

La termoluminescenza del ghiaccio deuterato amorfo e cristallino

Louis Rey

Estratto

La termoluminescenza a bassa temperatura è stata usata per valutare la struttura dei solidi. Se applicata ai liquidi congelati è in grado di fornire anche dati interessanti in merito al prodotto iniziale allo stato liquido. In alcune pubblicazioni precedenti (C.R.Phys. 1(200), Physica A 323 2003a) 67) abbiamo mostrato che nel caso del ghiaccio deuterato comparivano due aree principali di picco dell'emissione luminosa, una legata alla rete cristallina e, con estrema probabilità, al legame di idrogeno preesistente originariamente nell'acqua. Nello studio presente abbiamo esaminato il bagliore della termoluminescenza di diversi tipi di ghiaccio deuterato, compresi dei solidi amorfi, ottenuti per compressione a 77 K. In questo caso abbiamo osservato una scomparsa quasi completa dell'area di picco che abbiamo attribuito ai sistemi reticolari del cristallo e ai legami di idrogeno. Ciò conferma che le alte pressioni applicate al ghiaccio esagonale a 77 K possono portare alla "fusione" nello stato solido e dare origine ad un "liquido" non strutturato.

1. Introduzione

E' possibile generare luminescenza mediante rilascio di elettroni intrappolati creati in imperfezioni solide da energia radiante ionizzante. La luminescenza può essere prodotta anche mediante ricottura di deformazioni reticolari o transizioni polimorfiche in materiali metastabili. Nella maggior parte dei casi, con l'eccezione della triboluminescenza e della chemiluminescenza, l'emissione di luce ha luogo durante il riscaldamento del solido "attivato" e tale processo viene chiamato di conseguenza termoluminescenza (Johnson e Farrington, 1961). In quanto tale, è uno tra i vari processi di termostimolazione come l'analisi termica differenziata (DTA), la conduttività a stimolazione termica, la termogravimetria...ed è stata studiata in maniera approfondita da vari autori, specialmente McKeever (1985) e Chen e McKeever (1997). Generalmente, l'"attivazione" iniziale del solido avviene per mezzo di radiazioni ionizzanti (raggi gamma di Cobalto 60, fasci di elettroni, raggi-X) ma potrebbe anche essere prodotta dall'azione di raggi cosmici e di radioelementi naturali. In quest'ultimo caso, è spesso usata per datare i sedimenti geologici, come nel caso di strati vulcanici (Hutt e Smirnov,1983), soprattutto

del feldspato (Visocekas, 1993; Zink e Vikocekas, 1997) ed è oggi una tecnica acquisita in musei e aste pubbliche per identificare e datare reperti archeologici come porcellane antiche (Aitken, 1984).

In tutti i casi, la forma, l'intensità e la gamma delle temperature dei diagrammi di termoluminescenza ben rappresentano il materiale sotto osservazione e dipendono in ugual misura dalle condizioni di attivazione e di registrazione (sorgente radiante, dose ricevuta e intensità di dose, temperatura di irradiazione e successiva modalità di riscaldamento, ecc.). In tal modo, ogni singolo campione presenta un bagliore specifico con un profilo fotometrico e termico caratteristico, nonché spettri di emissione su un'ampia gamma di lunghezza d'onda da quasi infrarossi a ultravioletti che potrebbero fornire informazioni interessanti sulla struttura del solido originale.

Visto che ci occupiamo da molto tempo dell'effetto della temperatura sulla materia vivente e sui fluidi biologici (Rey, 1957, 1959) e del raffreddamento a secco (Rey, 1977, 2003b) in cui l'acqua gioca un ruolo determinante, abbiamo focalizzato la nostra ricerca proprio sull'acqua nella sua forma solida, cioè il ghiaccio. In alcune pubblicazioni recenti, abbiamo fornito i

risultati degli esperimenti da noi condotti sulla termoluminescenza del ghiaccio puro (sia di ossido di idrogeno sia di ossido di deuterio (Rey, 2000)) nonché di diversi altri sistemi basati sull'acqua nei quali le soluzioni iniziali sono state trasformate in solidi mediante congelamento a bassa temperatura (Rey, 1988, 2003a).

