal comportamento tipo Arrhenius corrisponde ad un sistema più fragile.

in cui $B \in \eta_{o}$ sono coefficienti indipendenti dalla temperatura. La formula VFT si può considerare una correzione della legge di Arrhenius (ponendo $T_{o} = 0$ oppure $T \gg T_{o}$ nella VFT si ricava nuovamente la legge di Arrhenius).

Per quanto riguarda le temperature inferiori a quella di transizione vetrosa $(T < T_g)$ la curva della viscosità è ancora sconosciuta e discussa. Per valori di viscosità al di sopra di 10¹⁵ Pa·s bisogna adottare molta cautela: le curve suggeriscono che l'aumento di viscosità si riduca fortemente al diminuire della temperatura. Qualitativamente si potrebbe spiegare il fenomeno affermando che al di sotto di T_g il vetro è congelato in una struttura simil-liquida la cui configurazione è grossomodo simile a quella che si ha in equilibrio nei pressi della T_g . Inoltre a queste temperature relativamente basse la viscosità sembra essere un parametro non-newtoniano e perciò dipendente dalla velocità con cui viene posto in tensione il materiale, senza contare che la deformazione misurata per avere il valore della viscosità contiene anche una parte dovuta al comportamento elastico (cioè non è più solamente una deformazione viscosa).

3.4 Proprietà meccaniche

3.4.1 Elasticità del vetro

Nella scala Mohs la durezza del vetro è dell'ordine di 7, corrispondente alla definizione "resistente alla scalfitura", indipendentemente dalla composizione chimica. La resistenza all'abrasione invece dipende fortemente dalla struttura superficiale e quindi è difficilmente quantificabile.

A temperature inferiori all'intervallo di trasformazione il vetro si comporta come un materiale tipicamente elastico e in quanto tale risponde alla legge di Hooke, ossia applicando uno sforzo subisce una deformazione direttamente proporzionale allo sforzo stesso secondo un coefficiente di proporzionalità E (chiamato modulo di elasticità o di Young), compreso nei vetri tra 61 e 88 GPa (dai vetri al piombo e borosilicati fino agli alluminosilicati; circa 69 GPa per i vetri comuni). In altre parole la tensione σ indotta sul materiale è proporzionale allo sforzo ε applicato: $\sigma = E\varepsilon$.

Il vetro si deforma non solatanto lungo l'asse su cui si pone il carico, bensì si hanno delle deformazioni indotte anche ai lati, la cui entità dipende dal rapporto di Poisson. Infatti non è possibile considerare la tensione indotta come monoassiale, questo perché tensioni (stresses) e sforzi (strains) vanno calcolati tramite matrici su modello tridimensionale³. Il modulo di Young dipende dalla composizione del vetro e rispecchia sia la forza del legame interatomico sia la densità con cui gli atomi si impacchettano l'uno all'altro. Introducendo dei modificatori nel vetro si ha un maggiore impacchettamento poiché gli atomi alcalini (Li, Na, K) tendono ad occupare uno spazio maggiore, ma allo stesso tempo si ha una rete più debole per l'alto numero di ossigeni non pontanti: i due fenomeni giocano ruoli opposti, ma in questo caso è preponderante l'indebolimento del reticolo, per cui il modulo di Young decresce aumentando la quantità di modificatori introdotta nella miscela (come si nota in figura 3.5). All'aumentare della temperatura di transizione vetrosa $T_{\rm g}$ cresce anche il modulo di Young è molto alto nonostante la loro $T_{\rm g}$ sia minore di quella di alcuni vetri fatti da ossidi: tale fenomeno trova la sua giustificazione nel maggiore impacchettamento cui sono soggetti i vetri metallici.

3.4.2 Resistenza del vetro alla rottura

Il vetro è un materiale soggetto a frattura fragile, vale a dire che sottoposto a condizioni critiche come ad esempio bassa temperatura, sforzo meccanico improvviso (cioè una sollecitazione applicata molto velocemente), triassialità marcata delle tensioni applicate al materiale... non ha una deformazione plastica ma una rottura netta; tale frattura inizia da delle microfratture superficiali dell'ordine dei μ m — denominate cricche di Griffith che compaiono sul materiale già all'atto della formatura e della lavorazione e in tutti i successivi rimaneggiamenti (vedi paragrafo 3.4.3).

La resistenza teorica alla rottura dei vetri silicatici, stimata considerando l'energia necessaria per creare una separazione permanente tra le superfici di frattura, è elevatissima

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \qquad [\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \varepsilon_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

in cui τ e γ sono le tensioni tangenziali e gli sforzi tangenziali.

³ La legge sopracitata ($\sigma = E\varepsilon$) dovrebbe in realtà fare riferimento a matrici tridimensionali, nelle quali usare gli sforzi principali (principal strains) ε_1 , ε_2 , ε_3 per ricavarne le tensioni principali σ_1 , σ_2 , σ_3 . Riportiamo le matrici tridimensionali delle tensioni e degli sforzi (entrambe 3×3):



Figura 3.5: Modulo di Young E di un vetro silicico in funzione della concentrazione dei modificatori introdotti



Figura 3.6: Modulo di Young E in funzione della temperatura di transizione vetrosa $T_{\rm g}$

— dell'ordine delle decine di GPa — come risulta dai calcoli proposti da Orowan più di mezzo secolo fa, basati solamente sulla forza elastica, sull'energia di superficie e sulla struttura atomica:

$$\sigma_{\rm th} = \sqrt{\frac{E\zeta}{r_{\rm o}}}$$

in cui ζ è l'energia di superficie e $r_{\rm o}$ è la distanza di equilibrio. Per un vetro soda-lime (il vetro comune) i valori tipici di E = 70 GPa, $\zeta = 0.6$ J m⁻² ed $r_{\rm o} = 15$ nm (distanza Si—O) danno una tensione alla rottura ($\sigma_{\rm th}$) di 17 GPa. Tale valore rimane però puramente teorico giacché la resistenza reale è di circa due ordini di grandezza inferiore per i prodotti usuali (50–100 MPa), e di un ordine di grandezza inferiore per i prodotti creati con particolare

attenzione ad avere una superficie il più possibile esente da difetti (circa 1000 MPa).

3.4.3 Origine e propagazione delle fratture nel vetro

Lo sforzo elastico può sfociare nella rottura del vetro quando troppo grande o quando applicato in particolari condizioni, come già indicato nel paragrafo 3.4.2. In realtà le tensioni cui è sottoposto il campione sono molto più complesse di una semplice tensione lungo un solo asse. Se il vetro fosse esente da difetti e la frattura dovesse originarsi per rottura dei singoli legami i valori di tensione necessari per portarlo alla rottura sarebbero davvero alti: per sua stessa natura però il vetro non è un materiale "perfetto" quale può esserlo un cristallo, e al suo interno giacciono delle imperfezioni dalle quali hanno orgine e si propagano le fratture del materiale.

E possibile rintracciare il difetto all'origine della rottura di una lastra semplicemente osservandone la linea di frattura: essa è infatti circondata da una piccola zona liscia a specchio, la cui estensione permette la determinazione empirica della tensione alla rottura. Essa è data dalla formula $\sigma_{\rm r} = M/\sqrt{r}$, in cui M è la costante di rottura dello specchio ed r è il raggio dello specchio. (M vale circa 2 MPa·m^{1/2} per un vetro soda-lime.) Tale formula ha una considerevole importanza pratica poiché ci permette di stimare la tensione di frattura senza averla direttamente misurata. La frattura si espande inizialmente a bassa velocità dando luogo ad una superficie piana a specchio, poi a velocità maggiori si formano superfici meno riflettenti, infine appaiono superfici dalle sfaccettature molto irregolari, che si diramano moltiplicando le fratture.

Consideriamo un campione con un difetto lungo 2*a*, sottoposto ad una tensione uniforme σ ; si ha una rottura quando la concentrazione della tensione (stress intensity factor – SIF) $K = \sigma Y \sqrt{a}$ raggiunge un valore critico chiamato resistenza alla frattura (fracture toughness) K_c , legata come segue al modulo di Young e all'energia di superficie: $K_c = \sqrt{2E\zeta}$ (ζ è l'energia superficiale per unità d'area). Y è un parametro che dipende dalla geometria del difetto, come elencato in tabella 3.3:

Alla rottura si ha $K_c = \sigma_f Y \sqrt{a}$, che corrisponde ad un bilanciamento tra le energie rilasciate elasticamente $(Ya^2\sigma^2/2E)$ e l'energia per formare le due superfici (2ζ) . (Il valore della tensione di frattura cresce con la resistenza e diminuisce con la grandezza del difetto.) Tale bilanciamento di energie è dovuto a Griffith, che partì dagli studi di Inglis sulla concentrazione delle tensioni su una cricca ellittica. Assumendo che i semiassi maggiore e

Y	Geometria della cricca
$\sqrt{\pi}$	Cricca ellittica centrale su lastra infinita
$1.12\sqrt{\pi}$	Cricca semicircolare su lastra infinita
$2/\sqrt{\pi}$	Cricca circolare (penny-crack) su lastra infinita

Tabella 3.3: Valori del parametro Y per le cricche più comuni

minore siano rispettivamente a e b e che la tensione uniforme sia σ , si trova che le tensioni si concentrano ai bordi della cricca nei punti di minina curvatura, e la massima tensione risulta essere $\sigma_{\text{max}} = \sigma(1 + 2a/b)$, per cui più fina è la cricca e maggiori sono i valori di concentrazione delle tensioni che sono raggiunti.

Una volta appurato questo fenomeno è necessario prendere in considerazione l'energia totale U del campione su cui si crea la frattura; essa è la somma dell'energia meccanica $U_{\rm m}$ e di superficie $U_{\rm s}$:

$$U = U_{\rm m} + U_{\rm s}$$

Una propagazione della frattura di una distanza da provoca un cambiamento nell'energia

$$dU = dU_{\rm m} + dU_{\rm s} = -Gda + dU_{\rm s}$$

in cui G è il rilascio di energia meccanica e dU_s la variazione di energia indotta dalla creazione di altre superfici di separazione. All'equilibrio si ha

$$dU/da = 0 = -G_{\rm c} + dU_{\rm s}/da$$

in cui G_c è il rilascio critico di energia meccanica. Considerando un difetto ellittico infinitamente stretto $(b \rightarrow 0)$ si ha per unità di larghezza lungo il fronte della cricca (i fronti sono due)

$$U_{\rm m} = -\frac{\pi a^2 \sigma^2}{E} \qquad \qquad G = -\frac{dU_{\rm m}}{2da} = \frac{d(\pi a^2 \sigma^2/E)}{2da}$$

mentre $U_{\rm s} = 4a\zeta$; l'energia totale è quindi

$$U = -\frac{\pi a^2 \sigma^2}{E} + 4a\zeta$$

 $U_{\rm s}$ varia linearmente ed è il parametro dominante per cricche di piccola taglia; al contrario per cricche di taglia maggiore il parametro dominante diventa $U_{\rm m}$ e l'energia totale raggiunge un massimo (dU/da = 0) che dà una situazione di equilibrio per

$$\sigma_{\rm f} = \sqrt{\frac{2E\zeta}{\pi a}} = \sqrt{\frac{EG_{\rm c}}{\pi a}}$$

Per valori maggiori di $\sigma_{\rm f}$ si ha la rottura del vetro.

3.4.4 Fatica statica

La resistenza meccanica di un vetro che sia sottoposto ad uno sforzo superiore ad un dato valore minimo diminuisce nel tempo a causa di un particolare fenomeno chiamato "fatica statica". Tale fenomeno può portare alla rottura del manufatto anche dopo un tempo molto lungo di applicazione della sollecitazione. La fatica statica è dovuta ad un effetto di corrosione del vetro sotto sforzo (tensocorrosione) provocato dalla diffusione delle molecole di vapore acqueo contenute nell'aria verso l'apice delle fessure. Quando una molecola d'acqua arriva all'apice di una fessura rompe il legame tra due tetraedri contigui, dando origine a due distinte terminazioni \equiv Si—OH e allargando così la fessura, secondo la teoria sviluppata negli anni '60 da Charles e Hill (figura 3.7):

 $Si - O - Si + H_2O \rightarrow Si - OH + OH - Si$



Figura 3.7: Reazione tra vetro e vapore acqueo in caso di fatica statica

Come si nota in figura 3.8 questo tipo di attacco corrosivo è inizialmente molto lento, ma aumentando lo stress intensity factor (SIF) procede con forte accelerazione fino alla rottura di schianto finale del vetro.

La figura è divisa in quattro zone: si passa dalla O fino alla III applicando tensioni (SIF) sempre maggiori. La zona III descrive il comportamento classico del vetro in fase di rottura: applicando uno SIF maggiore della resistenza del vetro K_c la velocità di frattura è


Figura 3.8: Velocità di propagazione ν della cricca in funzione dell'intensità della tensione K

indipendente dall'ambiente circostante, infatti cresce molto ripidamente col crescere dello SIF fino a saturare ad un valore di velocità prossimo a metà velocità del suono (circa 1500 m/s in un vetro soda-lime), mentre oltre un valore critico dello SIF (per un vetro soda-lime circa 3 MPa m^{1/2}) si ha una biforcazione della cricca in due o più rami. Per valori prossimi a K_c la velocità varia nell'intervallo 10^{-3} – 10^0 m/s, e la curva è molto ripida; in assenza d'acqua (nel vuoto) si potrebbe estrapolare la curva in maniera lineare fino alle basse velocità (curva tratteggiata in figura 3.8).

Il comportamento reale del vetro è però diverso: si nota infatti che per un certo intervallo di valori al di sotto di K_c la velocità di propagazione della frattura è diversa da zero. Sebbene applicando forze molto piccole la velocità ν dipenda solamente dalla cinetica delle reazioni chimiche che spezzano i legami all'estremità della cricca, si nota che nella zona O si ha un valore di soglia per cui la reazione si velocizza: tale valore è il punto di equilibrio alla frattura in ambiente umido $K_s = \sqrt{2E\zeta_s}$, con ζ_s energia di superficie nello stesso tipo di ambiente (per un vetro soda-lime si ha $\zeta_s = 0.4$ J m⁻² e $K_s = 0.25$ MPa m^{1/2}).

Se al di sotto di K_s non si hanno movimenti delle cricche, al di sopra di tale valore di soglia la velocità di frattura aumenta rapidamente con lo SIF (zona I); a partire da ν molto basse, dell'ordine di 10⁻¹⁰ m/s, si può rappresentare ν in dipendenza dallo SIF con una legge empirica (detta legge di Evan):

$$\nu = AK^n$$

in cui n, che rappresenta la pendenza della curva nel diagramma in scala logaritmica, è

chiamato parametro di fatica. Minore è il valore di n e maggiore è la suscettibilità alla fatica (n varia in un intervallo piuttosto ampio, 12–50).

La zona II collega la I alla III ed in essa la ν non dipende in maniera considerevole dallo SIF bensì dalla quantità d'acqua presente nell'ambiente: aumentando la quantità d'acqua si ha uno spostamento della regione I verso zone a più basso SIF, mantenendo costante la pendenza n; si può dimostrare che non è tanto importante la quantità assoluta d'acqua quanto piuttosto il rapporto tra la pressione parziale dell'acqua e quella di saturazione. Mentre la regione I si sposta verso valori dello SIF più bassi la regione II si sposta verso velocità di frattura maggiori, rimanendo indipendente dallo SIF ma fortemente dipendente dall'ambiente circostante.

