

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PARMA

---

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica

MISURE RAMAN A BASSA FREQUENZA  
SU POLIMERI GLASS-FORMER  
FOTOSENSIBILI

Relatore:

Chiar.mo Prof. LUIGI CRISTOFOLINI

Correlatore:

Chiar.mo Prof. MARCO P. FONTANA

Laureando:

DAVIDE ORSI

---

ANNO ACCADEMICO 2005-2006

# Introduzione

Ormai da più di 30 anni lo studio della dinamica vibrazionale nei sistemi disordinati riveste grande importanza nella fisica della materia condensata, e ancora oggi numerosi problemi sono oggetto di studi e speculazioni. In particolare, rivestono grande interesse lo studio delle vibrazioni a bassa frequenza nei vetri, nei solidi amorfi e nei cristalli liquidi, e delle relative proprietà termiche mostrate dai materiali. Tra di esse è certamente degna di nota un'anomalia, osservata a bassa frequenza mediante esperimenti di diffusione anelastica di luce e neutroni in un qualunque sistema vetroso, denominata "Boson Peak" e consistente in un eccesso nella densità degli stati rispetto all'andamento teorico previsto dall'approssimazione di Debye.

Nel corso degli esperimenti di diffusione anelastica della luce descritti in questo elaborato si è cercato di misurare gli spettri a bassa frequenza di alcuni polimeri fotosensibili liquido-cristallini, che esibiscono transizione vetrosa ad una temperatura pari a circa la temperatura ambiente, cercando di evidenziare le differenze presenti tra gli spettri di sistemi polimerici e monomerici dello stesso materiale, di materiali differenti e di campioni sottoposti o meno al processo di quenching.

Una prima parte introduttiva è dedicata ad alcuni brevi cenni riguardanti il picco bosonico e la transizione vetrosa, utili per inquadrare il contesto teorico delle misure eseguite; successivamente sono stati presentati i materiali oggetto dello studio e alcune brevi nozioni sulla spettroscopia Raman. Infine, dopo aver descritto l'apparato strumentale e la relativa procedura di configurazione, è stato illustrato il procedimento utilizzato nel corso dell'analisi dati, presentando, mediante grafici, gli spettri Raman ridotti a bassa frequenza così ottenuti, osservando il presentarsi del boson peak e rilevandone caratteristiche e differenze tra campioni diversi.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>i</b>
<b>1 Cenni teorici</b>	<b>1</b>
1.1 Transizione vetrosa . . . . .	1
1.2 Boson Peak . . . . .	2
1.3 Cristalli liquidi e LCP . . . . .	3
<b>2 Materiali e Tecniche</b>	<b>5</b>
2.1 Materiali studiati . . . . .	5
2.2 Spettroscopia Raman . . . . .	9
<b>3 Strumentazione</b>	<b>11</b>
3.1 Spettrometro RAMAN . . . . .	11
3.2 Procedura di configurazione . . . . .	13
<b>4 Misure e Analisi Dati</b>	<b>16</b>
4.1 Fasi preliminari . . . . .	16
4.1.1 CCD e Fluorescenza . . . . .	16
4.1.2 Errore di misura . . . . .	19
4.1.3 Funzione Pseudo-Voigt: approssimazione dei picchi Raman	19
4.2 Spettri Raman a bassa frequenza . . . . .	22
4.2.1 PA4 e PMA4 . . . . .	22
4.2.2 Effetti del quenching sullo spettro Raman a bassa fre-	
quenza di PA4 polimerico . . . . .	27
4.2.3 Altri campioni . . . . .	30
4.2.4 Misure con luce infrarossa . . . . .	32
<b>Conclusioni</b>	<b>34</b>

# Capitolo 1

## Cenni teorici

### 1.1 Transizione vetrosa

Con il termine “transizione vetrosa”, in inglese *glass transition*, si intende la formazione di una fase solida amorfa in seguito a fusione sovraraffreddata del materiale. In pratica, si tratta di una sorta di solidificazione senza cristallizzazione che si verifica quando un liquido viene sovraraffreddato a pressione costante dalla temperatura di fusione  $T_m$  fino alla temperatura  $T_g$ , a cui avviene il passaggio alla fase vetrosa. L’abilità di formare un vetro dipende dal tempo disponibile per la cristallizzazione durante il raffreddamento, tempo che è determinato dal tasso di raffreddamento [Jäckle, 1986]. Risulta evidente perciò come la classe dei materiali in grado di formare una fase vetrosa, cioè dei materiali detti *glass-former*, possa essere ampliata o ristretta a piacimento scegliendo un diverso tasso di raffreddamento: se la temperatura viene fatta diminuire in modo sufficientemente repentino, un numero maggiore di materiali solidificherà senza che avvenga il passaggio ad una fase cristallina. Per fare qualche esempio, un tasso di raffreddamento tradizionale per la fabbricazione di vetri da finestre è  $10^{-2} K/s$ , mentre utilizzando le ultime tecniche sperimentali a disposizione è possibile raggiungere tassi dell’ordine di  $10^5 K/s$ , in virtù dei quali anche le leghe metalliche sono soggette a transizione vetrosa.

Un aspetto molto interessante della transizione vetrosa è la presenza di numerose caratteristiche universali, comuni a tutti i materiali *glass-former*. Ad esempio il tempo di rilassamento tipico per le proprietà di trasporto del materiale, misurato tramite misure di viscosità o di risonanza magnetico-nucleare, cresce improvvisamente quando viene raggiunta una certa temperatura, dipendente dal materiale. In particolare, l’andamento di tale tempo in funzione della temperatura sembra essere indipendente dal materiale, ed una buona approssimazione dei dati sperimentali è costituita da una funzione fenomenologica detta

“legge di Vogel-Fulcher” in cui  $T_0$  è una temperatura inferiore a  $T_g$  e  $T_a$  è il prodotto tra  $T_0$  e  $D$ , la fragilità, una costante dipendente dal materiale:

$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{T_a}{T - T_0} \right\} \quad (1.1.1)$$

Consideriamo ora un vetro per cui  $T_0 \ll T_a$ : l'andamento del tempo di rilassamento caratteristico in funzione della temperatura è approssimato al limite dalla funzione detta “legge di Arrhenius”, descritta in formula 1.2.2.