In verità l'acqua è stata al centro di un ampio numero di pubblicazioni degli ultimi decenni (Velikov et al., 2001; Bosio et al., 1986; Teixeira, 2001; Bellissent –Funel et al., 1987; Mishima et al., 1984; Mishima, 1994; Johari et al., 1996) che hanno dimostrato che il ghiaccio può presentare strutture molto diverse alle basse temperature, a seconda

delle condizioni ambientali (storia termica, pressione...) che prevalgono durante il congelamento e l'osservazione. Su tali basi Mishima e Stanley hanno perfino proposto che questa sostanza unica e presente ovunque può presentare tutti i tipi di stati diversi dalle strutture cristalline alle fasi metastabili polimorfiche in cui i “solidi” vetrosi appaiono come “liquidi” ultraviscosi. In questo campo pionieristico e stimolante, i diversi stati in cui l'acqua compare come ghiaccio “solido” sono sottoposti a revisione più o meno costante ma, a prima vista, possono essere riassunti come mostra la Fig. 1.

FIG. 1

Fig.1. Schema dei tipi di ghiaccio amorfo e cristallino – le temperature di D₂O riportate nei riquadri sono quelle identificate nel presente studio

E' su queste basi che abbiamo tentato di studiare la termoluminescenza del ghiaccio, a partire da 77 K dallo stato amorfo ad alta densità (**HDA**) finchè, nel corso del nuovo processo di riscaldamento non ritorna alla sua forma cristallina esagonale originaria (**Ih**). A questo scopo abbiamo usato la stessa metodica a cui avevamo fatto ricorso nello studio precedente, ovvero l'”attivazione” del ghiaccio mediante irradiazione con raggi gamma di Cobalto 60 in azoto liquido. Nella presente ricerca, riportiamo i risultati degli esperimenti fatti con ghiaccio di ossido di deuterio (D₂O) visto che, come abbiamo dimostrato precedentemente, esso dà un segnale più forte e più attendibile dell'H₂O sebbene la sua evoluzione sia fondamentalmente identica (Rey, 2000).

2. Esperimento

2.1 Materiale

L'ossido di deuterio purissimo (D₂O) è stato cortesemente fornito dalla

COGEMA (Celestin Reactor di Marcoule).

2.2 Preparazione del campione iniziale allo stato amorfo ad alta densità (HDA)

Il campione di deuterio di 0,5 cm³ è stato posto all'interno della cavità cilindrica centrale (6 mm) di un blocco metallico preraffreddato (- 20°C, 253 K) di acciaio inossidabile temprato ed è stato lasciato a raffreddare. Sul ghiaccio congelato è stato poi depositato un pistone cilindrico (acciaio speciale dotato di ago) e il tutto è stato trasferito in un bagno di azoto liquido dove è rimasto per 30 minuti. Il blocco con il pistone sporgente viene poi collocato su un solido supporto di acciaio inossidabile posto alla base di un contenitore di teflon isolato riempito di azoto liquido, piazzato sotto la testa di una pressa idraulica il cui pistone già raffreddato viene a trovarsi a stretto contatto con il pistone cilindrico del blocco. Viene quindi esercitata una compressione

progressiva allo scopo di evitare un riscaldamento da deformazione e, nell'arco di 2 minuti, portata a 15,000 bar/cm² (1,5 GPa). Durante la compressione il ghiaccio si crepa e di colpo, sopra i 12,000 bar (1,2 GPa) collassa. La compressione viene aumentata a 15,000 bar (1,5 GPa), mantenuta per 5 minuti e poi rilasciata.

Il blocco che sostiene il campione con il suo pistone sporgente è successivamente collocato, sempre in azoto liquido, su un anello di acciaio inossidabile che contiene al centro una capsula di alluminio (20mm), e utilizzando la stessa pressa, il "ghiaccio" schiacciato viene espulso dal pistone dentro la capsula. Il campione, che a questo punto corrisponde al ghiaccio allo stato amorfo ad alta densità (HDA) ha assunto l'aspetto di una soffice polvere bianca e viene collocato direttamente in un contenitore speciale riempito di azoto liquido o trasferito, come fase intermedia, al trattamento termico.