Non si hanno prove certe degli effetti delle differenze di composizione chimica sulla resistenza a questo fenomeno di corrosione, giacché la prove effettuate danno dei risultati la cui dispersione non permette di creare una statistica chiara degli effetti dovuti ai vari ossidi. Due dati certi sono che il vetro di pura silice è più resistente dei vetri contenenti buone quantità di ossidi, e che le fibre possono raggiungere notevoli valori di resistenza (2500 MPa), forse perché in esse i difetti possono solamente essere di piccole dimensioni (riconducibili a bolle microscopiche difficilmente eliminabili).

3.4.5 Resistenza al contatto

In generale si considerano due condizioni principali di contatto: quello con un corpo sferico che deforma elasticamente il vetro fino alla frattura fragile e quello con un corpo appuntito che deforma il vetro prima in maniera elastica (cioè reversibile), poi in maniera plastica (irreversibile) ed infine lo porta alla rottura. Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa $T_{\rm g}$ il vetro può deformarsi in maniera elastica o plastica quando vengono indotti stress molto alti su volumi ridotti.

Intaccatura sferica — Carico elastico

La superficie vetrosa viene intaccata con un corpo sferico di raggio R, caricato con una forza F, con raggio di contatto a (la sfera deforma il materiale descrivendo una circonferenzaa di contatto). La relazione tra forza (F) e penetrazione (h) è conosciuta come soluzione per

il contatto di tipo Hertz:

$$F = \frac{4}{3}R^{1/2}E^*h^{3/2}$$

in cui E^* è il modulo di Young composto, così calcolato:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{\rm i}^2}{E_{\rm i}} + \frac{1 - \nu_{\rm s}^2}{E_{\rm s}}$$

in cui $E e \nu$ sono i moduli di Young e i rapporti di Poisson i cui pedici si riferiscono al corpo che compie l'intaccamento e alla superficie che lo subisce. Supponendo di usare un diamante da laboratorio si ha che $E_i = 1141$ GPa, $\nu_i = 0.07$; per materiali meno duri del diamante abbiamo $1/E^* = (1 - \nu_s^2)/E_s$ e si può supporre che il corpo sferico sia perfettamente rigido, anche se in generale bisognerebbe considerare le proprietà di entrambi.

Il raggio di contatto a è dato da

$$\frac{a}{R} = \left(\frac{3}{4}\frac{F}{E^*R^2}\right)^{1/3}$$

mentre la pressione media $p \ge p = F/\pi a^2$. Il massimo sforzo si ha alla circonferenza di contatto $\sigma_{\rm m} = 0.5(1 - 2\nu)p$ mentre il massimo sforzo di taglio si ha sull'asse di carico ad una profondità di 0.5 a al di sotto della superficie $\tau_{\rm m} = 0.48p$.

Intaccatura appuntita — Carico elastico

Sulla superficie è usato un cono sottoposto ad una forza F che penetra nel vetro per una profondità h, con raggio di contatto a: anche in questo caso si ha una deformazione elastica del vetro nei pressi dell'area di contatto. La relazione tra forza (F) e penetrazione (h) è conosciuta come soluzione per il contatto di tipo Sneddon e mostra una dipendeza quadratica dalla penetrazione:

$$F = \frac{2}{\pi \tan \beta} E_{\rm r} h^2$$

in cui β è l'angolo tra il fianco del cono e la superficie del vetro e E_r è il modulo ridotto definito come

$$\frac{1}{E_{\rm r}} = \frac{1 - \nu_{\rm s}}{E_{\rm s}}$$

dove il pedice s indica il campione. Il raggio di contatto a è dato da

$$a = \frac{2h}{\pi \tan \beta}$$

mentre la pressione media è $p = E_r \tan \beta/2$ che è indipendente dalla penetrazione ma dipendente dall'angolo: con una punta più stretta (β più grande) viene generata una pressione maggiore. Usando le caratteristiche di un vetro soda-lime ($E_r = 76$ GPa) e un angolo $\beta = 19^{\circ}$ si ottiene $p \sim 13$ GPa, ben al di sopra della forza di cedimento del vetro, che rimane infatti deformato plasticamente. Con carichi leggeri si ha una dipendenza di tipo Hertz tra forza e penetrazione, senza deformazione plastica, mentre per carichi più pesanti la risposta tende ad essere di tipo Sneddon.

Intaccatura appuntita — Carico elastico-plastico

Il metodo più semplice per ottenere in un unico modello la risposta elastica e quella plastica è collegare in serie una componente puramente elastica ed una puramente plastica. La penetrazione totale della punta è data dalla somma di quella elastica $h_{\rm e}$ e di quella plastica $h_{\rm p}$: $h = h_{\rm e} + h_{\rm p}$. Per similitudine con la geometria precedentemente descritta avremo una dipendenza quadratica dalla penetrazione:

$$F = AE_{\rm r}h_{\rm e}^2$$
 $F = BHh_{\rm p}^2$

in cui $A \in B$ sono costanti, E_r è il modulo ridotto e H è la durezza⁴. Riscrivendo la somma delle penetrazioni otteniamo:

$$h = \sqrt{\frac{F}{AE_{\rm r}}} + \sqrt{\frac{F}{BH}} = \sqrt{F} \left(\frac{1}{\sqrt{AE_{\rm r}}} + \frac{1}{\sqrt{BH}}\right)$$

e quindi una dipendenza quadratica della forza F dalla penetrazione totale h:

$$F = \left(\frac{1}{\sqrt{AE_{\rm r}}} + \frac{1}{\sqrt{BH}}\right)^{-2} h^2 = Kh^2$$

dove K è un pre-fattore elastico-palstico.

Spesso si ha la formazione di cricche mediane seguite, applicando un carico maggiore, da cricche laterali che si propagano parallelamente alla superficie indentata e formano una circonferenza. Tali cricche possono arrivare ad emergere in superficie con la conseguente produzione di schegge che possono poi staccarsi dalla superficie.

⁴ La durezza H misura la resistenza alle deformazioni permanenti e solitamente si calcola come rapporto tra la forza usata per ottenere la deformazione e l'area della deformazione stessa: $H = F/A_p$. La durezza dipende anche dalla temperatura, in quanto alzandosi la temperatura entra in gioco lo scorrimento viscoso del materiale.

Un parametro molto utile per esprimere il comportamento elastico o plastico è l'indice di fragilità *B*, espresso come rapporto tra la durezza e la resistenza di un vetro: $B = H/K_c$; *B* si misura in μ m^{-1/2}. Lawn ed Evans dimostrarono che la fragilità è strettamente correlata al carico critico per ottenere una frattura mediana-laterale. Il carico di soglia è infatti $F_c = \lambda_o K_c B^{-3}$ mentre la grandezza di soglia della cricca è $c_c = \mu_o B^{-2}$, in cui λ_o e μ_o sono delle costanti geometriche ($\lambda_o = 1.4 \cdot 10^{-4}$, $\mu_o = 120$).

3.5 Proprietà termiche

Nei materiali isolanti la conducibilità termica è dovuta interamente alle vibrazioni termiche reticolari, data l'assenza di elettroni liberi; tali vibrazioni originano onde termoelastiche (quanti di energia vibrazionale, detti fononi) che si propagano dalle zone più calde verso quelle più fredde. Nei cristalli perfetti la conducibilità è alta ma può diminuire all'aumentare della temperatura o all'aumentare dei difetti reticolari insiti nel cristallo.

I vetri sono cattivi conduttori di calore in quanto solidi ad alto disordine strutturale (non possedendo nemmeno una vera e propria "struttura cristallina"): i fononi hanno un cammino libero medio piuttosto breve poiché incontrano sulla loro strada molti ostacoli alla loro propagazione, venendo perciò diffusi. La conducibilità termica non varia molto a seconda del tipo di vetro: si attesta sul valore di 1 $W/(m\cdot K)$ per un comune vetro sodico-calcico ed aumenta lievemente al crescere della temperatura. Ad alte temperature la conducibilità termica si manifesta soprattutto per radiazione (meccanismo di trasporto molto importante nei forni per la produzione del vetro).

Oltre alla conducibilità altri due importanti parametri sono la temperatura di transizione vetrosa (indicata con $T_{\rm g}$) e la dilatazione termica lineare (indicata con α).

La temperatura di transizione vetrosa $T_{\rm g}$ di un materiale non cristallino è la temperatura critica alla quale il materiale cambia il suo comportamento da vetroso a gommoso e viceversa. Al di sotto di $T_{\rm g}$ il materiale è amorfo-vetroso, vale a dire duro ma fragile, mentre al di sopra di $T_{\rm g}$ il materiale diventa amorfo-gommoso, cioè elastico e flessibile.

Poiché la definizione di $T_{\rm g}$ coinvolge movimenti atomici o molecolari, il tempo in cui è sottoposto lo sforzo è un fattore che può determinare una variazione del valore di $T_{\rm g}$, vale a dire che il comportamento meccanico di un materiale amorfo dipende anche da quanto velocemente è applicato il carico su di esso. Più velocemente viene applicato il carico (ad un materiale alla sua $T_{\rm g}$) e più è probabile ottenere un comportamento vetroso poiché agli atomi ed alle molecole non è stato lasciato il tempo di muoversi e redisporsi. Il materiale amorfo, pur trovandosi alla $T_{\rm g}$, potrebbe quindi rompersi proprio come un vetro se sottoposto troppo velocemente ad un carico.

La dilatazione termica lineare indica l'aumento della distanza media tra gli atomi all'aumentare della temperatura; tale parametro dipende dal tipo di legame esistente tra gli atomi: più forte è il legame e minore è la dilatazione termica. Esiste un legame anche tra il coefficiente di espansione termica e la rigidità (ovvero il modulo elastico E): un materiale ceramico (rigido) ha una minore dilatazione rispetto ad un polimero. La relazione tra α ed E si esprime come

$$\alpha = \frac{\gamma_{\rm G} \rho c_{\rm v}}{3E}$$

dove la "costante" di Grüneisen $\gamma_{\rm G}$ non è una costante ma varia entro un'ordine di grandezza (0.4 < $\gamma_{\rm G}$ < 4), ρ è la densità e $c_{\rm v}$ è il calore specifico ($c_{\rm v} \approx c_{\rm p}$).

Il coefficiente di dilatazione termica α di un vetro è circa lo stesso del solido cristallino corrispondente, mentre quello del liquido è notevolmente maggiore (questo è alla base della determinazione pratica di $T_{\rm g}$ dall'inflessione della curva dilatometrica). Per un normale vetro in silice α è piuttosto ridotto e vale 5.5 $\cdot 10^{-7}$ K⁻¹, mentre con l'aggiunta di ossidi modificatori si ha un indebolimento del reticolo e la frattura di alcuni legami primari, con un conseguente aumento della dilatazione termica lineare fino a valori intorno a 100 $\cdot 10^{-7}$ K⁻¹ per il vetro sodico-calcico o al piombo.

Per capire qualitativamente il fenomeno dell'espansione termica è necessario considerare l'energia di legame tra gli atomi, come indicato in figura 3.9. La distanza $r_{\rm o}$ è quella di equilibrio allo zero assoluto (T = 0 K); per una qualsiasi temperatura T > 0 K gli atomi oscillano intorno al punto di equilibrio in maniera statistica. Per piccole oscillazioni solitamente si considera un andamento parabolico dell'energia nella forma $E_{\rm p} = (1/2)k(r - r_{\rm o})^2$, chiamato potenziale armonico; la forza è quindi $F = -k(r - r_{\rm o})$. Con queste ipotesi è inevitabile non trovare alcuna traccia dell'espansione termica.

È invece molto importante osservare che il potenziale non è simmetrico e la distanza media (sempre statisticamente parlando) tende ad essere maggiore di $r_{\rm o}$, ossia ci si aspetta un'espansione dei materiali sottoposti a riscaldamento. Considerando solamente l'innalzamento della temperatura (senza quindi ipotizzare cambi di fase) si nota che i materiali più rigidi hanno una minore asimmetria rispetto ad $r_{\rm o}$ a parità di energia termica kT aggiunta, e quindi tenderanno ad allungarsi di meno.

Prendendo in considerazione i vetri, notiamo che l'aggiunta di ossidi modificatori introduce ossigeni non pontanti e perciò aumenta l'asimmetria dell'energia potenziale; al contrario nei borosilicati non vi è introduzione di ossigeni non pontanti, per cui il coefficiente di espansione termica resta più basso.



Figura 3.9: Energia potenziale in funzione della distanza per un materiale tenero (linea tratteggiata) e per uno rigido (linea continua)

Poiché il vetro è un cattivo conduttore di calore gli sbalzi termici provocano su di esso tensioni meccaniche di segno opposto (alla superficie e all'interno) che sono tanto più grandi quanto maggiore è il coefficiente di dilatazione termica lineare α ; in simili condizioni può avvenire la rottura del materiale nel caso si superi la sua resistenza meccanica. In regime elastico, ossia al di sotto di $T_{\rm g}$, è più pericoloso un rapido processo di raffreddamento piuttosto che uno di rapido riscaldamento, poiché si hanno sforzi di trazione in superficie e di compressione al centro. Si tratta pur sempre di tensioni temporanee che si annullano, qualora il vetro le sopporti, con l'annullarsi del gradiente termico tra superficie e interno.

I vetri più resistenti agli sbalzi termici sono quelli in silice, gli allumino-silicati e i boro-silicati. La resistenza agli sbalzi termici è data dalla massima temperatura da cui è possibile immergere un vetro nell'acqua a 0 °C senza che esso si fratturi. Tale parametro vale circa 50 °C per il vetro sodico-calcico, 150 °C per il borosilicato e 1000 °C per il vetro di silice.

3.6 Proprietà chimiche

I vetri posseggono una resistenza chimica ("durabilità") eccellente sia verso gli agenti atmosferici sia verso la maggior parte degli agenti chimici, con l'eccezione dell'acidio fluoridrico, l'unico reagente che aggredsce il reticolo di silicio formando tetrafluoruro di silicio (SiF_4) gassoso.

Gli altri acidi attaccano il vetro in maniera meno pericolosa, riuscendo solo a scambiare gli ioni alcalini del vetro con gli ioni H⁺ dell'acido: una volta formatosi in superficie uno strato privo di ioni alcalini la reazione si ferma, e può continuare solamente se altri ioni alcalini migrano verso la superficie trattata con l'acido. La velocità dell'attacco dipende quindi dalla velocità di diffusione di questi ioni, infatti la quantità di ioni alcalini che passano in soluzione è proporzionale alla radice quadrata del tempo (secondo le legge di diffusione di Fick che ci dice che la lunghezza di diffusione è pari a $\sqrt{4Dt}$, dove D è il coefficiente di diffusione e t è appunto il tempo). Un normale vetro in silice e soda è comunque solubile già in acqua.

È possibile ottenere un notevole aumento della stabilità chimica del vetro introducendovi ioni alcalino-terrosi (come Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), che essendo più fortemente legati riducono la mobilità degli ioni alcalini (come $Na^+ e K^+$) ostacolandone così la diffusione.

Vetri di elevata resistenza chimica (vetri neutri) si possono ottenere riducendo al minimo la presenza di alcali nel vetro, introducendo come ossido formatore di reticolo B_2O_3 assieme alla silice, ottenendo così il vetro borosilicato, lavorabile a temperatutra molto inferiore rispetto al vetro di pura silice.