$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{T_a}{T} \right\} \quad (1.1.2)$$

Da questa semplice constatazione possiamo ricavare un semplice metodo per classificare i vetri in base al valore delle costanti caratteristiche della legge di Vogel-Fulcher, e quindi in base alla funzione che meglio descrive l'andamento del tempo di rilassamento in funzione della temperatura [T.A.Vilgis, 1993]. In particolare, avremo:

- Vetri forti, in cui il tempo di rilassamento segue grossomodo la legge di Arrhenius;
- Vetri fragili, in cui il tempo di rilassamento varia in funzione della temperatura secondo la legge di Vogel-Fulcher.

Appare subito evidente dalla classificazione e dalle funzioni enunciate in questo paragrafo come nei vetri fragili il tempo di rilassamento delle proprietà di trasporto e, conseguentemente, la viscosità abbiano un andamento divergente man mano che la temperatura si avvicina alla temperatura  $T_g$  di transizione vetrosa, mentre ciò non avviene per i vetri forti in cui l'andamento è esponenziale.

## 1.2 Boson Peak

Le caratteristiche strutturali di un materiale ad una scala spaziale compresa tra pochi e qualche decina di angstrom, corrispondente a quello che possiamo chiamare “ordine a medio raggio”, determinano molte delle proprietà strutturali di liquidi e solidi amorfi, dipendenti pertanto anche dal materiale e dalle condizioni di formazione del campione che si sta studiando. In particolare, è convinzione ormai stabilita che le proprietà spaziali e l'ordine a medio raggio spaziale dei solidi amorfi determinino un eccesso della densità di stati vibrazionali, osservato mediante diffusione inelastica della luce o di neutroni nei vetri a bassa frequenza, e altrimenti noto come “boson peak” (picco bosonico, BP).

Questo fenomeno indica che l'approssimazione di Debay per la densità di stati fononici in un cristallo, consistente sostanzialmente nell'assumere che la densità spettrale a basse frequenze sia descritta da una funzione quadratica della frequenza, non è un modello teorico adatto a spiegare le proprietà vibrazionali a frequenze inferiori a qualche decina di  $cm^{-1}$  nei materiali amorfi o nei cristalli liquidi. Questo fatto è reso ancora più evidente dal fatto che il calore specifico alla temperatura di pochi kelvin si discosta dalla previsione teorica di Debay,  $\frac{C_p}{T^3} = cost$ , [Phillips, 1981].

La teoria delle vibrazioni frattali, confermata da numerosi esperimenti sugli aerogel di silicio e su altri materiali a bassa densità, consente di spiegare l'eccesso della densità di stati vibrazionale sulla base di vibrazionali fortemente localizzate della struttura frattale del materiale [Boukenter et al., 1986]. Tuttavia, in sistemi densi come polimeri, vetri, solidi amorfi l'esistenza di una struttura frattale non è stata ancora dimostrata. In definitiva, il picco bosonico è un fenomeno osservato in una grande varietà di materiali differenti, determinato da un eccesso nella densità degli stati vibrazionali la cui causa è, in alcuni materiali, spiegata mediante modelli teorici supportati da esperimenti, mentre per altri materiali essa è ancora oggetto di speculazioni.

### 1.3 Cristalli liquidi e LCP

Con il termine “cristalli liquidi” si intendono tutte quelle sostanze che sono in grado, in determinate condizioni, di formare delle fasi intermedie tra lo stato solido-cristallino e lo stato liquido dotate di proprietà tipiche di ambedue. Un esempio tipico è costituito dai cristalli liquidi nematici, molecole di forma allungata in grado di formare, ad una certa temperatura, una fase anisotropa detta “mesofase nematica” in cui si trovano preferenzialmente orientate nella stessa direzione. Tale fase presenta quindi un'orientazione ordinata tipicamente cristallina, tuttavia i centri di massa delle singole molecole sono distribuiti nello spazio in modo casuale, come avviene nei liquidi. In generale, una qualunque mesofase sarà caratterizzata, pur presentando una generale fluidità, da anisotropia, da un'orientazione molecolare ben definita e dalla presenza al più di reticoli mono o bi-dimensionali; la transizione tra le varie fasi intermedie di un cristallo liquido avverrà ad esempio, a seconda della molecola, per variazioni di temperatura o in seguito all'applicazione di un campo elettromagnetico.

I cristalli liquidi polimerici (LCP, liquid crystal polymers) sono una classe di materiali costituiti da una catena polimerica in cui sono innestate alcune molecole rigide a forma di barra o di disco, dette unità mesogeniche, in grado di conferire ad essi la capacità di formare le fasi intermedie tipiche di tutti i cristal-

li liquidi. Le proprietà di un cristallo liquido polimerico, e conseguentemente anche la loro classificazione, dipendono innanzitutto dalla posizione occupata dalle unità mesogeniche; avremo pertanto:

- Cristalli liquidi polimerici a catena principale, o strutturali, se le unità mesogeniche sono parte integrante della catena polimerica;
- Cristalli liquidi polimerici a catena laterale, o funzionali, se le unità mesogeniche sono legate alla catena polimerica mediante uno spaziatore flessibile, che permette alle catene laterali di mantenersi orientate anche se la catena principale presenta una conformazione aggrovigliata.

Generalmente le unità mesogeniche sono costituite da uno o più anelli aromatici legati tra loro, solitamente mediante un gruppo funzionale, mentre gli spaziatori flessibili sono costituiti da catene di pochi gruppi  $CH_2$  legati tra loro. Tra i fattori che influenzano il comportamento di tali polimeri nelle loro fasi liquido-cristalline vi sono, ad esempio, la lunghezza degli spaziatori flessibili, da cui dipende solitamente la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , il peso molecolare e l'alternanza di unità rigide e flessibili lungo la catena.

# Capitolo 2

## Materiali e Tecniche

### 2.1 Materiali studiati

Tra i cristalli liquidi polimerici a catena laterale riveste particolare interesse il gruppo dei polimeri la cui catena contiene azobenzene, un composto chimico formato da due anelli fenilici legati da un doppio legame azoto-azoto. La caratteristica principale dell'azobenzene è la sua capacità di assorbire la luce e modificare la sua struttura, presente in due forme: una forma cis e una forma trans. La transizione da una forma all'altra avviene soltanto a ben precise lunghezze d'onda: in particolare, se investito da luce ultravioletta (ad esempio, 360nm) si ha isomerizzazione trans-cis, mentre la transizione inversa (isomerizzazione cis-trans) avviene se il composto è investito da luce blu (ad esempio, 488nm). La forma cis è inoltre meno stabile della forma trans: ne consegue che il cis-azobenzene comunque rilascerà termicamente nella forma trans tramite isomerizzazione cis-trans [H.Rau, 1990].