In quel caso particolare e a condizione che sia mantenuto sotto i 110 K, il Ghiaccio allo stato amorfo ad alta densità (HDA) è piuttosto stabile e può essere mantenuto per mesi allo stato metastabile. Successivamente si trasformerà in un secondo tipo di ghiaccio amorfo a bassa densità (LDA) mediante transizione poliamorfica (Mishima e Stanley, 1998) se riscaldato nuovamente ad oltre 125 K. Nonostante i nostri campioni siano stati trattati nel giro di alcune ore successivamente alla preparazione del Ghiaccio allo stato amorfo ad alta densità

(HDA), abbiamo constatato che l'HDA congelato, tenuto a 77 K, più di sei mesi dopo si manteneva ancora allo stato originale. Ciò conferma le osservazioni fatte da Bellissent-Funel e Texeira (comunicazione personale) che hanno condotto degli studi sulla dispersione di neutroni presso il Laboratoire Leon Brillouin di Sinclay su campioni di HDA preparati settimane prima da scienziati russi a Mosca e trasportati in azoto liquido.

2.3 Preparazione di campioni sottoposti a

"ricottura" mediante trattamento termico

Le capsule contenenti la polvere di HDA vengono collocate in un criostato, posto a 77 K e poi, a seconda del tipo di ghiaccio che si vuole preparare, riscaldate progressivamente (4 K/min) attraverso il livello di transizione, poi raffreddate di nuovo a 77 K e collocate nel contenitore. La Fig 2 mostra la messa a punto sperimentale per la preparazione di ghiaccio amorfo a bassa densità (LDA), di ghiaccio cubico (Ic) e di ghiaccio sotto forma di cristallo esagonale (Ih).

In quelle condizioni, possono essere preparati e conservati a 77 K fino a 20 campioni di ciascun tipo.

FIG. 2

Fig. 2. Assetto sperimentale per la preparazione dei campioni

2.4 Irradiazione

Allo scopo di effettuare l'irradiazione gamma il contenitore viene trasferito al Celestin reactor di Marcoule. Là i campioni vengono posti in un vaso Dewar, collocati in un contenitore stagno di alluminio, che viene posto al centro di un "cesto" che contiene otto

cartucce di Cobalto 60 (ciascuna delle quali contenente tre fasci filiformi), posto al fondo di una vasca d'acqua profonda 6 metri. L'irradiazione ha inizio nel momento in cui il contenitore entra nel cesto. A seconda della posizione delle cartucce e della loro attività, si possono ottenere intensità di dose pari a 5-100kGy/h. La dosimetria viene effettuata

precedentemente, nello stesso contenitore, e anche nel corso dell'esperimento grazie ad un complesso di dosimetri di Alanina, Harwell Red e Ambra, e F.W.T (con l'opportuna correzione per i dosimetri a bassa temperatura). Negli esperimenti di cui riferiamo, e in vista dei risultati precedentemente da noi ottenuti (Rey, 2000), abbiamo trattato i campioni a 10kGy.

2.5 Registrazioni

2.5.1 Analisi termica differenziale (DTA)

Alcuni campioni di HDA sono stati usati dapprima per l'analisi termica differenziale (DTA) secondo la tecnica da noi descritta in precedenza (Rey, 1960, 1999). Poiché sono di piccole dimensioni, il nostro strumento è stato "miniaturizzato", usando termocoppie a puntale invece del solito Pt 100.

2.5.2 Termoluminescenza

Ciascuna capsula contenente i suoi campioni specifici viene posta in un criostato a temperatura controllata, a 77 K, e progressivamente riscaldata (4K/min). Durante il riscaldamento il bagliore della termoluminescenza viene continuamente registrato da un fotomoltiplicatore (Philips)

come funzione della temperatura. E' anche possibile inviare la luce emessa mediante una fibra ottica di silice ad uno Spettrografo Acton (300 i) collegato ad una macchina camera CCD (raffreddata con azoto liquido) (Strumentazione Princeton). Tuttavia, in questo caso particolare, e a causa del livello molto basso di luce in entrata, non è possibile seguire l'emissione in maniera continua ma soltanto "stabilire una media" del bagliore della termoluminescenza in un certo lasso di tempo (2-10 min) per coprire le "aree di picco" registrate con P.M.