Il vetro comune offre una minore resistenza agli alcali, dai quali viene attaccato tramite gli ossidrili OH⁻, che reagiscono col reticolo e ne spezzano i ponti di ossigeno:

$$\equiv \mathrm{Si} - \mathrm{O} - \mathrm{Si} - \mathrm{O} + \mathrm{O} \mathrm{H}^{-} \rightarrow - \mathrm{Si} - \mathrm{O}^{-} + \mathrm{HO} - \mathrm{Si} \equiv$$

A mano a mano che procede l'attacco si ha la formazione di anioni silicatici solubili, dal basso peso molecolare, e una distruzione totale del reticolo. Il vetro risulta poi ancor più attaccabile se già depolimerizzato, ossia contenente un'alta percentuale di ossigeni non pontanti). La quantità di vetro portata in soluzione cresce esponenzialmente con l'alcalinità del mezzo (a partire da pH = 9) e dipende dal tempo in maniera lineare. Un attacco dell'acqua pura sul vetro avviene in prima battuta con un meccanismo di scambio tra gli ioni H⁺ dell'acqua e gli ioni alcalini del vetro; successivamente però il pH dell'acqua aumenta per la diminuzione degli ioni H⁺ e l'attacco diventa di tipo alcalino. Ciò si verifica solamente se l'acqua ristagna sul vetro, quindi è un caso piuttosto distante da quanto può comunemente accadere con la pioggia che sbatta contro una vetrata.

3.7 Proprietà ottiche

Una delle principali proprietà ottiche del vetro, e forse la più importante dato che ne determina la maggior parte delle applicazioni nella vita di ogni giorno, è la trasparenza alla luce visibile, ossia la capacità di trasmettere la radiazione elettromagnetica visibile (cioè la cui lunghezza d'onda λ cada nell'intervallo 380–780 nm).

Le radiazioni luminose che compongono lo spettro visibile vanno, in ordine crescente di energia, dal rosso al violetto (oltre gli $0.8 \ \mu m$ siamo nell'infrarosso — IR — mentre nell'intervello 100–380 nm troviamo le radiazioni ultraviolette — UV): esse danno, unite assieme, la luce bianca, ragion per cui l'assorbimento dev'essere basso nei confronti di tutte le lunghezze d'onda visibili per mantenere una visione corretta dell'oggetto osservato.

L'assorbimento della luce da parte dei materiali è legato alla struttura stessa della materia ed alla sua interazione coi fotoni; è possibile modellizzare l'assorbimento considerando dalla meccanica classica il moto armonico degli elettroni sottoposti alla radiazione luminosa. L'equazione del moto è la seguente:

$$m\ddot{r} + g\dot{r} + k'r = qE$$

in cui m è la massa dell'elettrone, g il coefficiente di attrito, k la costante elastica, \ddot{r} , \dot{r} e rrispettivamente l'accelerazione, la velocità e la posizione dell'elettrone, q la sua carica ed E il campo elettrico (in realtà bisogna considerare il campo elettromagnetico, che però si può con buona approssimazione ridurre alla sola componente elettrica).

Considerando poi anche il vettore di polarizzazione p e il vettore d'onda k abbiamo:

$$p = qr$$
 $k = \frac{\omega}{c}n$ $E = E_{o}\exp(-i\omega\tau + i\kappa\rho)$

e otteniamo

$$p = \left[\frac{q^2}{\varepsilon_{\rm o}m}\frac{1}{\omega_{\rm o}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}\right]\varepsilon_{\rm o}E$$

in cui $\omega_{\rm o}^2 = k'/m$ e $\gamma = f/m$.

Considerando la concentrazione di particelle N si trova che la polarizzazione P è

$$P = Np = \varepsilon_{\rm o}\chi E = \varepsilon_{\rm o}(n^2 - 1)E$$

dove ε_0 , $\chi \in n$ sono la permittività nel vuoto, la suscettività elettrica e l'indice di rifrazione. L'indice di rifrazione n risulta perciò

$$n^{2} = 1 + N \left[\frac{q^{2}}{\varepsilon_{\rm o} m} \frac{1}{\omega_{\rm o}^{2} - \omega^{2} - i\omega\gamma} \right] \varepsilon_{\rm o}$$

Tale relazione si può generalizzare tenendo conto di tutti i tipi di polarizzazione:

$$n^2 = 1 + \sum_{i} N_i \alpha_i$$

in cui i pedici *i* si riferiscono ai tipi di polarizzazione (elettronica, atomica, ionica...). Per materiali densi come fluidi, vetri e cristalli bisogna considerare il campo locale E_1 al posto del campo macroscopico E, ottenendo la relazione di Lorentz-Lorenz

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\sum_{i} N_i \alpha_i}{3}$$

Volendo portare un esempio si può dire che il vetro assorbe le radiazioni UV per il suo stato di polarizzazione elettronica, infatti in questo caso $\omega_{\rm o} \sim \omega$ e il termine di "attrito " γ non è trascurabile nei pressi della risonanza, per cui l'indice di rifrazione diventa un numero complesso

$$n^2 = 1 + N \left[\frac{q^2}{\varepsilon_{\rm o} m} \frac{1}{-i\omega\gamma} \right] \varepsilon_{\rm o}$$

ed il vetro non è trasparente.

L'assenza di stati elettronici di transizione nell'intervallo energetico della luce visibile dà quindi al vetro la possibilità di trasmettere la radiazione luminosa in tutte le sue lunghezze d'onda visibili; anche nei vetri avvengono comunque transizioni elettroniche, ad esempio negli atomi di ossigeno, ma poiché gli elettroni sono legati in maniera molto forte al nucleo, l'energia fornita per tali transizioni dev'essere elevata, cosicché l'assorbimento per tale fenomeno ricade nello spettro UV, come precedentemente accennato; ci sono inoltre forti assorbimenti localizzati nello spettro IR, dovuti alle radiazioni assorbite che cedono energia al reticolo (cioè al legami Si—O) facendolo vibrare. L'assenza del reticolo cristallino e l'omogeneità⁵ del materiale per tutte le lunghezze d'onda visibili o superiori determinano la caratteristica trasparenza del vetro, una peculiarità che non avrebbe se non fosse un materiale omogeneo: introducendo altre particelle con un differente indice di rifrazione si avrebbe dispersione della luce (per effetto Tyndall) con conseguente perdita di trasparenza (otterremo quindi un'immagine sbiadita) o totale opacizzazione del materiale. Introducendo nel vetro sostanze finemente disperse, insolubili nel vetro fuso o comunque nel corso del suo raffreddamento, si ha sovente la formazione di microcristalli e una conseguente perdita di omogeneità; il tipico esempio è quello dei vetri al fluoro, la cui opacità è dovuta alla formazione di microcristalli di fluoruro di calcio (CaF_2) o di fluoruro di sodio (NaF). Altri materiali che opacizzano il vetro sono i biossidi di titanio (TiO₂), di zirconio (ZrO₂) e di stagno (SnO₂).

È possibile anche ottenere un assorbimento selettivo verso determinate lunghezze d'onda introducendo nel vetro degli ioni di metalli di transizione (Fe, CO, Ni, Cu, V, Cr, Mn): tale fenomeno permette di creare vetri colorati (il colore risultante del vetro sarà quello complementare a quello della radiazione assorbita dagli ioni introdotti). Tutto ciò è possibile grazie al fatto che i metalli di transizione posseggono gli orbitali d, riempiti solo in parte, dando così la possibilità agli elettroni di saltare in un livello elettronico contiguo a quello in cui si trovano. Il colore ottenuto dipenderà e dallo stato di ossidazione e dal numero di atomi di ossigeno con cui lo ione introdotto si coordina (la tabella 3.4 contiene una vasta gamma di esempi).

Al fine di ottenere un vetro tinta ambra (giallo-bruno), tipico per le bottiglie di birra (per non trasmettere radiazioni che possano alterare la bevanda), occorre introdurre contemporaneamente zolfo e un riducente, come il carbone, poiché la colorazione è dovuta allo ione solfuro S^{2-} .

In quanto somiglianti ai liquidi, i vetri possono assumere colorazioni anche partendo da soluzioni colloidali: ad esempio l'oro dà luogo ad una tinta rubino nel corso di un successivo riscaldamento del vetro, che fa aggregare più atomi in particelle. Sempre tramite trattamento termico (dopo la formatura) è possibile ottenere altri gruppi cromofori come

⁵ Parlando di omogeneità o disomogeneità di una struttura vetrosa si fa riferimento principalmente al numero di fasi in essa presenti e non all'ordine o al disordine a corto o lungo raggio. L'omogeneità o disomogeneità concerne strutture più grandi di 20–30 Å. Un sistema a più fasi può contenere tutte le fasi del vetro oppure anche una sola fase accompagnata però anche dalla fase cristallina.

Ione	Coordinazione	Colorazione
Cu^{2+}	$[Cu^{II}O_6]$	blu pallido
Cu^+		incolore
Ti^{3+}	$[\mathrm{Ti}^{\mathrm{III}}\mathrm{O}_{6}]$	violetto-marrone
V^{3+}	$[V^{III}O_6]$	verde
V^{5+}	$[V^VO_4]$	incolore
Cr^{3+}	$[Cr^{III}O_6]$	verde
Cr^{6+}	$[\mathrm{Cr}^{\mathrm{VI}}\mathrm{O}_4]$	giallo
Mn^{2+}	$[Mn^{II}O_6]$	incolore
Mn^{3+}	$[\mathrm{Mn}^{\mathrm{III}}\mathrm{O}_{6}]$	violetto
Fe^{3+}	$[\mathrm{Fe}^{\mathrm{III}}\mathrm{O}_4]$, $[\mathrm{Fe}^{\mathrm{III}}\mathrm{O}_6]$	giallo
Fe^{2+}	$[\mathrm{Fe}^{\mathrm{II}}\mathrm{O}_{6}]$	blu
$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{Fe}^{2+}$		verde
Co^{2+}	$[\mathrm{Co}^{\mathrm{II}}\mathrm{O}_4]$	blu intenso
Co^{2+}	$[\mathrm{Co}^{\mathrm{II}}\mathrm{O}_{6}]$	rosa (in vetri borati)
Co^{3+}	$[\mathrm{Co}^{\mathrm{III}}\mathrm{O}_4]$	verde
Ni^{2+}	$[Ni^{II}O_6]$	giallo (in vetri contenenti Li_2O)
Ni^{2+}	$[\mathrm{Ni}^{\mathrm{II}}\mathrm{O}_4]$	blu (in vetri contenenti K_2O)
Ni^{2+}	$[\mathrm{Ni}^{\mathrm{II}}\mathrm{O}_{6}] + [\mathrm{Ni}^{\mathrm{II}}\mathrm{O}_{4}]$	bruno-grigio

Tabella 3.4: Ioni cromofori

il solfuro di cadmio (giallo) e il solfoseleniuro di zinco (rosso-arancio).

Un'altra proprietà ottica notevole è la rifrazione della luce: la radiazione visibile passando dall'aria (o da un altro materiale) al vetro e viceversa affronta un salto d'indice di rifrazione e quindi cambia direzione di propagazione. La velocità di propagazione della radiazione nei vari mezzi è diversa e dipende dalla polarizzabilità del materiale stesso, caratteristica che esprime la facilità con cui si hanno spostamenti relativi di cariche (elettroni e ioni) verso nuove posizioni di equilibrio sotto l'azione di un campo elettrico applicato (come quello dato dalla propagazione delle radiazioni elettromagnetiche). La costante dielettrica (o permeabilità realativa) ε_r indica il grado di polarizzabilità del materiale, perciò esiste una relazione ben definita tra ε_r e l'indice di rifrazione n. Se il materiale è non magnetico, come quindi il vetro, la relazione si traduce semplicemente in $n = \sqrt{\varepsilon_{\rm r}}$.

L'indice di rifrazione n di un dato materiale è definito come il rapporto tra la velocità della luce nel vuoto c e quella nel materiale stesso ν . (Talvolta si trova la definizione di ncome rapporto tra la velocità della luce nell'aria e quella nel mezzo: tale modo di esprimere n, nonostante si discosti poco dal valore vero e proprio, è da considerarsi errato.) Per il vetro comune l'indice di rifrazione n vale 1.51 e viene misurato dal rapporto sin $\vartheta_1/\sin\vartheta_2$, dove ϑ_1 e ϑ_2 sono gli angoli formati dal raggio incidente la superficie di separazione tra i mezzi e dal raggio rifratto con la normale alla superficie stessa.

Maggiore è la polarizzabilità degli ioni che costituiscono il vetro e maggiore è l'indice di rifrazione: a influenzare tale proprietà sono soprattutto gli anioni, più polarizzabili dei cationi, e in particolar modo l'ossigeno, molto più polarizzabile quando non pontante; questo spiega perché gli ossidi modificatori facciano aumentare l'indice di rifrazione di un vetro in pura silice. L'indice di rifrazone è correlato anche dal volume molare, infatti all'aumentare dell'impaccamento degli ioni (ossia nelle strutture più dense) n aumenta. Anche elementi con elevato numero atomico e facilmente polarizzabili aumentano l'indice di rifrazione n: è il caso del piombo, del bario e del lantanio.

Riprendendo inoltre le equazioni delle pagine precedenti, nelle frequenze al di fuori delle bande di assorbimento ($\omega \neq \omega_{o}$) l'indice di rifrazione varia con la frequenza della radiazione incidente, e più precisamente aumenta all'aumentare della frequenza:

$$n^{2} = 1 + N \left[\frac{q^{2}}{\varepsilon_{o}m} \frac{1}{\omega_{o}^{2} - \omega^{2}} \right] \varepsilon_{o}$$

Per questo motivo si ha la dispersione di un fascio di luce che attraversi un prisma nei colori fondamentali. Tale equazione si può approssimare nella regione 0.4–0.8 μ m (cioè per $\omega \ll \omega_{o}$) pervenendo all'equazione empirica di Cauchy $n^{2} = A + B/\lambda^{2}$.

In realtà l'indice di rifrazione è un numero complesso legato alla suscettività elettrica χ dalla relazione $n^2 = 1 + \chi$, e la sua parte immaginaria descrive il coefficiente di assorbimento del sistema. Dal punto di vista matematico, poiché l'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda è una funzione analitica (ad esempio l'equazione di Cauchy, o quella di Sellmeier⁶), parte reale $\chi'(\nu)$ e parte immaginaria $\chi''(\nu)$ sono legate tra loro dalla relazione di Kramers-Kronig (un caso particolare della trasformata di Hilbert riportata

⁶ L'equazione di Sellmeier è una relazione empirica che lega l'indice di rifrazione di un particolare mezzo trasparente alla lunghezza d'onda; essa è uno sviluppo dell'equazione di Cauchy e per i vetri viene di solito

nell'appendice A) come segue:

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{s\chi''(s)}{s^2 - \nu^2} ds$$
$$\chi''(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu\chi'(s)}{\nu^2 - s^2} ds$$

Tale relazione dimostra che, data la dipendenza dell'indice di rifrazione dalla lunghezza d'onda, l'assorbimento è inevitabile in ogni mezzo che presenti dispersione e viceversa.

Per non creare ambiguità l'indice di rifrazione n è definito considerando una radiazione di una specifica lunghezza $\lambda = 589.3$ nm (corrispondente alla riga D dello spettro di emissione del sodio, di colore giallo).