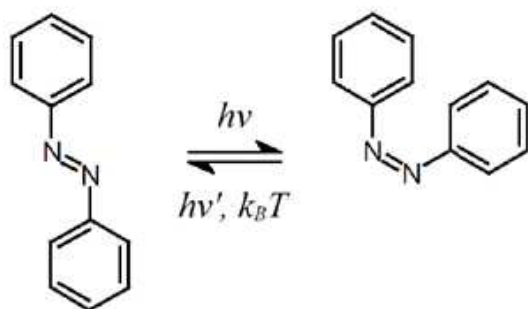


Figura 2.1: Fotoisomerizzazione dell'azobenzene, con passaggio dalla forma trans (a sinistra) a quella cis (a destra), e viceversa, a seconda della lunghezza d'onda utilizzata.

La fotoisomerizzazione dell'azobenzene è molto rapida e avviene su una scala temporale dell'ordine dei picosecondi, mentre il tempo necessario affinché abbia luogo il rilassamento termico dell'azobenzene dalla forma *cis* a quella *trans* varia molto a seconda del composto in cui è contenuto. Per i polimeri contenenti azobenzene in generale tale tempo è dell'ordine di alcune ore.

I materiali che sono stati oggetto principale di questo studio sono due polimeri glass-former a catena laterale, nella quale è contenuto il gruppo azobenzenico: il *Poly[[4-pentyloxy-3'-methyl-4'-(6-acryloxyethoxy)]azobenzene]*, sia in forma di monomero che di polimero, ed il polimero denominato PMA4, che differisce dal PA4 nella composizione della catena principale.

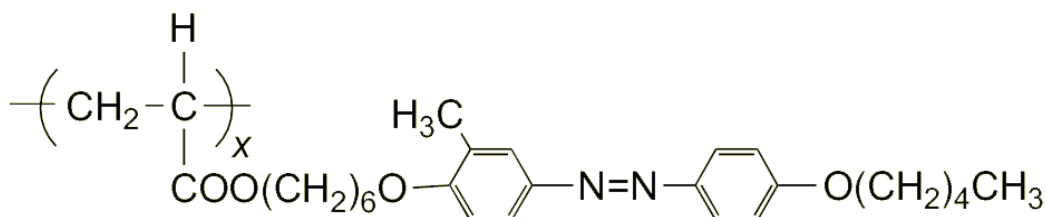


Figura 2.2: Singola unità del polimero PA4

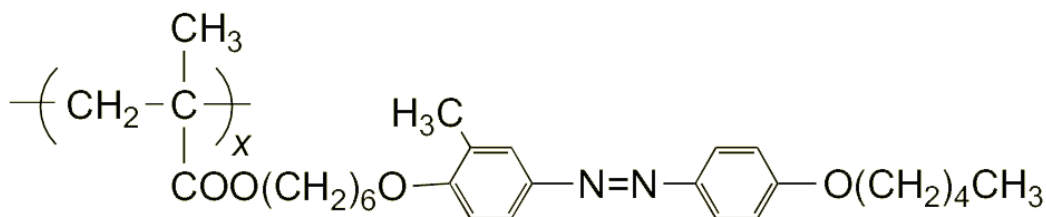


Figura 2.3: Singola unità del polimero PMA4

Le proprietà liquido-cristalline dell'azobenzene sono presenti anche nei polimeri in virtù del fatto che esso è legato alla catena principale mediante un cosiddetto "spaziatore flessibile": nel nostro caso, una catena costituita da sei gruppi  $CH_2$ . Il numero 6 non è casuale, poiché determina una condizione di equilibrio tra due differenti caratteristiche che il polimero deve avere e che sono tra loro in contrasto: la necessità di disaccoppiare la catena laterale da quella principale per poter formare una fase liquido-cristallina, e la necessità che le due catene interagiscano in modo sufficientemente forte da garantire la creazione di fasi estese e stabili.

La dinamica molecolare causata nel polimero dalle perturbazioni indotte dalla fotoisomerizzazione della catena laterale contenente azobenzene è stata a lungo oggetto di studi; in particolare, i vari moti del sistema polimerico

che hanno origine dalla eccitazione della transizione cis-trans-cis del gruppo azobenzenico possono essere classificati in tre categorie a seconda della loro scala spaziale [P.Rochon and A.Natansohn, 2002] [L.Cristofolini et al., 2001]:

- isomerizzazione trans-cis-trans a livello molecolare, che comporta un aumento della concentrazione del gruppo cromoforo nella direzione perpendicolare a quella di polarizzazione della luce incidente: una direzione giace nel piano del film polimerico, l'altra in direzione dello spessore; ciò comporta, ad esempio, variazioni di spessore nel film molecolare, che possono essere misurate con l'ellissometria;
- moti a livello "di dominio" (scala spaziale dei nanometri), quando i gruppi cromofori sono legati ad una struttura organizzata di tipo semi-cristallino o liquido-cristallino (cristallo liquido, film Langmuir-Blodgett o film monolayer); i singoli gruppi tendono a isomerizzare e quindi a compiere moti del primo tipo, che però non hanno luogo in quanto ciò comporterebbe la rottura dell'ordine locale: a riorientarsi sono perciò sono gli interi domini liquido-cristallini, in una direzione perpendicolare a quella della luce incidente;
- moti a livello macroscopico (scala spaziale dei micrometri), che coinvolgono movimenti massivi di materiale e producono effetti visibili a occhio nudo sulla superficie dello strato polimerico: essi sono generati dai gradienti di pressioni prodotti dal campo elettrico della luce.

Questi moti sono causa di numerosi ed interessanti effetti ottici, come ad esempio la birifrangenza fotoindotta e la transizione isotropica di fase fotoindotta, molto importanti per le loro possibili applicazioni nella creazione di memorie ottiche riscrivibili ad alta densità.

Sia il PA4 che il PMA4 sono due polimeri glass-former che presentano in generale le stesse caratteristiche, fatto salvo per alcune diversità dovute alle differenze nella composizione della catena principale. La temperatura  $T_g$  a cui avviene la transizione vetrosa è, per entrambi i polimeri, circa  $21^\circ\text{C}$ ; a temperature superiori a  $T_g$  si ha la comparsa di una fase nematica, persistente fino a che non si raggiunge la temperatura  $T_c = 84^\circ\text{C}$ , detta "clearing temperature" (vedi Figura 2.4, [Camorani and Fontana, 2006]).