3. Risultati

3.1 Termoluminescenza di HDA irradiato

In una prima batteria di esperimenti abbiamo studiato dei campioni di HDA che erano stati irradiati con raggi gamma a 77 K (10 kGy) e nuovamente riscaldati direttamente senza essere sottoposti ad ulteriori trattamenti. Dapprima abbiamo effettuato un'analisi termica differenziale (DTA) per verificare che i cambiamenti di fase si verificassero come previsto e, parallelamente, abbiamo condotto un esperimento di termoluminescenza. La Fig. 3 illustra i risultati.

FIG. 3

Fig.3. Analisi termica differenziale (DTA) e termoluminescenza (THL) di un campione di ghiaccio amorfo ad alta densità dopo l'irradiazione con raggi gamma a 77 K (10 kGy).

Come era facile prevedere in base allo studio condotto da Handa et al. (1986) abbiamo identificato le tre transizioni maggiori che si presentano, nel diagramma del DTA, come eventi esotermici.

HDA → LDA prossimo a 123 K

LDA → Ic prossimo a 153 K

Ic → Ih prossimo a 218 K

L'evento sicuramente più spettacolare è il passaggio da ghiaccio amorfo a bassa densità (LDA) a ghiaccio cubico (Ic) e il meno significativo la transizione da ghiaccio cubico a ghiaccio sotto forma di cristallo esagonale (Ih), fenomeno esotermico molto modesto

come già sottolineavano Handa et al. (1986). Le temperature da noi osservate sono sicuramente in linea con quelle notate da questi autori considerando che, allo scopo di ottenere un segnale attendibile, noi abbiamo sottoposto di nuovo il campione a riscaldamento ad un tasso sostanzialmente superiore a quello usato da loro.

Per quanto riguarda la termoluminescenza abbiamo scoperto che l'HDA produce un bagliore molto importante e ampio a partire da circa 105 K, con un picco a 112 K mentre inizia a svanire intorno a 135 K. Non è improbabile che questa emissione sia correlata con i rilassamenti strutturali osservati in sistemi acquei congelati mediante tecniche a corrente stimolata termicamente (Johari e Jones, 1975; Onsanger et al., 1978). E' anche notevole il fatto che non appaia alcun segnale luminescente particolare quando l'HDA evolve in LDA.

Al contrario, la transizione da LDA a Ic intorno a 150 K produce una velocissima emissione di luce forte e acuta che coincide quasi esattamente con la transizione ed è accompagnata da una evoluzione spettacolare del campione che, a volte, scoppia. (In alcuni esperimenti siamo stati costretti a coprire all'inizio dell'analisi la soffice polvere amorfa con un dischetto di vetro per evitare che il materiale venisse soffiato via).

L'ultima transizione, piuttosto debole dal punto di vista termico, non mostra alcuna particolare emissione di luce, con un bagliore di termoluminescenza pari quasi a zero a partire da 170 K.

In quanto tale, la termoluminescenza del ghiaccio di D₂O amorfo ad alta densità è sostanzialmente diversa da quello del D₂O

normale (Rey, 2000) visto che il picco 2 (intorno a 168 K) è completamente sparito. Ciò è compatibile con la nostra ipotesi precedente che questo particolare periodo di luminescenza potrebbe essere strettamente collegato al reticolo di ghiaccio che, evidentemente, non esiste più dopo la trasformazione del ghiaccio esagonale in un materiale amorfo mediante compressione a bassa temperatura.

Come c'era da aspettarsi, la transizione dalla fase LDA a Ic, corrispondente alla frattura di uno stato metastabile, non avviene sempre alla stessa temperatura e in esperimenti diversi abbiamo notato che la "luminescenza a lampo" ad essa collegata, potrebbe comparire a temperature che vanno da 123 a 165 K. In tutti i casi, tuttavia, presenta esattamente lo stesso schema, un picco molto acuto, che si manifesta in meno di 15 s e centrato la maggior parte delle volte intorno a 150 K.