Per quanto riguarda il processo di assorbimento è importante ricordare che esso non si ha alla superficie del vetro (o, più in generale, del mezzo in questione) bensì avviene in maniera graduale: la legge di Labert-Beer afferma infatti che l'intensità della luce trasmessa decresce in maniera esponenziale all'aumentare dello spessore del materiale attraversato. Si può quindi definire come lunghezza di attenuazione D un parametro che indichi quale sia lo spessore di materiale attraversato che riduca l'intensità del fascio alla quantità 1/erispetto a quella incidente:

$$D = \frac{\lambda}{4\pi\kappa}$$

in cui κ è la parte immaginaria dell'indice di rifrazione n del materiale, alla lunghezza d'onda considerata.

3.8 Il vetro farmaceutico

Il vetro farmaceutico più comunemente utilizzato è il vetro *borosilicato*, detto anche vetro Pyrex); esso offre elevata resistività elettrica, buona resistenza chimica ma soprattutto notevole resistenza agli sbalzi termici grazie all'eliminazione pressoché totale degli alcali e all'introduzione di anidride borica. Seppur costosi i borosilicati sono molto usati nell'industria chimica e farmaceutica (oltre che nell'isolamento elettrico e nella stoviglieria resistente

formulata così:

$$n^{2}(\lambda) \approx 1 + \sum_{i} \frac{B_{i}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C_{i}} = 1 + \frac{B_{1}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C_{1}} + \frac{B_{2}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C_{2}} + \frac{B_{3}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C_{3}}$$

in cui $B_{1,2,3}$, e $C_{1,2,3}$ sono i coefficienti di Sellmeier e sono determinati sperimentalmente per il materiale in questione; chiaramente l'approssimazione è tanto migliore quanto più aumentano i termini della sommatoria. al calore): proprio per la loro inerzia chimica sono detti anche vetri "neutri", giacché non danno apprezzabili prodotti di reazione con molte sostanze.

Altrettanto usati nell'ambito chimico e farmaceutico sono i vetri allumino-boro-silicati, sui quali si concentra questa tesi: rispetto ai normali borosilicati, essi registrano un aumento di allumina e una riduzione di anidride borica, caratteristica che conferisce loro una maggiore resistenza chimica, cosa che li rende perciò particolarmente adatti per contenere farmaci, liofilizzati e profumi. Come nel caso della nostra ricerca, si tratta per lo più di flaconi e siringhe realizzati a partire da un tubo di vetro di diametro adeguato e successivamente lavorati per ottenere il pezzo singolo.

Seguono le tabelle 3.5 e 3.6 con alcuni dati significativi (chiaramente da non ritenersi privi di variazione, vista la difficoltà di classificazione dei vetri, spesso accumunati sotto un'unica categoria nonostante le percentuali dei loro singoli componenti possano variare entro un certo intervallo) che riguardano i vetri farmaceutici, sia i borosilicati che gli allumino-boro-silicati.

	SiO_2	Na ₂ O	$\mathrm{K}_{2}\mathrm{O}$	CaO	MgO	BaO	PbO	B_2O_3	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$
Borosilicato	80.5	4						13	2
Alluminio-boro-silicato	74.4	6.4	0.5	1		2.1		9.6	5.6

Tabella 3.5: Principali tipi di vetro e loro composizioni (% in peso)

	Punto di Punto di		I	Punto di	Punto di		
	tensic	one r	icottura	ram	mollimento	avorazione	
	(°C)	(^{o}C)		(^{o}C)	$(^{\mathrm{o}}\mathrm{C})$	
Borosilicato	515		565		820	1245	
Alluminio-boro-silicato	540)	580		795	1175	
	Densi	tà (Coefficien	ite	Conducibi	lità Indice di	
		d	i dilatazi	one	termica	rifrazione	
	(kg/dn	$n^{3})$ ($(^{\mathrm{o}}\mathrm{C}^{-1}\cdot 10)$	$)^7)$	$(W/m \cdot K)$	()	
			(0—300° 0	C)	(a 0 °C))	
Borosilicato	2.23		33		1.17	1.47	
Alluminio-boro-silicato	2.36	6 49				1.49	
	Log_{10}	della	Permit	tivit	à Tange	nte dell'angolo	
	resisti	ività	elett	rica	Ċ	li perdita	
	di vol	ume	rela	tiva	(fattore	di dissipazione	
	$\Omega \cdot c$	m					
	25 °C	250 °C)		(a 1	MHz, 20 $^{\circ}C)$	
Borosilicato	15	8.1	4.	6		0.005	
Alluminio-boro-silicato		6.9	5.	6		0.01	
	Mo	odulo	Rappor	rto	Durezza	Resistenza	
	di Y	Young	di Poiss	son	Vickers	media a	
					(carico	a trazione	
	(0	GPa)			100 g)	MPa	
Borosilicato		62	0.20		550—600	80—100	
Alluminio-boro-silica	to						

Tabella 3.6: Proprietà dei principali tipi di vetri

CAPITOLO 4

Simulazioni numeriche 3D e tempovarianti dell'interazione laser-vetro

Un qualsiasi progetto sperimentale ormai non può fare a meno di una serie di simulazioni teoriche più o meno accurate che aiutino chi è coinvolto nello studio in questione a capire se le idee alla base del progetto siano valide oppure no; ciò permette di evitare errori talvolta grossolani in fatto di stima dei fattori in gioco che concorrono al risultato finale.

La simulazione non esaurisce certo la propria funzione nella fase precedente le varie prove pratiche; a seconda del fenomeno che si vuole analizzare e della capacità del simulatore di riprodurre precisamente e le dinamiche del processo e le proprietà dei materiali in gioco e le reazioni di questi durante il processo stesso, la simulazione può rivelarsi un buon metodo anche per dare un'interpretazione ai risultati ottenuti (magari anche per quelli inattesi): non è sempre immediato infatti trovare una spiegazione scientificamente accettabile dei risultati ottenuti, talvolta perché entrano in gioco fatori non previsti o semplicemente non tenuti in considerazione in precedenza, talvolta perché non si conosce molto del fenomeno che si va a studiare. A seconda del tipo di simulazione è possibile però avere qualche dato in più in mano dal quale inferire qualche spiegazione su quanto conseguito sperimentalmente.

Per la nostra ricerca si è usato COMSOL Multiphysics, un programma che simula ambienti ed interazioni fisiche, permettendo all'occorrenza lo studio di più fenomeni in gioco (come ad esempio interazione termica e conseguente deformazione meccanica). Si è dunque descritto prima un modello che fosse abbastanza corrispondente a quello reale (paragrafo 4.1) e poi lo si è fatto interagire con i fenomeni in gioco (4.2).

4.1 Il modello COMSOL utilizzato

Il modello da simulare dovrebbe sempre riprodurre nella maniera più fedele possibile l'esperimento vero e proprio: in linea teorica bisognerebbe quindi ricreare un tubo di opportuno materiale e di opportune dimensioni, metterlo in rotazione alle giuste velocità, farlo interagire con una radiazione elettromagnetica con $\lambda = 10.6 \ \mu$ m e registrarne poi i risulatati.

Un simile modello è però piuttosto complicato da creare, inoltre richiede accurate librerie che descrivano il substrato in maniera precisa nonché potenze di calcolo elevate se si vogliono risultati su diversi aspetti del processo. Saranno quindi introdotte delle semplificazioni che verranno spiegate nei paragrafi seguenti che descrivono la creazione del modello.

Considerazioni preliminari sull'interazione laser-vetro

Il primissimo elemento da valutare è quale sia il tipo d'interazione predominante tra il fascio laser a disposizione (laser infrarosso con $\lambda = 10.6 \ \mu m$) e il vetro su cui fare i test. Come sarà spiegato tra poco, il vetro risulta essere un materiale "opaco" per tali lunghezze d'onda, per cui ha senso studiare gli effetti di tale laser sul materiale.

Per semplificare il più possibile lo schema e per ridurre i tempi di calcolo si sono fatte alcune scelte:

- sostituzione dell'interazione generica tra onde EM e substrato con uno scambio termico di energia distribuito in maniera gaussiana su una superficie intorno al centro del fascio in spostamento e conseguente calacolo del solo effetto termico (viene trascurata la parte meccanica).;
- 2. ipotesi di totale scambio termico alla superficie e non in profondità (la cessione del calore dovrebbe avvenire nel punto di assorbimento, il quale dipende dalla lunghezza di attenuazione);

Tali scelte sembrano comunque abbastanza sensate in quanto:

- 1. il vetro risulta generalmente opaco alle lunghezze d'onda infrarosse in cui emette il laser (è possibile rendersene conto calcolando i coefficienti di riflessione ed assorbimento del materiale per quelle lunghezze d'onda con i procedimenti riportati alla fine del paragrafo 3.7, o semplicemente consultando le tabelle o i grafici che riportano il coefficiente di assorbimento nella regione infrarossa), per cui è corretto aspettarsi che tutta la radiazione (o quasi tutta) sia assorbita andando quindi a scaldare il pezzo; la parte meccanica invece è di difficile modellizzazione in quanto il vetro stesso è arduamente descrivibile come substrato: esso tende a diventare viscoso e a creare cricche a causa dei gradienti termici (è un comportamento molto differente da un solido cristallino con reticolo regolare, si veda in proposito il capitolo 3);
- 2. la lunghezza di attenuazione D è minima rispetto allo spessore del pezzo (e spesso risulterà quasi confrontabile con la penetrazione finale del calore rispetto alla superficie), infatti abbiamo $D \approx 8 \ \mu m$, che comporta un assorbimento del 99% della radiazione nei primi 40 μm di materiale ($1/e^5 \approx 0.7\%$), mentre lo spessore totale è di circa 1 mm per i vetri di prova impiegati nei test.

Modello geometrico adottato

Per quanto riguarda la geometria della simulazione è possibile sostituire, per semplificare il modello, il tubo in rotazione con una lastra di uguale spessore (1 mm, come accennato poco fa) su cui si sposta il raggio laser (con medesima velocità tangenziale): approssimando la superficie curva del tubo a quella dritta di una lastra su cui sia il laser a spostarsi non si hanno ragionevoli cambiamenti di temperatura lungo la linea di incisione, se non ai bordi della lastra stessa che non formano un sistema continuo come nel caso del tubo; non essendo le circonferenze interna ed esterna del tubo molto dissimili tra loro si è quindi optato per una soluzione che considerasse il tubo vetro come "disteso" su una superficie piana. Le dimensioni finali della lastra considerata (scelta di forma quadrata) sono di 32 mm di lato (cioè lungo gli assi x e y), corrispondenti alla circonferenza del tubo vetro ($l = 2\pi r$, con r = 5 mm), e di 1 mm di spessore lungo l'asse z (corrispondente allo spessore del vetro del tubo).

La larghezza lungo l'asse y è stata scelta per essere piuttosto "abbondante" in confronto alla zona interessata dal riscaldamento introdotto dal laser: l'unico scopo di una tale larghezza è quello di evitare che le simulazioni diano risulatati falsati per un'eventuale carenza di materiale su cui il calore possa propagarsi per conduzione. Essa era in questo caso un grado di libertà al contrario della dimensione lungo x e di quella lungo z.

Caratterizzazione della fonte di calore

La fonte di calore non è fissa nello spazio ma viene invece mossa lungo l'asse x in modo che essa attraversi la lastra in tutta la sua lunghezza, da un capo all'altro, per poi essere reimmessa dal lato iniziale, in modo da ottenere il passaggio del laser su uno stesso punto con periodicità (un tubo in rotazione a velocità costante sul quale sia fatto incidere il laser in posizione fissa è uno sistema periodico).

La fonte di calore applicata è uno spot gaussiano che si sposta lungo la direzione x, in modo che il calore ceduto sia del tipo $I(0)e^{-(x/d)^2}e^{-(y/d)^2}$, dove I(0) definisce la potenza del fascio e d è il raggio dello spot del laser (consideriamo un diametro di 300 μ m): notiamo quindi che la potenza è massima al centro dello spot e decresce esponenzialmente allontanandosi dal centro. Tale formula va però integrata per simulare anche lo spostamento del laser: si inserisce perciò un ulteriore termine ad affiancare la x, in modo da avere x - vt, dove v è la velocità di spostamento e t è il tempo. La velocità di spostamento considerata è quella data dalla velocità di rotazione del mandrino (variabile fino a un massimo di 900 rpm).

Limiti e possibili miglioramenti della simulazione

Siamo infine pervenuti ad un modello termico che con le dovute approssimazioni sembra avvicinarsi discretamente a quanto avviene nella realtà. Restano però almeno un paio di fattori di cui tener conto: gli altri scambi termici presenti e la vaporizzazione del materiale.

Nella simulazione si fa uso di un modello che prevede la sola conduzione del calore dal punto di applicazione (la superficie superiore) verso una qualsiasi direzione occupata dal materiale secondo la legge di Fourier $Q = k \nabla T$, in cui Q dipende solamente dal gradiente di temperatura presente nel materiale (k è nel nostro caso una costante, ma in generale è un tensore e può variare secondo la direzione se siamo in presenza di un mezzo anisotropo). La conduzione avviene quindi all'interno della lastra mentre lo scambio di calore avviene solamente con la superficie superiore della stessa, in maniera univoca (ossia il calore è immesso dall'esterno nel vetro ma non si ha fuoriuscita di calore dal vetro), mentre tutte le altre pareti vengono considerate in isolamento termico. Di tutte le approssimazioni citate soltanto quest'ultima sull'isolamento termico ai bordi laterali e inferiore è abbastanza rispettata nella realtà, a meno che la quantità di calore ceduto dal laser sia tale da arrivare a riscaldare in maniera consistente anche la facciata inferiore della lastra (ossia la parete interna del tubo), come avviene nel caso della foratura del vetro.

Oltre alla conduzione entrano in gioco altri due fenomeni, entrambi dovuti alla convezione: il primo è dovuto alla convezione naturale sempre presente dato che si eseguono i test a pressione atmosferica e non nel vuoto, il secondo è la convezione forzata introdotta manualmente, in maniera sia volontaria sia involontaria. Esiste sempre infatti almeno un minimo getto d'aria compressa che arriva sul pezzo in lavorazione direttamente dalla testa di focalizzazione (si veda il paragrafo 2.3.2), la cui pressione può anche essere aumentata, o che può essere direttamente affiancato da un secondo getto d'aria compressa piazzato all'uopo. La presenza di convezione forzata cambia quindi le temperature raggiunte ed inoltre aumenta il gradiente termico (questa volta negativo) imposto sulla superficie allo spegnimento del laser, parametro non trascurabile nella pratica vista la sensibilità meccanica strutturale del vetro ai gradienti termici (si veda il paragrafo 3.3).

La presenza di residui di polvere di vetro sul tubo (che vedremo in alcune foto del capitolo 5) testimonia incontrovertibilmente che con taluni setup (in genere quelli a potenza più alta) si hanno delle transizioni di fase rapidissime, dovute al notevole gradiente di temperatura imposto dal laser, che danno luogo ad una sublimazione localizzata del vetro. Le particelle gassose si risolidificano poi per deposizione nelle zone circostanti (specialmente se la convezione dell'aria è ridotta al minimo) senza però creare legami solidi coi substrati: esse infatti possono essere rimosse in maniera molto semplice, anche solamente strofinando un panno la zona interessata.