Entrambi i polimeri formano per transizione vetrosa dei vetri fragili, come è stato verificato misurando l'andamento del tempo caratteristico  $\tau$  di rilassamento in base a misure di trasmittanza in funzione della temperatura: ad esempio, questo mostra per il PMA4 un andamento consistente con la funzione di Vogel-Fulcher di parametri  $T_0 = 235\text{K}$  e  $T_a = 1150\text{K}$  (vedi formula 1.1.1) [M.Faetti, 2001].

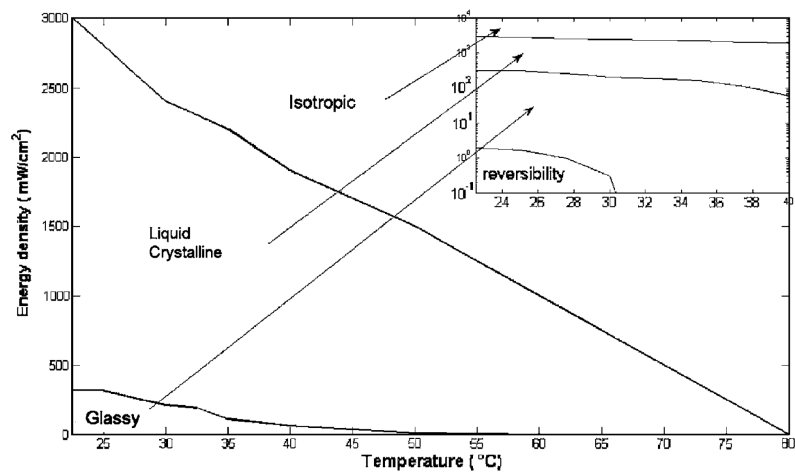


Figura 2.4: Diagramma di fase del polimero PMA4, riportante la densità di energia in funzione della temperatura

Oltre ai cristalli liquidi polimerici a catena laterale contenenti azobenzene, sono stati studiati a bassa frequenza anche due tipici cristalli liquidi: il pentilcianobifenile, denominato anche 5CB, ed il paraazoossianisolo, brevemente PAA, le cui formule di struttura sono riportate in figura 2.5.

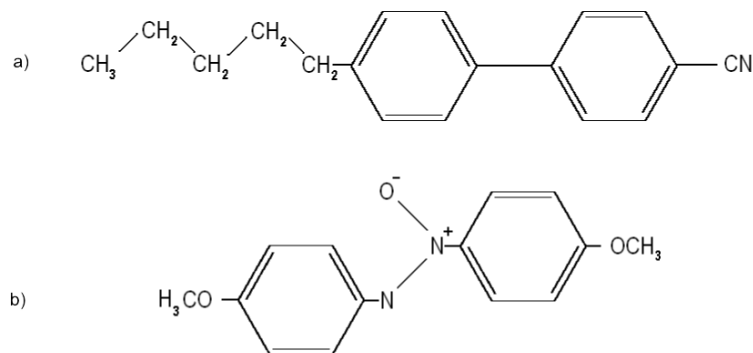


Figura 2.5: Formule di struttura di a)5CB, b)PAA.

## 2.2 Spettroscopia Raman

L'effetto Raman al primo ordine, che consiste nella diffusione anelastica di un fotone incidente su un campione con conseguente creazione o annichilazione di un fonone, ossia di un quanto vibrazionale elementare, riveste particolare importanza nello studio delle proprietà strutturali e della dinamica dei materiali, siano essi cristallini, amorfi, liquidi, liquido-cristallini, unitamente alla diffusione anelastica di neutroni. L'effetto Raman ha un'intensità notevolmente inferiore rispetto a quella dello scattering elastico, poiché solo circa un fotone su  $10^7$  viene diffuso anelasticamente.

Consideriamo ad esempio un cristallo, in cui la luce incidente interagisce con le vibrazioni elementari del reticolo cristallino. Il vettore d'onda dei fotoni con lunghezza d'onda nel visibile è piuttosto piccolo se comparato con le dimensioni della zona di Brillouin di un cristallo, ed in virtù del principio di conservazione del momento segue che saranno coinvolti nell'evento di scattering Raman solo i fononi di centro zona. Lo spettro Raman di un cristallo è costituito perciò da una serie di picchi da cui è possibile ottenere, conoscendo la configurazione di polarizzazione dell'evento di scattering, informazioni sulla simmetria della struttura cristallina.

Nello studio di materiali amorfi e delle loro proprietà strutturali a tutte le scale spaziali lo spettro Raman al primo ordine a bassa frequenza riveste particolare importanza poiché, in linea di principio, contiene un maggior numero di informazioni rispetto allo spettro Raman al primo ordine del cristallo dello stesso materiale, in virtù del fatto che la mancanza di simmetria traslazionale e di ordine a lungo raggio caratteristici dei solidi cristallini comporta l'assenza delle regole di selezione valide per un solido cristallino, non avendo più significato il concetto stesso di zona di Brillouin. Conseguentemente, tutti i modi normali caratteristici del solido amorfo contribuiranno all'intensità del segnale, e lo spettro Raman sarà perciò costituito da un insieme di bande, riflesso della densità di stati vibrazionali del campione in esame.

La connessione tra lo spettro Raman  $I_R(\omega, T)$  ottenuto sperimentalmente e la densità di stati vibrazionali  $g(\omega)$  è descritta, nell'approssimazione di modi vibrazionali indipendenti e di accoppiamento lineare che si compie considerando l'effetto Raman al primo ordine, dall'equazione 3.0.1, in cui  $n(\omega) = \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1}$  è il fattore statistico di Bose-Einstein e  $C_R(\omega)$  è la funzione di accoppiamento fotone-vibrazione.

$$I_R(\omega, T) \propto \frac{n(\omega) + 1}{\omega} g(\omega) C_R(\omega) \quad (2.2.1)$$

Il fattore moltiplicativo  $n(\omega) + 1$ , utilizzato per gli eventi di scattering Stokes, deve essere sostituito da  $n(\omega)$  nel caso di eventi anti-Stokes: la proba-

bilità che il sistema in esame si trovi in uno stato quantico ad energia inferiore è maggiore di quella di trovare il sistema in uno stato quantico già eccitato.