3.2 Termoluminescenza nell'HDA sottoposto a trattamento termico

Allo scopo di analizzare il comportamento particolare dei diversi tipi di ghiaccio provenienti dall'HDA li abbiamo preparati mediante un appropriato trattamento termico prima di irradiarli a 77 K. A tal fine abbiamo seguito lo schema sperimentale delineato nella Fig. 2, raffreddando di nuovo ciascun campione a 77 K dopo la transizione e prima dell'esposizione ai raggi gamma. I risultati sono illustrati alla Fig. 4.

FIG. 4

Fig. 4. curve di termoluminescenza di diversi tipi di ghiaccio preparati mediante trattamento termico di ghiaccio HDA poi ri-raffreddato a 77 K e sottoposto a raggi gamma (10kGy) – LDA ghiaccio amorfo a bassa densità – Ic ghiaccio cubico – Ih ghiaccio esagonale – il confronto è stato fatto con H Ref, un campione di Ih ottenuto per raffreddamento diretto.

L'HDA e l'LDA, come era facilmente prevedibile, hanno prodotto curve di luminescenza molto

simili:

- Un picco piuttosto alto e ampio tra 100 e 130 K. L'emissione

dell'LDA è più forte e si verifica a temperatura un po' più bassa (108 K invece di 112 K dell'HDA).

- Entrambi mostrano anche l'emissione acuta legata alla transizione di fase dell'LDA in Ic (154 K per l'HDA, 155 K per l'LDA).
- Infine, la termoluminescenza è pressoché nulla oltre 170 K. Il comportamento di entrambi gli stati amorfi può essere considerato quasi equivalente.

3.2.1 Ic (Ghiaccio cubico)

Al contrario, quando l'LDA è convertito in Ic e questo viene attivato dai raggi gamma a 77 K, mostra un'evoluzione completamente diversa:

- A bassa temperatura, si verifica un picco piuttosto acuto in prossimità di 110 K ma l'altezza e l'ampiezza sono sostanzialmente più piccole rispetto ai tipi amorfi.
- La luminescenza della transizione di fase a 154 K è naturalmente

scomparsa del tutto e un ampio picco compare nell'area dei 170 K.

Possiamo supporre che, ripristinando un reticolo nell'Ic di nuova formazione torneremo alle condizioni di luminescenza tipiche del ghiaccio esagonale "classico". Il picco, però, è massimo ad una temperatura leggermente più alta, 174 K invece di 168 K dell'Ih.

3.2.2 Ih (ghiaccio esagonale)

Infine, quando l'Ih è stato ottenuto sottoponendo l'HDA a trattamento termico fino a 240 K, produce un bagliore di termoluminescenza, dopo irradiazione a 77 K, molto simile a quello dell'Ih "non compresso" (fig. 5). Tuttavia, le due aree di picco, 1 e 2, non sono posizionate esattamente allo stesso modo, 111 e 158 K per l'Ih "trattato termicamente" e 118 e 167 K per l'Ih "normale".

FIG. 5

Fig. 5. confronto dei bagliori di termoluminescenza di Ih preparato mediante raffreddamento diretto e Ih sottoposto a ricottura dell'HDA a 240 K.

E' quindi evidente che tutti i tipi di ghiaccio ottenuti (in maniera diretta o in seguito a lavorazione successiva) dall'HDA mediante compressione del ghiaccio esagonale a bassa temperatura, presentano, almeno per quanto riguarda la termoluminescenza, schemi piuttosto diversi.

L'analisi spettrale della luce emessa lo conferma (fig. 6 e 7). Nella Fig. 6 vediamo che l'area di picco 1 mostra due bande di

emissione principali – una piuttosto importante nella zona blu-violetto e una più piccola in quella rossa. L'LDA, l'HDA e l'Ic sono classificati in base a come appaiono nella registrazione fotometrica. Però, il picco si è spostato adesso attorno a 400 nm mentre si colloca a 348 nm nel caso dell'Ih casuale.

Fig. 6

Fig. 6. Spettri di emissione di luce di diversi tipi di ghiaccio nell'area di picco 1. Il bagliore della termoluminescenza è stato calcolato in media da 100 a 130 K

Nell'area di picco 2 (Fig. 7) non sorprende vedere che né l'HDA né l'LDA mostrano un livello significativo di emissione essendo stati irradiati allo stato "amorfo". Al contrario, l'Ic ha un'emissione molto forte ma si colloca a lunghezze d'onda leggermente inferiori, se paragonato al ghiaccio esagonale non compresso. Tuttavia, tutti i tipi mostrano i quattro raggi successivi da noi precedentemente identificati nel caso del

ghiaccio di D₂O (Rey, 2000) e presentano quindi le caratteristiche di un tipo di spettro Ewles-Kroeger.