La sublimazione di una parte del vetro comporta un cambiamento della forma dello stesso; in fase di simulazione le superfici necessiterebbero perciò di essere ricalcolate con continuità, in modo che sia rimossa la parte vaporizzata e che quindi il calore immesso nel sistema sia scambiato con le particelle effettivamente presenti e non si accumuli in zone rimaste vuote. Resta di difficile comprensione quali siano precisamente le fasi attraversate dal vetro: possiamo supporre che la parte del materiale direttamente intaccata dalla zona di maggiore intensità del laser sia sottoposta a sublimazione, mentre le zone circostanti, assorbendo una minor quantità di energia, si riscaldino variando notevolmente la loro viscosità e così altre proprietà ad essa legate.

I fenomeni appena descritti di conduzione e di asportazione di parte del materiale, sebbene siano inseribili nelle simulazioni, comportano un notevole aumento della complessità dei calcoli, inoltre non possono bastare da soli a completare il modello del vetro, in quanto il limite maggiore del modello risiede nel vetro stesso, o meglio nelle sue proprietà fisiche (termiche, meccaniche, ...) così diverse rispetto ad un comune soido cristallino e di difficile catalogazione per un utilizzo in un range così ampio di temperature.

4.2 Risultati dati dalla simulazione

Le simulazioni in COMSOL hanno tenuto conto dei due principali (nonché più semplici da modificare) gradi di libertà che si hanno nell'esperimento reale, ovvero la potenza di emissione del laser e la velocità di rotazione del tubo vetro. Considerato il fatto che un fascio ad alta potenza (50–100 W) tende a far crepare incontrollatamente il vetro a causa dei massicci gradienti di temperatura imposti, si è scelto di simulare inizialmente la minore potenza possibile di uscita del laser, che si aggira attorno ai 15 W. Successivamente, viste le alte temperature comunque raggiunte, si sono fatte delle simulazioni a potenze minori (6 W e 3 W). La velocità inizialmente presa come riferimento è quella di 300 rpm (5 rps), modificata in seguito per ottenere anche dei risultati a 120 rpm (2 rps) o a 600 rpm (10 rps). Andiamo ora a descrivere e commentare i risultati ottenuti nelle varie prove.

Simulazione $\mathbf{a} \approx 15$ W ("alta potenza") e 5 rps La figura 4.1 riporta i risultati della simulazione: è possibile osservare un innalzamento massimo della temperatura fino a circa 5500 K, un dato in verità limitato al solo punto di picco e perciò di scarso interesse pratico. Risulta invece molto più interessante capire quale sia l'area in cui il vetro si riscaldi sino a raggiungere temperature attorno al working point (si veda il paragrafo 3.3), cioè circa 1400–1500 K. Al fine di agevolare la misura sono stati tracciati dei piani di sezione in figura, tutti a una distanza di 100 μ m l'uno dall'altro. La forma assunta dall'area con temperatura al di sopra del working point è approssimativamente quella di una "cometa", infatti il calore intenso prodotto dal laser a questa potenza tende a creare uno spot circolare che spostandosi velocemente (5 rps) lascia dietro di sé una scia che diventa sempre più fina a mano a mano che ci si allontana dal centro dello spot. Le dimensioni dell'area che raggiunge il working



Figura 4.1: Effetto termico del passaggio del fascio laser a ≈ 15 W e 5 rps.

point sono confrontabili con lo spot size, infatti abbiamo nella zona anteriore (di forma pressoché semicircolare) un diametro di circa 200–300 μ m; per quanto riguarda la lunghezza totale contando anche la scia di calore lasciata dallo spostamento si ha circa 1 mm tra l'inizio della testa e la fine della coda (ossia l'area al di sopra dei 1400 K), come si può vedere in figura. Conoscendo la velocità di spostamento (5 rps ≈ 160 mm/s) e la lunghezza totale della cometa deduciamo subito che, secondo la simulazione, il vetro rimane al di sopra del working point per non più di qualche millisecondo ad ogni passaggio del laser (al centro della zona percorsa dallo spot in movimento, ai lati ovviamente questo valore diminuisce ancora); inoltre la simulazione dice chiaramente che il calore residuo tra un passaggio ed il successivo, misurato come differenza delle temperature (sul centro della zona percorsa) nell'istante subito precedente i passaggi (cioè l'istante in cui si è avuto il massimo raffreddamento), è piuttosto contenuto (circa 50 K) poiché il vetro si raffredda per conduzione molto velocemente nonostante la sua conducibilità termica sia abbastanza ridotta: tale fenomeno è dovuto al fatto che, nonostante la potenza trasmessa sia alta, l'energia è contenuta in quanto il passaggio è abbastanza rapido, per cui viene smaltita per conduzione nelle zone circostanti senza troppi problemi. La profondità massima raggiunta dalla zona riscaldata al di sopra del working point è tra i 50 e i 100 μ m, molto ridotta se confrontata con lo spessore totale del vetro, maggiore di almeno un ordine di grandezza.

Simulazione a ≈ 3 W ("bassa potenza") e 5 rps Al fine di abbassare le temperature raggiunte e limitare così i gradienti termici per evitare l'insorgenza di cricche incontrollate nel vetro è necessario ridurre la potenza del fascio laser in uscita. Una



Figura 4.2: Effetto termico del passaggio del fascio laser a ≈ 3 W e 5 rps.

simulazione eseguita a circa 3 W di potenza ci dà come risultato (mantenendo la ve-

locità a 5 rps) un riscaldamento ridotto del pezzo, la cui temperatura non raggiunge nemmeno il working point (si veda la figura 4.2). Il picco si attesta intorno ai 1300– 1350 K, mentre una zona di circa 100 μ m di diametro raggiunge temperature al di sopra dei 1200 K. Il calore però non penetra in profondità dato che la zona appena citata raggiunge a mala pena i 10 μ m di profondità (si tratta di valori quasi identici rispetto alla lunghezza di attenuazione D); chiaramente una quantità così ridotta di energia lascia ben poca differenza di temperatura tra un passaggio ed il successivo, in quanto il calore non è sufficiente a tenere innalzato a lungo la temperatura prima di essere trasmesso per conduzione nelle zone circostanti.

Simulazione a ≈ 3 W ("bassa potenza") e 2 rps La precedente simulazione ha stimato le temperature finali raggiunte come piuttosto basse, fin troppo per poter in-



Figura 4.3: Effetto termico del passaggio del fascio laser a ≈ 3 W e 2 rps.

cidere in qualche modo il vetro in tempi brevi. Il passo successivo è stato quello di mantenere la potenza bassa per evitare gradienti elevati, ma nel contempo si è ridotta la velocità di scorrimento del raggio laser a un corrispettivo di 2 rps. Questa volta otteniamo (si veda la figura 4.3) una zona ellittica di circa 300 μ m di lunghezza e 200 μ di larghezza in cui le temperature si stagliano al di sopra dei 1300 K, mentre il picco di temperatura si attesta sui 1800–1850 K. La profondità di tale area rimane però ridotta, di circa 20 μ m, e l'innalzamento di temperatura residuo tra un passaggio ed il successivo resta molto contenuto (10–15 K).

Simulazione a ≈ 6 W e 5 rps Un modo alternativo al precedente per aumentare leggermente la temperatura è quello di mantenere la velocità a 5 rps aumentando leggermente la potenza in uscita. In questo caso (si veda la figura 4.4) le temperature di



Figura 4.4: Effetto termico del passaggio del fascio laser a ≈ 6 W e 5 rps.

picco raggiunte arrivano a circa 2400 K, mentre l'area che raggiunge il working point

(temperature maggiori di 1400 K) ha forma ancora una volta ellittica con larghezza di circa 200–250 μ m e lunghezza di circa 400 μ m. La profondità interessata è questa volta di circa 30 μ m, mentre l'innalzamento di temperatura residuo tra un passaggio e il successivo è di circa 20 K.

Simulazione a ≈ 6 W e 10 rps Volendo fare un'ulteriore prova per raggiungere temperature leggermente più basse rispetto al caso a 6 W e 5 rps, si può mantenere la potenza costante aumentando però la velocità a 10 rps. La forma dell'area che su-



Figura 4.5: Effetto termico del passaggio del fascio laser a ≈ 6 W e 10 rps.

pera il working point (si veda la figura 4.5) rimane di forma vagamente ellittica, ma con dimensioni ridotte, ossia circa 200 μ m di lunghezza e circa 130 μ di larghezza. Tale zona ha scarsa profondità (circa 15 μ m) mentre l'innalzamento di temperatura residuo tra i vari giri è di poco inferiore ai 20 K. Oltre ai dati già esposti, ciò che emerge dalle simulazioni è che esistono delle combinazioni differenti per potenza di uscita e velocità di scorrimento del fascio che danno dei risultati simili per quanto riguarda il calcolo, come vediamo dall'esempio a 3 W e 2 rps se lo confrontiamo con l'esempio a 6 W e 10 rps. Sicuramente questo sistema non è adatto a scaldare localmente il vetro con lo scopo di portarlo a temperatura sufficientemente alta per poterlo tagliare, anche perché il calore si trasmette comunque per conduzione verso le zone circostanti quella di incisione e le temperature, se al primo giro si alzano di circa 20 W, di sicuro nei giri successivi iniziano ad aumentare sempre meno.

CAPITOLO 5

Test in laboratorio e risultati sperimentali

Trattandosi di uno studio *sperimentale*, una discreta parte del tempo dedicato a questa tesi è stato impiegato per pensare e testare vari setup al banco di prova, e per poi osservarne e registrarne i risultati. In quest'ultimo capitolo descriveremo perciò i vari banchi di prova allestiti, e per ognuno di essi illustreremo le prove effettuate più significative, cercando di trarne qualche conclusione.

Il lavoro di simulazione svolto con COMSOL è un buon punto di partenza da cui iniziare le prove e serve per capire, almeno orientativamente, quali siano gli ordini di grandezza interessanti per fare i test, sia per quanto riguada la potenza del fascio utilizzato, sia per quanto riguarda la velocità di rotazione del tubo vetro. A partire dai primi test si procede poi per affinamenti successivi alla ricerca del risultato ricercato oppure di altri risultati che possano esser considerati sufficientemente compatibili con lo scopo della ricerca o che più in generale si possano ritenere comunque interessanti.

5.1 I vari tipi di banco prova

Nel corso di questo studio sono stati tre i principali banchi allestiti per eseguire i test, ognuno dei quali è stato montato in maniera differente per cercare di ottenere dei risultati differenti.

Banco di prova 1

Il primo banco di prova utilizzato è stato quello con la configurazione più semplice: il fascio esce dal laser collimato, con un diametro di circa 7 mm, viene deviato due volte di 90° tramite specchi in silicio rivestito, la prima volta orizzontalmente e la seconda verticalmente. Il fascio passa quindi per un focalizzatore in seleniuro di zinco con focale 100 mm, sorretto da un supporto regolabile e mantenuto pulito da un getto d'aria compressa (figura 5.1). Al di sotto di ciò è posizionata una guida in metallo sulla quale vengono fissati due carrelli:

- 1. Il primo carrello si posiziona vicino al focalizzatore e serve a reggere il tubo in rotazione cercando di annullarne il più possibile l'attrito; una volta posizionato esso rimane quasi sempre fisso. Come si vede nella figura 5.2 esso è composto da una lastra di metallo mantenuta in verticale, con un foro circolare al centro nel quale far passare il tubo di vetro. Nella parte posteriore (figura 5.3) sono posizionati due cuscinetti fissi che fanno in modo che il vetro possa scorrere liberamente, appoggiato sopra di loro, ruotando ad alta velocità; un terzo cuscinetto invece, fissato ad una piccola sbarretta in metallo tenuta in tensione con una molla, si appoggia sul tubo vetro da sopra impedendogli così di saltare a causa delle rotazioni.
- 2. Il secondo carrello si posizione dietro al primo e serve a reggere il motore che pone in rotazione il tubo vetro. Si tratta di un motore a corrente continua controllato tramite un alimentatore (figure 5.4 e 5.5): variando la tensione applicata è possibile aumentare la velocità di rotazione, la quale viene a sua volta misurata tramite un semplice tachimetro (figura 5.6) opportunamente tarato. All'asse del motore è collegato un un cilindretto cavo, in teflon, fatto appositamente in modo da poterci infilare all'interno la testa del tubo vetro (di diametro di circa 11 mm). Questo secondo carrello è mobile ed è usato per spostare avanti o indietro il tubo vetro su cui vengono eseguiti i test.

Si ha quindi un fascio focalizzato che incide perpendicolarmente sul tubo vetro, in direzione verticale (figura 5.7); il tubo vetro è soggetto al raffreddamento indotto dall'aria compressa in uscita dal focalizzatore e anche, in caso di bisogno, da quello indotto da una seconda fonte di aria compressa sparata direttamente sul vetro (portata con un tubo e fissata tramite un apposito supporto nelle immediate vicinanze del tubo in rotazione). Questo banco è ideale per prove ad alta potenza (15–20 W o più), in quanto non c'è alcun tipo di componente che tolga potenza al fascio.



Figura 5.1: Focalizzatore con focale a 100 mm.



Figura 5.2: Fronte del primo carrello.



Figura 5.3: Retro del primo carrello.



Figura 5.4: Motore in corrente continua.



Figura 5.5: Alimentatore.



Figura 5.6: Tachimetro.



Figura 5.7: Vista complessiva del banco 1.
Banco di prova 2

Il secondo banco di prova è stato allestito appositamente per poter testare gli effetti di un fascio a bassa potenza (2–3 W). In linea generale possiamo dire che i componenti del banco sono gli stessi riportati nella descrizione precedente, con l'aggiunta di un nuovo pezzo e la modifica della disposizione dei rimanenti. Anche questa volta si ha una prima riflessione a 90° in direzione orizzontale, ma il fascio incontra poi una finestra in seleniuro di zinco (figura 5.8) posta inclinata rispetto alla direzione del fascio incidente. Da essa il fascio esce diviso in due parti: la prima è quella che viaggia attraverso la finestra mantenendo la direzione originaria e contiene la gran parte della potenza (circa il 90%), la seconda è invece la parte riflessa (sempre orizzontalmente, ma formando questa volta un angolo di circa 110° con il fascio incidente) e contiene una minima parte della potenza del fascio originale (circa il 10%).

Poiché questo banco è stato allestito proprio per poter lavorare con potenze molto ridotte si è sfruttata solamente la parte del fascio riflessa dalla finestra in ZnSe, mentre la potenza rimanente viene assorbita da un mattone (sempre in figura 5.8) che fa da beam dumper appositamente fissato oltre la finestra. La parte riflessa viene fatta passare attraverso il focalizzatore citato in precedenza, sorretto da due ganasce fissate ad un carrellino che permette la regolazione della messa a fuoco ottimale del fascio ; il tutto poggia poi su una board precedentemente fissata al banco per evitare spostamenti accidentali (figura 5.10). Sulla board, subito oltre il focalizzatore, è fissata la guida metallica coi due carrelli mobili che sorreggono il tubo vetro.