Nel nostro caso le funzioni incognite in questa equazione sono  $g(\omega)$  e  $C_R(\omega)$ , perciò dal solo Spettro Raman ridotto  $I_r$  non è possibile ottenere la densità di stati vibrazionali del campione in esame. Solitamente si è cercato di misurare  $C_R(\omega)$  facendo il rapporto degli spettri ottenuti mediante spettroscopia Raman e diffusione anelastica neutronica, poiché utilizzando i neutroni la dipendenza dello scattering dal solo moto assoluto degli atomi nello spazio implica che la costante di accoppiamento neutroni-vibrazione sia unitaria, ossia  $C_N(\omega) = 1$  [M.P.Fontana et al., 1999], da cui segue

$$\frac{I_R(\omega, T)}{I_N(\omega, T)} = \frac{\frac{n(\omega)+1}{\omega} g(\omega) C_R(\omega)}{\frac{n(\omega)+1}{\omega} g(\omega) C_N(\omega)} = C_R(\omega) \quad (2.2.2)$$

Non potendo eseguire misure di diffusione anelastica di neutroni, e non disponendo di una forma funzionale per  $C_R(\omega)$  da assumere come postulato, è necessario limitarsi alla determinazione sperimentale del prodotto di convoluzione tra la densità di stati vibrazionali e il coefficiente di accoppiamento luce-vibrazione.

$$I_r = \frac{I_R(\omega, T) \omega}{n(\omega) + 1} \approx g(\omega) C_R(\omega) \quad (2.2.3)$$

# Capitolo 3

## Strumentazione

### 3.1 Spettrometro RAMAN

Lo strumento utilizzato per misurare spettri Raman è uno spettrometro ad alta risoluzione dotato di triplo monocromatore, che permette di lavorare in configurazione di dispersione doppiamente sottrattiva eseguendo misure spettrali a frequenze molto basse, fino a  $4 - 5\text{cm}^{-1}$  dalla riga laser. Lo strumento consente inoltre di applicare alle misure di spettroscopia le tecniche della microscopia confocale, che permettono di ottenere una sorgente sostanzialmente puntiforme; in questa ricerca, tuttavia, non ne è stato fatto uso. Come sorgente, infine, è stato utilizzato un laser ad Argon e Krypton della potenza di 6W, principalmente utilizzando l'emissione alla lunghezza d'onda di 647nm, caratteristica del Krypton.

La luce emessa dal laser viene fatta passare attraverso un opportuno filtro interferenziale, dotato di una stretta finestra spettrale centrata sulla lunghezza d'onda scelta, in grado di eliminare le componenti spurie fornendo una sorgente il più possibile monocromatica ed evitando la presenza di numerosi picchi dovuti ai plasmi del laser stesso. Mediante una lamina semiriflettente, la luce laser viene fatta incidere perpendicolarmente sul campione attraverso l'ottica di un microscopio con ingrandimento pari a 50x mentre la luce diffusa a 180 gradi viene inviata, attraverso una fenditura di ingresso regolabile (I fenditura), nella prima parte del triplo monocromatore (vedi figura 3.1).

Il primo monocromatore scompone la luce nelle sue componenti spettrali mediante un reticolo diffrattivo costituito da 1800 righe. Mediante un sistema di specchi, la luce viene fatta passare attraverso un sistema di due fenditure, una verticale e una orizzontale, in modo da eliminare le componenti diffuse elasticamente, mentre le componenti rimanenti vengono riconcentrate in un fascio dal secondo monocromatore, identico al primo. A questo punto, la luce

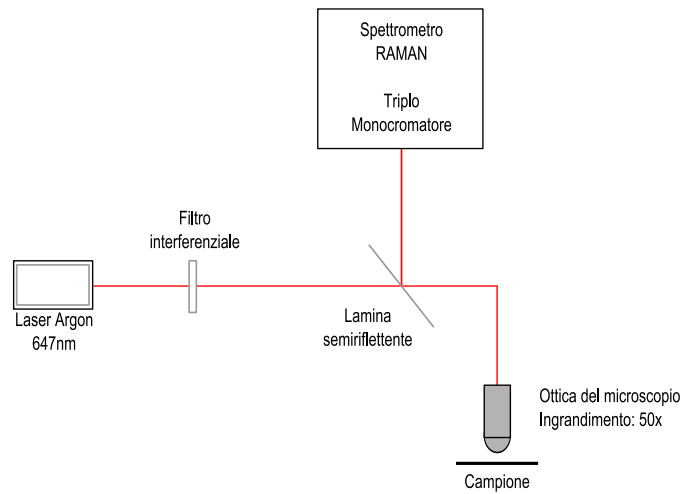


Figura 3.1: Rappresentazione schematica della configurazione strumentale.

diffusa anelasticamente viene inviata attraverso una fenditura (III fenditura) al terzo monocromatore che ne fa l'analisi spettrale (vedi figura 3.2).

La rilevazione dell'intensità luminosa in funzione dell'energia è affidata ad un CCD (Charged Coupled Device) composto di 2048x512 pixel su cui la luce diffusa anelasticamente, privata della riga laser dai primi due monocromatori che lavorano in modalità sottrattiva, viene scomposta dal terzo monocromatore. Ogni pixel di ciascuna riga del CCD misura l'intensità della luce incidente, mentre alla sua posizione viene assegnata una specifica lunghezza d'onda: integrando successivamente su tutte o parte delle righe si ottiene pressoché istantaneamente lo spettro Raman del materiale. Il CCD viene raffreddato mediante azoto liquido per minimizzare i conteggi di buio; una volta che ha raggiunto la temperatura di esercizio è possibile sottrarre via software tale valore minimo per ottenere, in condizioni di assenza di luce, un segnale pari a zero. Il complesso sistema di specchi che costituisce l'ottica dello strumento è stato regolato accuratamente, in modo da ottenere un allineamento tale da permettere un'apertura delle fenditure I e II pari a soli  $100\mu m$ . La prima fenditura, inoltre, è dotata di una chiusura regolabile in tre posizioni fisse che è stato possibile aprire al minimo grazie all'ottimo allineamento raggiunto, riducendo il più possibile l'ingresso di componenti spurie della luce, provenienti dall'ambiente esterno, all'interno dello strumento.