Sarebbe interessante investigare ulteriormente questo argomento e vedere se la termoluminescenza potrebbe contribuire a stabilire la relazione tra le due fasi polimorfiche identificate e gli stati liquidi, sopraraffreddati e vetrosi dell'acqua come troviamo in Mishima e Stanley (1998).

FIG. 7

Fig. 7. Spettri di emissione di luce di diversi tipi di ghiaccio nell'area di picco 2. Il bagliore della termoluminescenza è stato calcolato in media da 140 a 190 K

Legenda sigle

- **HDA:** stato amorfo ad alta densità
- **LDA:** ghiaccio amorfo a bassa densità
- **Ih:** ghiaccio sotto forma di cristallo esagonale
- **Ic:** ghiaccio cubico
- **Gy:** simbolo del *gray*, nel Sistema Internazionale, unità di dose assorbita, pari all'energia trasmessa da radiazione ionizzante ad una massa di materia corrispondente ad 1 joule per kg
- **DTA:** analisi termica differenziale

N.d.T

- **deuterio:** idrogeno pesante, l'isotopo (atomo dello stesso elemento chimico, quindi con lo stesso numero atomico, ma con differente massa atomica, ovvero diverso numero di neutroni nel nucleo) dell'idrogeno con un neutrone ed un protone nel nucleo
- **deuterazione:** sostituzione di atomi di idrogeno con atomi di deuterio
- **termoluminescenza:** proprietà di alcuni cristalli sottoposti a riscaldamento di emettere luce. Gli elettroni in seguito all'irradiazione naturale di radiazioni α , β , γ rimangono stabilmente intrappolati. In seguito al riscaldamento il materiale riceve energia che consente la liberazione degli elettroni: questa energia accumulata viene emessa sotto forma di fotoni (luce).
- **triboluminescenza:** si manifesta in alcuni materiali sottoposti a sforzi meccanici (schiacciamento, graffio, sfregamento)
- **chemiluminescenza:** emissione di radiazione elettromagnetica che accompagna una reazione chimica
- **termogravimetria:** variazioni di massa di un campione in atmosfera controllata e in funzione della temperatura o del tempo
- **metastabile:** (di minerale o metallo) che ha struttura diversa da quella corrispondente allo stato stabile; FIS. CHIM.: che è in condizione di momentanea instabilità
- **esotermico:** che indica liberazione di calore
- **bar:** unità di pressione pari a 10^5 pascal per metro quadro
- **camera CCD:** Charge-coupled device, dispositivo ad accoppiamento di carica
- **dosimetro:** strumento che misura la dose complessiva di radiazioni nucleari ricevuta in un dato tempo
- **sopraraffreddamento:** (TERMODINAMICA) il raffreddamento di una sostanza al di sotto della temperatura alla quale normalmente si verificherebbe un cambiamento di stato, senza che tale cambiamento si verifichi, per es. il raffreddamento di un liquido al di sotto del punto di congelamento senza che il congelamento abbia luogo; lo stato risultante è metastabile

Nome file: REY-Termoluminescenza.doc
Directory: C:\Documents and
Settings\Mauri\Documenti\allproject\web\omeopatia.org_URGENTE
Modello: C:\Documents and Settings\Mauri\Dati
applicazioni\Microsoft\Modelli\Normal.dot
Titolo: La termoluminescenza del ghiaccio deuterato amorfo e cristallino
Oggetto:
Autore: *
Parole chiave:
Commenti:
Data creazione: 15/11/2007 13.06
Numero revisione: 3
Data ultimo salvataggio: 15/11/2007 13.12
Autore ultimo salvataggio: Studio
Tempo totale modifica 15 minuti
Data ultima stampa: 04/12/2007 18.08
Come da ultima stampa completa
Numero pagine: 8
Numero parole: 3.276 (circa)
Numero caratteri: 18.674 (circa)