Al fine di allineare il fascio con l'ottica in maniera da focalizzare nel punto corretto il raggio si è inserito, subito dopo il primo specchio in silicio, uno specchio mobile che riflette un laser rosso montato in modo da essere allineato col fascio del CO_2 ; in tal modo il cammino del laser risulta visibile e sono necessari solo alcuni aggiustamenti finali di piccola entità per perfezionare l'allineamento. Il fascio focalizzato incide ancora una volta in maniera perpendicolare, ma questa volta rimane in direzione orizzontale. Al fine di misurarne la potenza è stato fissato alla board un supporto sul quale viene fissato un calorimetro che intercetti il fascio prima di essere focalizzato (altrimenti una potenza troppo alta concentrata in un solo punto può rovinare irreparabilmente il calorimetro stesso); risulta comunque impossibile effettuare una misura col calorimetro e lavorare col laser contemporaneamente giacché l'unico modo per misurare il fascio è assorbirlo.



Figura 5.8: Finestra in seleniuro di zinco e mattone usato come beam dumper.



Figura 5.9: Calorimetro.



Figura 5.10: Vista dall'alto del banco 2.

Banco di prova 3

Il terzo banco di prova è stato allestito sulla falsariga del primo, con l'aggiunta di un attenuatore, pezzo fondamentale per eseguire dei test a bassa potenza, e con la sostituzione del focalizzatore precedentemente usato con uno del tutto analogo in quanto a materiali e funzionamento (supporto con lente in ZnSe e con ingresso per l'aria compressa) ma con focale ridotta da 100 a 38 mm. Il fascio segue lo stesso percorso che seguiva nel primo banco di prova, viene riflesso due volte (orizzontalmente prima e verticalmente poi) dagli specchi in silicio, entra nel focalizzatore ed esce giusto sopra il tubo vetro (figura 5.12, 5.13).

Per mantenere più stabile la guida metallica la si è fissata ad una board a sua volta saldamente fissata ai supporti del banco di lavoro, per il resto la configurazione utilizzata rimane la stessa: il primo carrello viene avvicinato il più possibile al focalizzatore ed ha il solo scopo di sorreggere il tubo vetro evitandone il più possibile l'attrito, il secondo invece viene allontanato o avvicinato al bisogno e sorregge il motore che fa ruotare il tubo.

Qualche parola in più merita l'attenuatore. Si tratta di un dispositivo che sfrutta l'angolo di Brewster per avere una rifrazione totale del fascio incidente, ma che necessita però di un fascio già polarizzato. Esso si presenta come un cilindro (figura 5.11) al cui interno sono fissate delle lastre di ZnSe inclinate all'angolo di Brewster; ruotandolo sul proprio asse si fa in modo che tali lastre formino un determinato angolo con la raiazione incidente. È possibile vedere questo tipo di attenuatore come un particolare polarizzatore per la radiazione infrarossa, infatti il principio alla base del suo funzionamento è quello di instaurare una riflessione parziale o (quasi) totale del fascio laser CO_2 , o meglio della parte polarizzata p, o TM, in quanto la parte polarizzata s, o TE, non si può eliminare in maniera completa. Grazie alla polarizzazione lineare veticale di cui dispone il fascio laser in uscita risulta possibile, piazzando in maniera corretta l'attenuatore, far variare con continuità la potenza del fascio trasmesso, fino a ridurlo ad un minimo di qualche percento.

L'attenuatore, fissato con delle ganasce metalliche (come accadeva per il focalizzatore del banco 2) al banco, viene posto in modo da intercettare il fascio collimato all'uscita dal primo specchio in silicio e da lasciare uscire il raggio verso il secondo specchio senza introdurre deviazioni. Un corretto allineamento garantisce che il fascio finale abbia gli stessi modi di quello iniziale. Come nel caso del banco precedente, anche per questo c'è bisogno di misurare la reale potenza del fascio attenuato, per trovare una corrispondenza tra la scala graduata indicata sull'attenuatore e il vero rapporto tra potenza trasmessa dall'attenuatore e potenza in ingresso; si piazza quindi subito dopo l'attenuatore il supporto per il calorimetro, fermo restando che nel momento in cui si esegue la misura di potenza col calorimetro non è possibile lavorare col laser.



Figura 5.11: Attenuatore.



Figura 5.12: Vista dall'alto del banco 3.



Figura 5.13: Vista frontale del banco 3.

5.2 I risultati ottenuti

Passiamo ora ad elencare i risultati che abbiamo ottenuto nelle varie prove; un elenco completo è un'opera lunga ed inutile, per cui ci si limiterà a citare le prove più significative per lo svolgimento di questo studio.

5.2.1 Prove ad altissima potenza

All'inizio di questo studio abbiamo condotto alcuni test preliminari utilizzando dei fasci laser ad alta potenza (circa 80 W) che hanno confermato quanto già si è sperimentato nel campo del taglio laser del vetro: il materiale si scalda fino a raggiungere, lungo la linea d'incisione del laser e nelle immediate vicinanze, temperature superiori a quella di lavorazione; si supera il working point a tal punto che sul vetro rammollito si creano delle incisioni nette e visibili, e una volta raffreddato è possibile osservare all'interno della zona lavorata delle bolle più o meno grandi formatesi durante il raffreddamento (figure 5.14, 5.15 e 5.16). Si ottengono dei veri e propri solchi, piuttosto larghi considerando che vanno tutti dai 400 ai 600 μ m (e talvolta persino maggiori), a seconda della velocità di rotazione (compresa tra i 4 e i 5 rps) e del tempo di applicazione del laser (medimanete da 1 a 4 s); la profondità di tali solchi può raggiungere anche valori notevoli se raffrontata allo spessore del tubo vetro (circa 300 μ m, pari a un terzo dello spessore totale, come si vede in figura 5.17).

Nel contempo però si ha un notevole deposito di polveri di vetro immesse nell'aria durante la lavorazione (figura 5.18): si tratta infatti di particelle di vetro che per l'intenso calore emesso dal laser sono passate allo stato di vapore e poi si sono depositate intorno alla zona di lavorazione rimasta più fredda. Ciò rende decisamente poco interessante la ricerca su questo versante poiché lo scopo che ci siamo prefissi è quello di arrivare ad ottenere (o a porre le premesse per) un taglio senza residui, sia in fatto di detriti come quelli che si possono creare durante un taglio di tipo meccanico sia in fatto di polveri come quelle che si possono creare per deposizione da vapore (come è appunto il nostro caso).

Da tenere in debito conto è anche la formazione di fratture trasversali rispetto alla traiettoria di incisione (figure 5.19 e 5.20), o a forma di X (figura 5.21 e 5.22), non in numero elevatissimo ma sicuramente di grande dimensione (fino a 1 mm).

Appare chiaro quindi che sia necessario abbassare notevolmente la potenza del fascio emesso dal laser CO_2 e cercare una soluzione di compromesso con una potenza abbastanza alta da produrre un gradiente termico sufficiente per indurre una cricca nel vetro ma non così alta da creare polveri o altre reazioni incontrollate (anche a livello meccanco, ad esempio cricche ed incrinature multiple o trasversali alla direzione del taglio).



Figura 5.14: L'alta potenza del laser (80 W) ha provocato la formazione di bolle nella zona colpita.



Figura 5.15:



Figura 5.16: A seconda dei tempi di applicazione del laser le bolle risultano più o meno grandi: rispettivamente abbiamo durata dell'impulso di 2, 1 e 3 s.



Figura 5.17: È visibile il solco scavato dal laser a 80 W profondo circa 300μ m.



Figura 5.18: Il deposito di polveri (lato superiore) dovuto alla lavorazione ad altissima potenza è in questo caso molto accentuato.



Figura 5.19:



Figura 5.20: Durante il raffreddamento si creano dei tagli trasversali al solco, con deposito di polveri.



Figura 5.21:



Figura 5.22: A potenze di 80 W di norma si ottengono anche fentiture a X, che si estendono anche ben oltre i bordi del solco.

5.2.2 Prove ad alta potenza

Sfruttando le impostazioni standard del laser (ossia il primo banco prova) è possibile abbassare la potenza usando una singola lampada fino ad un minimo di 15–20 W, un valore molto inferiore a quello delle prove precedentemente descritte. In questo caso la minore potenza applicata fa in modo che il laser non riesca a riscaldare fino al rammollimento larghe zone del tubo vetro. Il gradiente termico (sempre notevole data la potenza utilizzata) si concentra in zone più limitate e l'ablazione crea solchi meno profondi (circa 100 μ m, figura 5.23) ma nonostante tutto ancora piuttosto larghi (400–500 μ m circa, figura 5.24). Si hanno però con queste potenze delle microfratture (si veda sempre la 5.24) lungo il solco creatosi: tali fratture costeggiano il solco creato dall'azione del laser e sovente lo attraversano, dando l'impressione che in quelle zone il vetro sia composto di due strati tra loro non perfettamente aderenti, quello sottostante ancora legato alla struttura del vetro, e quello superiore creatosi dal raffreddamento del materiale precedentemente portato al rammollimento. Questo fenomeno della doppia frattura che costeggia il solco scavato dal laser (la larghezza del solco è sui 400 μ m, quella delle due fratture è circa 700 μ m) è facilmente rilevabile nelle figure 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28. Anche con queste potenze più ridotte c'è però da non sottovalutare il fenomeno di deposizione da vapore che si ha dalle particelle di vetro scaldate e vaporizzate dal laser, specialmente a basse velocità di rotazione (si riveda in proposito la figura 5.24).



Figura 5.23: A potenze di 20 W il solco scavato è molto meno profondo rispetto al caso precedente.



Figura 5.24: Il canale rimane invece largo circa 400 μ m, con deposito di polvere di vetro.



Figura 5.25:



Figura 5.26: Le crepe a X sono in numero tale da poter chiudere il cerchio, è sufficiente che si allunghino di poco.



Figura 5.27:



Figura 5.28: Si può notare la doppia frattura che affianca i lati del solco.

5.2.3 Prove a bassa potenza

Giacché il primo banco prova non ci permette di scendere ulteriormente in potenza, passiamo a valutare i risultati ottenuti dal secondo banco di prova allestito, che fa uso di un'apposita finestra di seleniuro di zinco che devia una piccola percentuale del fascio in uscita. La potenza mediamente usata per queste prove è di circa 3 W, ma può variare in un intervallo che va dai 2 ai 5 W: in questo caso le potenze sembrano davvero molto basse, ed infatti è spesso necessario lasciare acceso il laser a lungo (per tempi talvolta maggiori di 10 s, decisamente troppi per il nostro scopo) per poter riscontrare visivamente una qualche interazione. Questo setup ci ha inoltre permesso di apprezzare più che in tutti gli altri casi le proprietà fisico-meccaniche del vetro, che si è rivelato un materiale molto particolare: spesso accade di non riscontrare alcun risultato all'immediatezza, tanto che il test viene archiviato come non significativo; esso però può dare degli effetti visibili anche dopo un lungo tempo, quasi come se aspettasse un rilassamento completo prima di cedere e far comparire delle cricche.

Trascurando le prove svolte a 2 W, del tutto prive di risultati concreti, ci concentriamo sui test eseguiti a 3 W e a 5 W, a varie velocità nell'intervallo 1–3 rps; come osservazione generale possiamo dire che le prove a 5 W portano tutte, prima o poi, alla comparsa di crepe a X (o a C consecutive invertite) lungo la circonferenza incisa dal laser: tali crepe possono essere sia separate che anche contigue l'una all'altra in modo da formare una specie di anello ininterrotto (figure 5.29, 5.30, 5.31, 5.32, 5.33, 5.34, 5.35, 5.36, 5.37 e 5.38). I test a 3 W invece sono quelli che spesso ingannano (in quanto il vetro mostra i risultati a ore di distanza, se non persino dopo qualche giorno) ma nel contempo anche i più interessanti che si possono svolgere con questo setup, in quanto producono spesso delle fenditure nette nel vetro, larghe più o meno 10 o 20 μ m, o talvolta anche delle scaglie di vetro che si alzano e distaccano dalla superficie (di larghezza media qualche centinaio di μ m) lasciando un solco pulito senza la presenza delle cricche trasversali che partivano incontrollate in molti altri test (figure 5.39, 5.40, 5.41, 5.42, 5.43, 5.44, 5.45, 5.46, 5.47, 5.48 e 5.49, che è un ingrandimento della precedente). Non mancano nemmeno in questo caso comunque delle prove (a 3 W) che diano modo alle cricche (o alle scaglie) di formarsi e propagarsi (figure 5.50, 5.51 e 5.52).

Una menzione a parte meritano le prove effettuate a 3 W con l'ausilio di un mezzo

meccanico secondario da usare come percussore per battere leggermente sul tubo vetro durante le prove stesse; con tale sistema si era infatti cercato di indurre una cricca nell'immediato viste le difficoltà oggettive a ottenere una crepa al momento stesso in cui avviene l'azione laser. I risultati sembravano inizialmente confortanti (in quanto spesso si vedeva la formazione di una cricca entro pochi secondi dalla fase di lavorazione se non già in fase di lavorazione) ma poi si è notato che non si otteneva più una cricca unica e diritta, bensì una crepa continua formata da moltissime crepe a C accostate l'una all'altra in senso opposto, occupanti una larghezza di circa 200 μ m (figure 5.53, 5.54, 5.55, 5.56 e 5.57).



Figura 5.29:



Figura 5.30:



Figura 5.31: Alla potenza di 5 W e a velocità di rotazione ridotta (1 rps) si hanno delle spaccature trasversali a X molto ravvicinate, che formano una striscia pressoché continua.



Figura 5.32:



Figura 5.33: Fenditure ottenute a 5 W e 1 rps, dopo un impulso di circa una decina di secondi.



Figura 5.34:



Figura 5.35: Usando sempre 5 W ma aumentendo la velocità a 3 rps si ottengono delle fenditure consecutive a forma di C tra loro opposte.



Figura 5.36:



Figura 5.37: A 2 rps i 5 W provocano dopo diversi secondi una frammentazione superficiale, o anche il distacco di qualche scaglia.



Figura 5.38: A 5 W si stacca una scaglia stacca e c'è frammentazione.



Figura 5.39: A 3 W, dopo che si è staccata la scaglia, notiamo invece la fenditura netta.



Figura 5.40:



Figura 5.41: A 3 W e 3 rps abbiamo il distacco di alcune scaglie, che non lasciano frammenti o polveri, oppure una singola fenditura larga solo qualche decina di μ m.



Figura 5.42:



Figura 5.43: Queste crepe si sono invece formate "da sole" per il rilassamento del materiale dopo il passare di circa una giornata (sempre dopo l'interazione coi 3 W).



Figura 5.44:



Figura 5.45: A 1–2 rps con 3 W si hanno delle incisioni nette e sottili, talvolta accompagnate da qualche fenditura.



Figura 5.46:



Figura 5.47: Formazione di una scaglia a 3 W e 2 rps di circa 100 $\mu {\rm m}$ di larghezza.



Figura 5.48:



Figura 5.49: Anche in questo caso si ha la creazione di una fenditura che attraversa il tubo vetro senza deviare la sua direzione (sotto abbiamo un ingrandimento).



Figura 5.50:



Figura 5.51: Applicando 3 W per oltre 10 s si ha una fenditura netta ma con presenza di crepe trasversali (disposte in maniera un po' disomogenea).



Figura 5.52:



Figura 5.53: Se applicati per 10 s o più anche i 3 W possono dare delle crepe a C, come già emerso per casi precedenti.



Figura 5.54: Crepe a C consecutive e opposte date da una lieve sollecitazione meccanica.