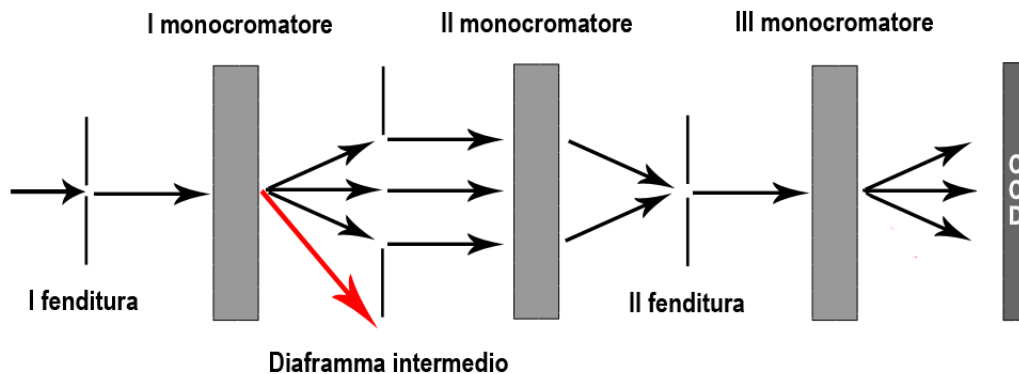


Figura 3.2: Rappresentazione schematica del funzionamento della configurazione a triplo monocromatore dello spettrometro Raman. La riga laser, in rosso, viene eliminata dalla doppia fenditura intermedia ai primi due monocromatori.

## 3.2 Procedura di configurazione

Per la configurazione e la taratura dello strumento è stato utilizzato un materiale il cui spettro è noto e piuttosto semplice, il silicio cristallino. Il suo spettro Raman presenta un picco piuttosto stretto a  $521\text{cm}^{-1}$  dalla riga laser, ed è pertanto possibile, una volta eseguita una misura Raman, regolare la posizione dei tre monocromatori in modo che il picco sperimentale osservato sia centrato effettivamente a quella energia. Una semplice verifica della calibrazione ottenuta consiste nel misurare la posizione in energia del picco simmetrico al precedente rispetto alla riga laser.

Un secondo aspetto dello strumento che è necessario stabilire è l'intervallo di pixel lungo l'asse verticale del CCD che si intende prendere in considerazione per il calcolo dell'intensità spettrale. Ai pixel di una medesima colonna, infatti, viene assegnata la medesima lunghezza d'onda, e il numero totale di fotoni conteggiati per ogni  $\lambda$  è dato dalla somma delle intensità luminose misurate da ciascun pixel. Per fare ciò si utilizza una sorgente di luce bianca, dotata cioè di uno spettro Raman uniforme, e come risultato di una misura si visualizza un'immagine del CCD in cui ad ogni pixel viene assegnato un colore in scala di grigio proporzionale all'intensità luminosa da esso misurata (vedi figura 3.3). E' stato scelto per il calcolo dell'intensità spettrale l'intervallo di pixel che, in base a questa immagine, risulta contribuire effettivamente al segnale complessivo. In questo caso si è scelto di integrare sui pixel compresi tra la riga 150 e la riga 270, su 512 righe di pixel che compongono il CCD.

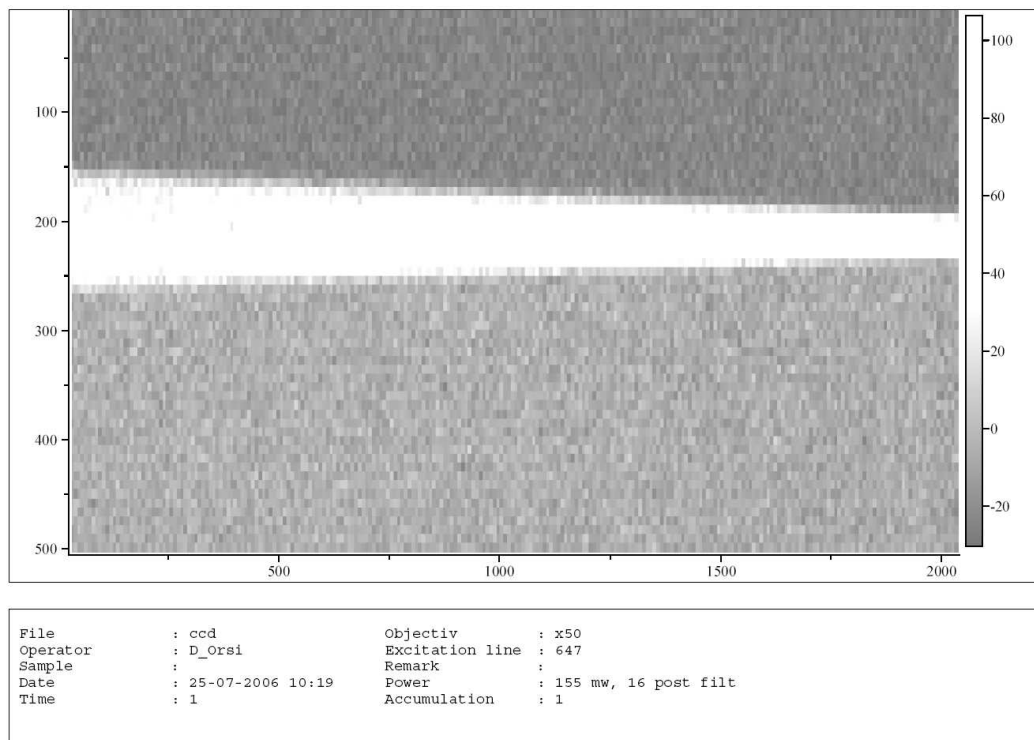


Figura 3.3: Immagine del CCD nel corso di una misura spettrale di sorgente bianca.

Nel selezionare l'area di CCD effettivamente utilizzata per la rilevazione dell'intensità spettrale sono state escluse anche alcune colonne di pixel, utilizzando solamente pixel compresi tra la colonna 40 e la colonna 2046 su 2048 colonne che compongono il sensore. Questo perché, studiando lo spettro di una sorgente di luce bianca in un grafico che riportava sulle ordinate il numero di fotoni per secondo rilevati e sulle ascisse il numero di colonna dei pixel, si osservava in corrispondenza delle colonne poi escluse una sensibile e repentina diminuzione di segnale, indipendente dalla posizione dei monocromatori.

Essendo la maggior parte delle misure eseguite a bassa frequenza, risulta ovviamente importante determinare fino a che punto è possibile avvicinarsi alla riga laser senza che lo spettro venga stravolto dalla presenza della coda laser, cioè dal rilevamento di fotoni diffusi elasticamente. A questo scopo esegui in successione vari spettri Raman su carta, materiale che presenta elevata luminescenza, partendo da una zona spettrale non troppo vicina alla riga laser e avvicinandomi via via, prima dal lato Stokes e poi da quello Anti-Stokes, facendo comunque attenzione a mantenere la riga laser al di fuori della finestra spettrale per non danneggiare il CCD. Si arriva ad un punto tale che variando

anche solo di una frazione di  $cm^{-1}$  la posizione della finestra lo spettro viene alterato notevolmente dalla coda del laser: si considera quindi la posizione immediatamente precedente come posizione limite, in cui verranno in seguito misurati gli spettri a bassa frequenza. Si è in questo modo verificato che è possibile spingersi, con la strumentazione in dotazione configurata come riportato in precedenza, fino a  $5cm^{-1}$  dalla riga laser centrando la finestra spettrale a  $194cm^{-1}$  e fino a  $6cm^{-1}$  con la finestra spettrale centrata a  $-207cm^{-1}$ . Il fatto che questi valori siano sostanzialmente simmetrici rispetto allo zero è indice del fatto che questi limiti corrispondono realmente alla minima distanza dalla riga laser a cui è possibile spingersi, e non sono effetto di un errato posizionamento dei monocromatori sottrattivi.

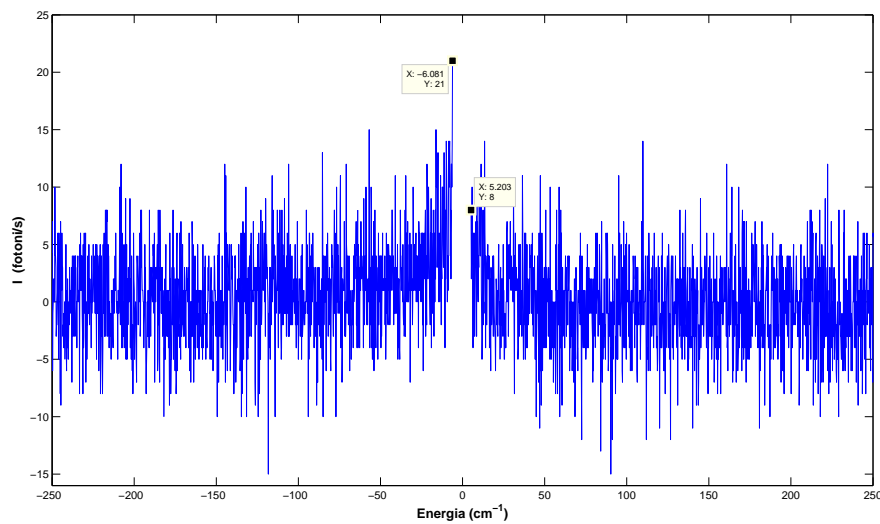


Figura 3.4: Spettro Raman su carta: determinazione della distanza minima dalla riga laser a cui è possibile operare.

Per alcune misure è stata utilizzata anche la riga laser del Krypton con lunghezza d'onda pari a  $752,5nm$ . La procedura di calibrazione è stata ripetuta nella parte riguardante la determinazione della minima distanza dalla riga laser a cui era possibile spingersi. In particolare, si è potuto misurare spettri Raman spingendosi fino a  $6cm^{-1}$  dalla riga laser, centrando la finestra spettrale a  $127cm^{-1}$ .

# Capitolo 4

## Misure e Analisi Dati

### 4.1 Fasi preliminari

In questa prima parte riportiamo le varie procedure che si sono rese necessarie, nel corso dell'analisi dati, per eliminare alcuni effetti indesiderati che avrebbero compromesso la riuscita delle misure. Nel secondo paragrafo sono riportate alcune considerazioni sugli errori sperimentali delle misure.

#### 4.1.1 CCD e Fluorescenza

Un primo problema, piuttosto fastidioso, è dovuto alla presenza di un segnale rumoroso sovrapposto agli spettri la cui forma era indipendente dal campione utilizzato, come si nota facilmente dal confronto, in figura 4.1, dell'intensità Raman misurata per un campione di PA4 monomero con uno spettro ottenuto dall'analisi di una sorgente di luce bianca. Tale fenomeno era probabilmente dovuto alla presenza di frange di interferenza generate dal CCD back-thinned con cui era temporaneamente equipaggiato lo strumento. Si è provveduto ad eliminare il segnale rumoroso eseguendo misure su sorgente di luce bianca, caratterizzata da una densità spettrale costante in frequenza, nei vari intervalli di frequenza in cui erano stati misurati gli spettri Raman, e successivamente dividendo punto a punto ogni spettro per questa misura di background. Il cambio della finestra spettrale in esame, dovuto per esempio ad un eventuale cambio della lunghezza d'onda della luce laser utilizzata, comporta la necessità di eseguire una nuova misura spettrale di sorgente di luce bianca su tale intervallo di frequenze.

Un secondo problema che affligge gli spettri Raman e che è stato necessario risolvere prima di procedere con l'analisi dati vera e propria consiste nella presenza di un fondo di fluorescenza. Tale fondo di fluorescenza non è probabilmente dovuto al polimero in esame, quanto piuttosto alla presenza di