Figura 5.55:



Figura 5.56:



Figura 5.57: L'abbinamento della leggera percussione meccanica all'incisione del laser dà una fenditura irregolare, che spesso salta da una parte all'altra del solco inciso dal laser.

5.2.4 Prove a potenza media

I risultati più interessanti del nostro studio sono stati ottenuti al terzo banco di prova. L'introduzione di un attenuatore ha permesso di eseguire dei test in un intervallo di potenze leggermente più alto rispetto a quello possibile nel caso precedente, ossia il l'intervallo compreso tra 6 e 10 W. Nei test precedenti, eseguiti a 3 W, si erano ottenuti dei risultati interessanti ma purtroppo ancora insoddisfacenti: sebbene si fossero ottenute delle incisioni pulite i tempi per conseguire tali risultati erano troppo lunghi (talvolta fino a qualche decina di secondi). Cercando di applicare quindi quanto appreso dalle simulazioni, si è cercato di ottenere un risultato finale identico aumentando sia la potenza in gioco sia la velocità di rotazione del tubo vetro. Dopo svariati test si è trovata una ottimizzazione tenendo i seguenti parametri: potenza del fascio laser di circa 6–7 W, velocità di rotazione del tubo vetro di circa 5 rps; in queste condzioni è sufficiente applicare il laser per circa 1.5 s e per ottenere una segnatura continua sul vetro.

Utilizzando potenze maggiori, comprese nell'intervallo 8.5–10 W, si ha la formazione di un piccolo solco di circa 300 o 400 μ m, attorno al quale però si sviluppano crepe talvolta quasi parallele al solco e talvolta che lo attraversano di continuo (le crepe a C già viste in precedenza): si osservino in proposito le figure: 5.58, 5.59, 5.60, 5.61, 5.62, 5.63 e 5.64.

L'uso di potenze nell'intervallo 4–5 W ha anch'esso dato dei buoni risultati, ma solo con discontinuità: troppo spesso la fenditura ricercata non appare in tempi brevi, mentre applicando il laser per intervalli di tempo leggermente più lunghi (4–5 s) non è infrequente che insorgano delle crepe lungo il solco appena inciso. Riportiamo nelle figure 5.65, 5.66, 5.67 e 5.68 una casistica che ricopre, per queste potenze, sia alcune incisioni pulite (o in cui sia avvenuto il distacco di una scaglia senza residui), sia test che hanno dato luogo a cricche trasversali indesiderate.

Riportiamo infine la casistica migliore, ottenuta coi parametri sopra elencati, nelle figure 5.69, 5.70, 5.71 (ingrandita nella 5.72), 5.73, 5.74, 5.75 (ingrandita nella 5.76), 5.77 e 5.78; nella maggior parte delle prove eseguite si ottengono delle cricche precise e nette, larghe circa una ventina di μ m; anche in questo caso un fenomeno frequente è il distacco di alcune scaglie di vetro lungo il solco inciso dal laser, larghe circa 300 μ m: la maggior parte di esse però si stacca in un secondo momento, a distanza di un certo tempo dalla prova, quindi presumibilmente non crea problemi in un processo di lavorazione che prevede il taglio del



vetro la successiva fusione dei bordi del taglio stesso al fine di una seconda lavorazione.

Figura 5.58: A potenze di circa 8.5–10 W si ha la formazione di crepe trasversali su tutta la corconferenza, nonostante l'alta velocità di rotazione (5 rps).



Figura 5.59:



131

Figura 5.60:


Figura 5.61:



Figura 5.62:



Figura 5.63:



Figura 5.64: Le stesse fenditure si ottengono anche a velocità di poco inferiori come 3 rps.



Figura 5.65: Con potenze più contenute (4–5 W) si ottiene invece il distacco di scaglie.



Figura 5.66: Nell'intorno però non si vedono frammenti o polveri di vetro sparsi.



Figura 5.67:



Figura 5.68: Un'errata messa a fuoco può provocare danni anche se il setup è di potenza ridotta (di 4–5 W e 5 rps).



Figura 5.69: Alcune prove eseguite con la configurazione migliore (6–7 W, 5 rps).



Figura 5.70: Essa dà talvolta, a distanza di tempo, il distacco di scaglie lungo l'incisione.



Figura 5.71: Nella maggior parte dei casi a 6 W e 5 rps si ha però un'incisione netta.



Figura 5.72: L'incisione è dell'ordine di qualche decina di μm al massimo.



Figura 5.73:





Figura 5.75:



139

Figura 5.76:



Figura 5.77:



Figura 5.78:

CAPITOLO 6

Conclusioni

Lo scopo di questo studio è quello di riuscire ad ottenere una cricca controllata su un tubo vetro farmaceutico. Tale cricca dev'essere netta e uniforme, guidata dal fascio laser, e non deve produrre frammenti poiché pericolosi per i fruitori finali del prodotto. Il nostro obiettivo, ovvero lo studio teorico, modellistico e sperimentale dell'induzione di una cricca non frammentata in un tubo vetro di tipo farmaceutico, è stato conseguito dapprima studiando il vetro come substrato, per capirne le proprietà fisiche; il materiale su cui sono stati eseguiti i test è infatti uno specifico tipo di tubo vetro fornitoci dall'azienda, di diametro poco superiore al centimetro e con pareti di spessore intorno al millimetro. Lo studio è continuato con una modellizzazione numerica che permettesse di capire come si propagasse nel vetro il calore ceduto dal fascio laser. Infine è stato necessario trovare una configurazione per le prove sperimentali che creasse un adeguato bilanciamento tra i gradi di libertà a nostra disposizione (principalmente la potenza del fascio, la velocità di rotazione del vetro e la durata dell'impulso laser). Il compromesso migliore che abbiamo trovato richiede l'impiego di un fascio laser a bassa potenza (circai 6–7 W), combinato con una velocità di rotazione del tubo vetro di circa 5 rps, per una durata approssimativa di 1.5 s. Tale setup dà luogo a cricche diritte che seguono il percorso del fascio laser: esse sono di larghezza intorno ai 20 μ m, mentre a distanza di tempo il rilassamento del materiale induce il distacco, dalle incisioni sul bordo esterno del tubo, di alcune scaglie di larghezza intorno ai 300 μ m, che però non lasciano altri residui o frammenti. Altre configurazioni che cedevano maggior potenza portavano all'ablazione del materiale e perciò sono state da noi scartate, in quanto la produzione di polveri di vetro (durante la lavorazione) che andavano poi a depositarsi era un processo da evitare.

Va specificato che tutte le prove effettuate hanno avuto come materiale di test un tipo ben specifico di tubo vetro, di grandezza fissata; con i dati raccolti è possibile estendere, con i dovuti accorgimenti, i risultati della nostra ricerca anche in altri tubi vetro che abbiano specifiche differenti.

Possibili sviluppi futuri

Partendo dai risultati raggiunti con questo studio è possibile pensare ad un sistema combinato che sfrutti oltre al laser anche un processo termico; l'idea è quella di usare il laser per incidere il vetro dando luogo ad una cricca controllata, come è stato fatto durante i test, per poi poter rompere il vetro lungo tale cricca mediante una sollecitazione termica opportuna, senza avere così dei resti di lavorazione dovuti a materiale vaporizzato o a frammenti provocati da un taglio meccanico quale può essere quello di una sega miniaturizzata.

Un altro canale di ricerca interessante può essere quello della marcatura del vetro tramite laser (un processo che per altri materiali è già piuttosto diffuso), che richiede anch'essa un'accurata scelta della potenza e della velocità di spostamento del raggio laser incidente per fare in modo che il vetro subisca un'ablazione superficiale ma non dei danni in profondità.

APPENDICE A

Calcolo del cofficiente di fase per un profilo lorentiziano

Nel paragrafo 1.3.1 si è riportata la seguente relazione tra coefficiente di guadagno $\gamma(\nu)$ e coefficiente di fase $\varphi(\nu)$:

$$\varphi(\nu) = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu} \,\gamma(\nu)$$

Per giungere a tale espressione è necessario considerare il legame tra ampiezza complessa del campo ed intensità, ossia $I(z) = |E(z)|^2/2\eta$ (in cui η è l'impedenza del mezzo). Poiché $I(z) = I(0) \exp[\gamma(\nu) z]$ l'ampiezza complessa del campo risulta essere:

 $E(z) = E(0) \exp\left[\frac{1}{2}\gamma(\nu)z\right] \exp\left[-j\varphi(\nu)z\right]$

Pertanto l'ampiezza complessa del campo valutato in $z + \Delta z$ è:

$$E(z + \Delta z) = E(0) \exp[\frac{1}{2}\gamma(\nu)(z + \Delta z)] \exp[-j\varphi(\nu)(z + \Delta z)]$$

= $E(z) \exp[\frac{1}{2}\gamma(\nu)\Delta z] \exp[-j\varphi(\nu)\Delta z]$
 $\approx E(z)[1 + \frac{1}{2}\gamma(\nu)\Delta z - j\varphi(\nu)\Delta z]$

in cui nell'ultimo passaggio si è fatto uso dell'approssimazione in serie di Taylor per le funzioni esponenziali. L'incrementale del campo elettrico $\Delta E(z) = E(z + \Delta z) - E(z)$ soddisfa l'equazione:

$$\frac{\Delta E(z)}{\Delta z} = E(z) \left[\frac{1}{2} \gamma(\nu) - j\varphi(\nu)\right]$$

Ciò è interpretabile come un sistema lineare il cui ingresso sia E(z) la cui uscita sia $\Delta E(z)/\Delta z$ e con funzione di trasferimento

$$H(\nu) = \frac{1}{2}\gamma(\nu) - j\varphi(\nu)$$

Trattandosi di un sistema fisico esso dev'essere anche causale, quindi grazie alla linearità e alla causalità le sue parti reale ed immaginaria sono legate dalla trasformata di Hilbert (o, similmente, dalle relazioni di Kramers-Kronig) nel seguente modo:

$$\Re[H(\nu)] = H'(\nu) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H''(s)}{s - \nu} ds$$
$$\Im[H(\nu)] = H''(\nu) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H'(s)}{\nu - s} ds$$

in cui gli integrali si intendono di Cauchy. Abbiamo quindi che $-j\varphi(\nu)$ è la trasformata di Hilbert di $\frac{1}{2}\gamma(\nu)$, che abbiamo stabilito essere di tipo lorentziano.

Per $\nu_0 \gg \Delta \nu$ si ha che $H'(\nu)$ e $H''(\nu)$ sono funzioni strette centrate su ν_0 , e per $\nu \approx \nu_0$ possiamo ritenere $(\nu_0^2 - \nu^2) \approx 2\nu_0(\nu_0 - \nu)$, cosicché tra $H'(\nu)$ e $H''(\nu)$ si stabilisca una costante di proporzionalità pari a $2(\nu - \nu_0)/\Delta\nu$. Da qui si perviene pertanto alla relazione tra $\varphi(\nu)$ e $\frac{1}{2}\gamma(\nu)$ precedentemente annunciata nel paragrafo 1.3.1:

$$\varphi(\nu) = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu} \, \gamma(\nu)$$

APPENDICE B

Approfondimenti sul pompaggio del laser

B.1 Calcolo dell'inversione di popolazione N a partire dalle rate equations

Partendo dalle considerazioni fatte sui livelli energetici nei paragrafi 1.2 e 1.3.2, andiamo a vedere quali sono i principali fenomeni che entrano in gioco per il calcolo dell'inversione di popolazione tra il livello 2 ed il livello 1.

A tal proposito la figura B.1 è altamente esplicativa: i processi di emissione spontanea (radiativa) e di decadimento non radiativo trasferiscono la popolazione dal livello 2 al livello 1, altri fenomeni invece depauperano il livello 2 in favore di livelli più bassi, mentre dal livello 1 si ha un decadimento naturale verso livelli inferiori. Ad ognuno di questi fenomeni è associato un tempo caratteristico:

- $t_{\rm sp}$ per l'emissione spontanea radiativa;
- $\tau_{\rm nr}$ per il decadimento non radiativo;
- τ_{21} comprende i fenomeni radiativi e non radiativi dal livello 2 al livello 1;
- τ_{20} per i decadimenti dal livello 2 al livello 0 (o a tutti i livelli al di fuori dell'1);
- τ_2 comprende tutti i fenomeni di decadimento dal livello 2;
- τ_1 per tutti i fenomeni di decadimento dal livello 1.

Le relazioni che legano tali tempi sono le seguenti:

$$\tau_2^{-1} = \tau_{21}^{-1} + \tau_{20}^{-1}$$
$$\tau_{21}^{-1} = t_{\rm sp}^{-1} + \tau_{\rm nr}^{-1}$$



Figura B.1: Livelli di energia 1 e 2 e tempi di decadimento caratteristici.

In stato stazionario e senza interagire dall'esterno col sistema la popolazione si allocherà tutta al livello a minore energia.

B.1.1 Rate equations in assenza di amplificazione della radiazione

Introduciamo ora l'azione di pompaggio R_2 e depompaggio $-R_1$, ma non l'amplificazione della radiazione W_i (figura B.2). Il tasso di incremento della popolazione N_2 ed N_1 dei livelli 2 e 1 è dato dalle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} &= R_2 - \frac{N_2}{\tau_2} \\ \frac{dN_1}{dt} &= -R_1 - \frac{N_1}{\tau_1} - \frac{N_2}{\tau_{21}} \end{aligned}$$

Nella prima vediamo come alla variazione di N_2 concorrano il pompaggio R_2 e la perdita naturale di popolazione in verso altri stati, a sua volta dipendente, essendo un effetto statistico, dalla popolazione attualmente al livello 2. La seconda equazione denota come la variazione di N_1 dipenda anche dalla popolazione che si viene ad aggiungere per decadimento dal livello 2, quindi come la variazione al livello 1 dipenda anche dalla popolazione attualmente al livello 1 dipenda anche dalla popolazione



Figura B.2: Interazioni nei livelli di energia 1 e 2 con pompaggio.

In stato stazionario l'azione di pompaggio e dempompaggio compensa i decadimenti naturali e si ha $dN_1/dt = dN_2/dt = 0$, pertanto la differenza di popolazione in stato stazionario risulta:

$$N_0 = N_2 - N_1 = R_2 \tau_2 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}} \right) + R_1 \tau_1$$

Pertanto per ottenere una differenza di popolazione significativamente alta è necessario che i rate di pompaggio e depompaggio siano elevati, che il tempo di permanenza al livello 2 sia sufficientemente lungo e quello al livello 1 sia invece breve. Potendo disporre di un sistema in cui $\tau_{21} \approx t_{\rm sp} \ll \tau_{20}$ (cioè $\tau_2 \approx t_{\rm sp}$) e $\tau_1 \ll t_{\rm sp}$, N_0 si semplifica in:

$$N_0 = R_2 t_{\rm sp} + R_1 \tau_1$$

che in assenza di depompaggio $(R_1 = 0)$, o con depompaggio molto ridotto rispetto ai tempi di riempimento per gli atomi che decadono dal livello 2 si semplifica in:

$$N_0 \approx R_2 t_{\rm sp}$$

B.1.2 Rate equations in presenza di amplificazione della radiazione

In presenza di radiazione si hanno risonanze interne e scambi di popolazione che coinvolgono i livelli 1 e 2 tramite i processi di assorbimento ed emissione stimolata. La probabilità di tali processi $W_i = \phi \sigma(\nu)$ apporta una modifica alla rate equations sopra elencate nel seguente

modo (figura B.3):

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} &= R_2 - \frac{N_2}{\tau_2} - N_2 W_{\rm i} + N_1 W_{\rm i} \\ \frac{dN_1}{dt} &= -R_1 - \frac{N_1}{\tau_1} - \frac{N_2}{\tau_{21}} + N_2 W_{\rm i} - N_1 W_{\rm i} \end{aligned}$$



Figura B.3: Interazioni nei livelli di energia 1 e 2 con pompaggio e amplificazione della radiazione.

Anche in questo caso abbiamo la dipendenza dalla popolazione attuale negli livelli 1 e 2, ma essa diviene più marcata per la presenza dello scambio continuo di popolazione stimolato dalla radiazione presente. In stato stazionario $(dN_1/dt = dN_2/dt = 0)$ la differenza di popolazione risulta essere (utilizzando la definizione precedentemente data in assenza di radiazione):

$$N = N_2 - N_1 = \frac{N_0}{1 + \tau_{\rm s} W_{\rm i}}$$

in cui il tempo caratteristico $\tau_{\rm s}$ (sempre positivo dato che $\tau_2 \leq \tau_{21}$) è dato da:

$$\tau_{\rm s} = \tau_2 + \tau_1 \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_{21}} \right)$$

Si può notare che annullando W_i si riottiene il risultato in assenza di radiazione (N_0) , e per valori ridotti di W_i ($\tau_s W_i \ll 1$, ossia in condizioni di piccolo segnale) si può prendere per buona l'approssimazione $N \approx N_0$. Al crescere della radiazione invece la differenza di popolazione tende ad annullarsi, e si ottiene $N \to 0$ indipentendemente dall'inversione di popolazione N_0 di partenza, come si può vedere in figura B.4, mentre τ_s assume il ruolo di costante di tempo di saturazione.



Figura B.4: Differenza di popolazione al variare della quantità di radiazione presente.

B.2 Variazione del pompaggio R al variare dell'inversione di popolazione N

Nel paragrafo 1.3.2 si è inizialmente definita l'inversione di popolazione $N = N_2 - N_1$ come se il pompaggio R fosse indipendente da essa. Ciò non è vero perché la totale popolazione a disposizione N_a è costante e quindi spostarne una parte tramite pompaggio significa lasciarne di meno sulla zona da pompare. Supponendo di avere a che fare con una popolazione totale

$$N_{\rm a} = N_{\rm g} + N_1 + N_2 + N_3$$

e che i livelli 1 e 3 abbiano tempi di decadimento cortissimi $(N_1 \approx N_3 \approx 0)$ troviamo che le particelle che possono essere pompate sono solo quelle che si trovano in $N_{\rm g} \approx N_{\rm a} - N_2 \approx N_{\rm a} - N$.

In tali condizioni, supponendo che W sia il tasso di assorbimento dalle lampade di pompaggio troviamo che:

$$R = (N_{\rm a} - N)W$$

e perciò il pompaggio risulta essere funzione della differenza di popolazione. Con queste considerazioni la differenza di popolazione N cambia nel seguente modo:

$$N \approx \frac{t_{\rm sp} N_{\rm a} W}{1 + t_{\rm sp} W + t_{\rm sp} W_{\rm i}}$$

ottenendo da qui la formula esposta alla fine del paragrafo 1.3.2

$$N = \frac{N_0}{1 + \tau_{\rm s} W_{\rm i}}$$

B.3 Sistema di pompaggio a tre livelli

I sistemi di pompaggio a tre livelli fanno uso di un solo livello oltre ai due in cui viene coinvolta la radiazione laser: infatti il ground level ed il livello più basso della radiazione laser coincidono. Ancora una volta, si ha un livello 3 ausiliario con tempi di decadimento $3 \rightarrow 2$ molto rapidi, cosicché in esso non vi è accumulo di popolazione. Il decadimento di tipo $3 \rightarrow 1$ al contrario ha tempi molto lunghi ($\tau_{32} \ll \tau_{31}$) e la popolazione si accumula al livello 2 tramite pompaggio R con una transizione $1 \rightarrow 3$.

Il sistema a tre livelli, illustrato in figura B.5, può essere considerato un caso particolare del sistema a quattro livelli esposto nel paragrafo 1.3.2, in cui alcuni parametri sono:

$$R_1 = R_2 = R \qquad \qquad \tau_1 = \infty \qquad \qquad \tau_2 = \tau_{21}$$

Le rate equations in stato stazionario danno entrambe come risultato:



Figura B.5: Livelli di energia e tempi di decadimento per un sistema a tre livelli.

Per determinare sia N_1 che N_2 è necessaria un'altra equazione, ed essa ci viene fornita dalla conoscenza della totale popolazione in gioco N_a , corrispondente alla somma di N_1 ed N_2 giacché supponiamo che τ_{32} sia così breve da impedire l'accumulo di popolazione al livello 3. Il risultato finale è esprimibile nella solita forma:

$$N = \frac{N_0}{1 + \tau_{\rm s} W_{\rm i}}$$

in cui questa volta $N_0 \in \tau_s$ corrispondono a:

$$N_0 = 2R\tau_{21} - N_a$$

$$\tau_s = 2\tau_{21}$$

e qualora si possa trascurare il decadimento 2 → 1 ($t_{\rm sp} \ll \tau_{\rm nr}$) non radiativo si può sostituire τ_{21} con $t_{\rm sp}$

$$N_0 \approx 2Rt_{\rm sp} - N_a$$

 $\tau_{\rm s} \approx 2t_{\rm sp}$

Per ottenere l'inversione di popolazione è necessario che il pompaggio interessi almeno metà della popolazione totale $(R > N_{\rm a}/2t_{\rm sp})$ poiché la popolazione nel livello laser più basso (che è il gruond state) è molto ampia. La costante di saturazione $\tau_{\rm s}$ per un sistema a tre livelli risulta doppia rispetto a quello a quattro livelli.

Anche in questo caso possiamo considerare la variazione del pompaggio R al variare dell'inversione di popolazione N: il pompaggio è proporzionale alla differenza di popolazione tra i livelli 1 e 3, $R = (N_1 - N_3)W$, ma poiché $N_3 \approx 0$ e $N_1 = \frac{1}{2}(N_a - N)$ si ha che $R \approx \frac{1}{2}(N_a - N)W$. Sostituendo questi valori alla formula precedentemente trovata

$$N = \frac{2Rt_{\rm sp} - N_{\rm a}}{1 + 2t_{\rm sp}W_{\rm i}}$$

si ottiene nuovamente $N=N_0/(1+\tau_{\rm s}W_{\rm i})$ in cui N_0 e $\tau_{\rm s}$ sono dati da:

$$N_0 = \frac{N_{\rm a}(t_{\rm sp}W - 1)}{1 + t_{\rm sp}W}$$

$$\tau_{\rm s} = \frac{2t_{\rm sp}}{1 + t_{\rm sp}W}$$

All'aumentare della probabilità del processo di pompaggio W il valore di N_0 arriva a saturare e τ_s decresce, come nello schema a quattro livelli.

B.4 Saturazione di guadagno

Nel paragrafo 1.3.3 si è detto che al crescere della densità di flusso ϕ varia il guadagno $\gamma(\nu)$. Partendo dall'inversione di popolazione N, vediamo che essa è legata al flusso come segue:

$$N = \frac{N_0}{1 + \tau_{\rm s} W_{\rm i}} = \frac{N_0}{1 + \tau_{\rm s} \phi \, \sigma(\nu)}$$

poiché $W_i = \phi \sigma(\nu)$; se ora definiamo il flusso di saturazione ϕ_s come segue:

$$\frac{1}{\phi_{\rm s}(\nu)} = \tau_{\rm s} \, \sigma(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi} \, \frac{\tau_{\rm s}}{t_{\rm sp}} \, g(\nu)$$

possiamo riscrivere l'inversione di popolazione in funzione del flusso ϕ :

$$N = \frac{N_0}{1 + \phi/\phi_{\rm s}(\nu)}$$

L'ultimo passaggio consiste nel sostituire l'espressione di N appena descritta nella già enunciata formula che esprime il coefficiente di guadagno saturato $\gamma(\nu) = N\sigma(\nu)$:

$$\gamma(\nu) = \frac{\gamma_0(\nu)}{1 + \phi/\phi_{\rm s}(\nu)}$$

in cui γ_0 è il coefficiente di guadagno ai piccoli segnali e vale

$$\gamma_0 = N_0 \,\sigma(\nu) = N_0 \frac{\lambda^2}{8\pi \, t_{\rm sp}} \,g(\nu)$$

mentre $\phi_{\rm s} = 1/\tau_{\rm s} \sigma(\nu)$ è la densità di flusso di fotoni di saturazione, alla quale il guadagno $\gamma(\nu)$ risulta dimezzato rispetto al suo valore massimo.

Per capire ora il calcolo del guadagno come rapporto tra flusso in uscita $\phi(\mathbf{d})$ e in ingresso $\phi(0)$ è necessario guardare alla crescita incrementale della densità di flusso di fotoni in una qualsiasi posizione z lungo il mezzo amplificatore; trascurando la dipendenza dalla frequenza ν , abbiamo che alla posizione z l'incremento di flusso $d\phi$ è pari a $\gamma \phi dz$, vale a dire:

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{\gamma_0 \, \phi}{1 + \phi/\phi_{\rm s}}$$

Essa può essere riscritta nella forma $(1/\phi_s + 1/\phi)d\phi = \gamma_0 z$, che integrata dà:

$$\ln \frac{\phi(z)}{\phi(0)} + \frac{\phi(z) - \phi(0)}{\phi_{\mathrm{s}}} = \gamma_0 z$$

Moltiplicando l'argomento del logaritmo per ϕ_s/ϕ_s e usando le proprietà dei logaritmi otteniamo infine:

$$\ln \frac{\phi(z)}{\phi_{\mathrm{s}}} + \frac{\phi(z)}{\phi_{\mathrm{s}}} = \ln \frac{\phi(0)}{\phi_{\mathrm{s}}} + \frac{\phi(0)}{\phi_{\mathrm{s}}} + \gamma_0 z$$

e da questa equazione si giunge alle conclusioni riportate alla fine del paragrafo 1.3.3.

APPENDICE C

Calcolo della trasmittanza ottimale dello specchio d'uscita

Nel paragrafo 1.5.1 si è detto che lo specchio di uscita è una parte fondamentale per il sistema laser: la sua caratterisctica principale è quella di essere uno specchio semiriflettente, ossia di lasciar passare solo parte della radiazione incidente e di riflettere la rimanente. L'importanza di tale pezzo è tale che una sua errata calibrazione può inficiare completamente il sistema, poiché una trasmittanza \mathcal{T} troppo alta comporta perdite elevatissime nella cavità, che così non è più in grado di mantenere il flusso di fotoni in continua amplificazione al suo interno.

La densità di flusso di fotoni in uscita $\phi_{\rm o}$ è data dal prodotto della trasmittanza \mathcal{T} per la metà del flusso interno totale (ossia la parte rivolta verso lo specchio di uscita). Se ponessimo $\mathcal{T} = 0$ non avremmo perdite dovute allo specchio in uscita ma non avremmo neppure un flusso in uscita ($\phi_{\rm o} = 0$); se invece ponessimo $\mathcal{T} = 1$ le perdite in cavità sarebbero elevatissime ($\alpha_{\rm r} > \gamma_0(\nu)$) e l'oscillazione interna all'amplificatore non potrebbe avvenire, per cui non essendoci un flusso interno ($\phi = 0$) non potrebbe esserci nemmeno quello esterno ($\phi_{\rm o} = 0$).

Il coefficiente di perdita introdotto dallo specchio d'uscita, sfruttando la relazione $\mathcal{R}_1 = 1 - \mathcal{T}$, risulta:

$$\alpha_{m1} = \frac{1}{2\boldsymbol{d}} \ln \frac{1}{\mathcal{R}_1} = -\frac{1}{2\boldsymbol{d}} \ln(1-\mathcal{T})$$

Sapendo che il coefficiente di perdita introdotto dal secondo specchio è pari a α_{m2} =

 $(1/2d)\ln(1/\mathcal{R}_2)$, troviamo un coefficiente totale di perdita nel seguente modo:

$$\alpha_{\rm r} = \alpha_{\rm s} + \alpha_{\rm m2} - \frac{1}{2d} \ln(1 - \mathcal{T})$$

Definendo

$$g_0 = 2\gamma_0(\nu) \boldsymbol{d}$$
 $L = 2(\alpha_{\rm s} + \alpha_{\rm m2}) \boldsymbol{d}$

possiamo porre il flusso d'uscita ϕ_{o} pari a:

$$\phi_{\rm o} = \frac{1}{2}\phi_{\rm s}\mathcal{T}\left[\frac{g_0}{L-\ln(1-\mathcal{T})} - 1\right]$$

Questo tipo di andamento è descritto nella figura 1.15 del paragrafo 1.5.1.

La densità di flusso di fotoni trasmessa è direttamente proporzionale al coefficiente di guadagno ai piccoli segnali γ_0 . Per trovare il valore ottimale della trasmittanza è necessario calcolare la derivata della densità di flusso d'uscita ϕ_0 rispetto alla trasmittanza \mathcal{T} stessa. Supponendo che per la trasmittanza valga $\mathcal{T} \ll 1$ possiamo fare la seguente approssimazione $\ln(1 - \mathcal{T}) \approx -\mathcal{T}$, che ci porta ad ottenere:

$$\mathcal{T}_{\rm op} \approx \sqrt{g_0 L} - L$$

Bibliografia

- [1] P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci, *Elementi di fisica*. EdiSES, Napoli, 2006.
- [2] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, Fundamentals of Photonics. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [3] O. Svelto, *Principles of Lasers*. Springer Science, New York, 1998.
- [4] A. E. Siegman, *Lasers*. University Science Books, Herndon, Virginia, 1986.
- [5] D. Schuocker, High power lasers in production engineering. Imperial College press, London, 1999.
- [6] J. F. Ready, D. F. Farson, The LIA Handbook of Laser Materials Processing. Laser Institute of America, Orlando, 2001.
- [7] J.C. Ion, Laser processing of engineering materials. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [8] L. Englert, Material processing of dielectrics with temporally asymmetric shaped femtosecond laser pulses on the nanometer scale. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [9] An C. Tien, Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration. Physical Review Letters, 1999.
- [10] M. Degel, Cutting Glass with Laser in Free-Form Shape. Jenoptik Automatisierungstechnik GmbH, Jena, 2005.
- [11] D. Balkow, Atlante del vetro. UTET, Torino, 1999.
- [12] M. Gugliemi, G. Scarinci, AIMAT Manuale dei materiali per l'ingegneria. McGraw-Hill, Milano, 1996.

- [13] E. Le Bourhis, Glass Mechanics and Technology. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [14] G. Fuxi, Optical and Spectroscopical Properties of Glass. Springer-Verlag, 1992.
- [15] R. H. Doremus, *Glass Science*. John Wiley & Sons, 1994.
- [16] K. J. Rao Structural Chemistry of Glasses. Elsevier, 2002.
- [17] W. Vogel *Glass Chemistry*. Springer-Verlag, 1994.
- [18] H. Scholze Glass Nature, Structure, and Properties, Springer-Verlag, 1991.