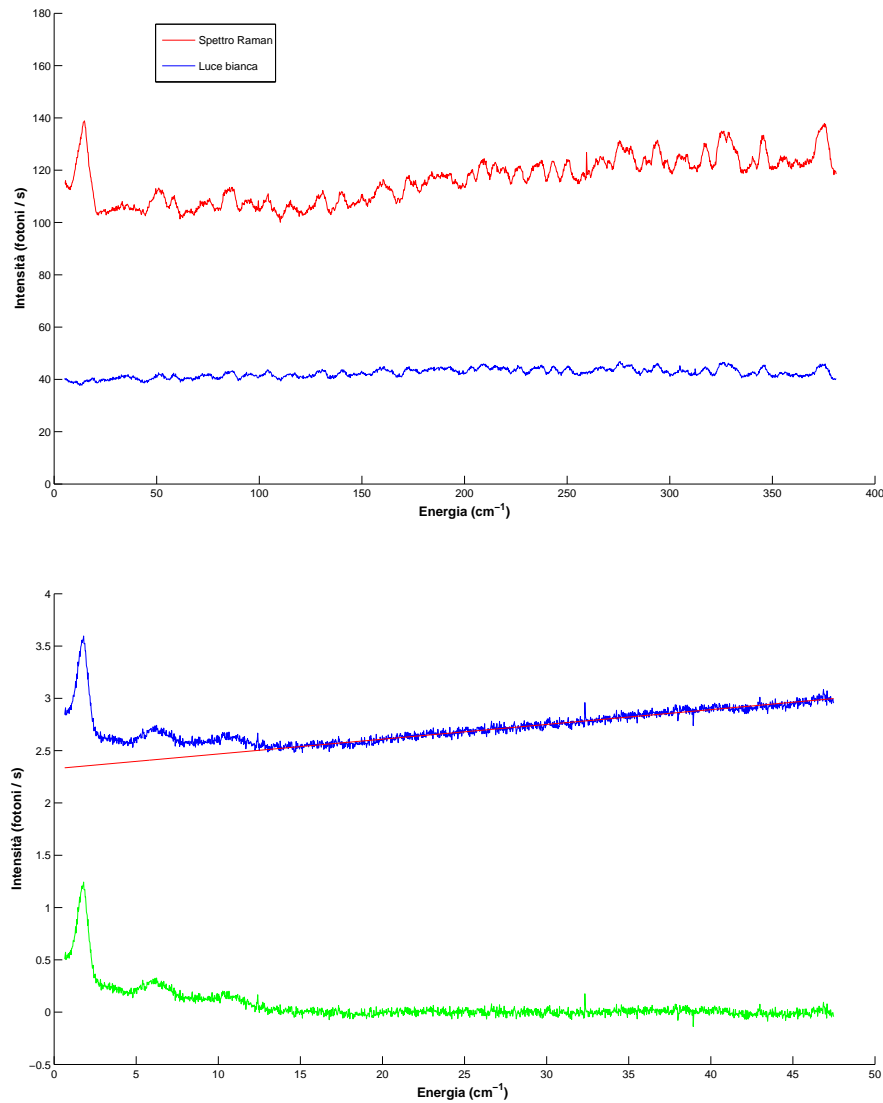


Figura 4.1: Il grafico in alto riporta in rosso, una misura del segnale Raman di un campione di PA4 monomero, ed in blu lo spettro di luce bianca nella medesima finestra spettrale. Il grafico in basso riporta in blu l'intensità Raman dello stesso campione divisa punto a punto per la misura di background, in rosso l'interpolante della fluorescenza e in verde il segnale Raman vero e proprio, ottenuto sottraendo le prime due curve.

impurezze nel materiale: lasciando incidere la luce laser sul campione e aspettando per un tempo sufficientemente lungo, si osserva il fondo di fluorescenza diminuire sempre di più e successivamente stabilizzarsi. Quando due misure di prova, di durata 1 secondo ed eseguite a distanza di qualche decina di secondi l'una dall'altra, sostanzialmente coincidevano, allora si è considerato il fondo di fluorescenza come minimizzato e si è proceduto misurando gli spettri Raman utilizzati poi per l'analisi dati. Successivamente si è provveduto a stimare mediante fit tale fondo, per sottrarlo agli spettri: il metodo con cui gli spettri sono stati approssimati varia da campione a campione, a seconda della presenza di picchi più o meno numerosi, o della loro assenza. Per fondi di fluorescenza con andamento lineare o grossomodo polinomiale è stata utilizzata la funzione *polyfit* di Matlab per polinomi di grado da 1 a 3. Per zone spettali in cui erano presenti picchi numerosi e pronunciati si è utilizzata la funzione *backest*, sviluppata da Vincent Mazet [V.Mazet, 2005], in grado di eseguire un fit della sola linea di base dello spettro.

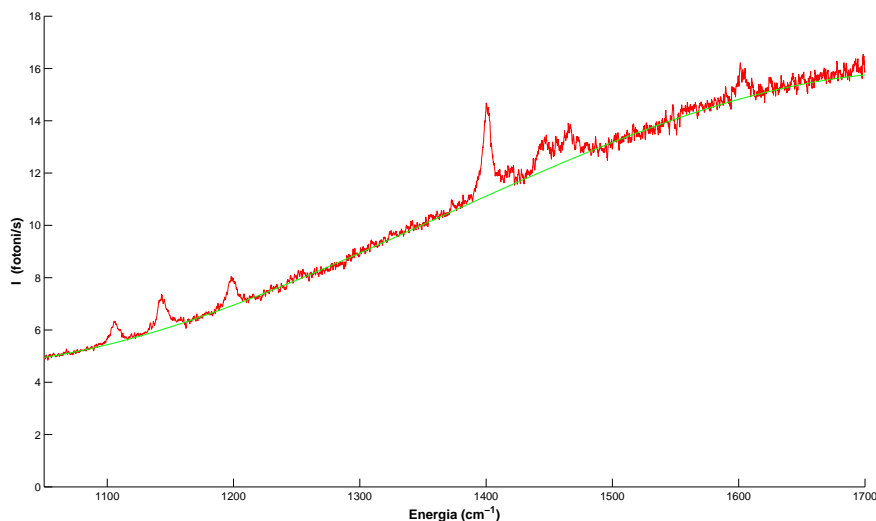


Figura 4.2: PA4 monomeric, spettro raman. La fluorescenza è stata approssimata usando la funzione *backest.m* (curva verde).

Sottratta la fluorescenza, si è provveduto al calcolo dello spettro Raman ridotto (Reduced Raman Spectra, RRS) a bassa frequenza per i materiali studiati, riportando i risultati su grafico: dallo spettro Raman ridotto è possibile ricavare informazioni sulla densità di stati vibrazionali del sistema in esame.

### 4.1.2 Errore di misura

I dati raccolti sono costituiti quindi dal numero di fotoni al secondo misurati per vari canali di energia, più precisamente 2048 canali circa distribuiti su di un intervallo di frequenze variabile, a seconda della lunghezza d'onda di luce utilizzata, tra grossomodo  $400\text{cm}^{-1}$  e  $800\text{cm}^{-1}$ . Il segnale misurato su ciascun canale di energia è caratterizzato da un errore pari alla somma in quadratura della radice del numero di fotoni misurati, errore dovuto al fatto che ci troviamo di fronte ad un esperimento di conteggio, e dell'errore dovuto al processo conversione analogico-digitale: in tale somma il secondo termine, pari a frazioni di conteggi per secondo, risulta trascurabile rispetto alla radice del numero di fotoni misurati da ogni pixel del CCD. Ogni canale di energia è però caratterizzato da un'ampiezza pari ad una frazione di  $\text{cm}^{-1}$ , decisamente inferiore alla larghezza tipica dei più stretti segnali Raman misurati; ad esempio, il picco Raman del silicio ad una energia di  $521\text{cm}^{-1}$ , misurato utilizzando lo strumento nella configurazione sopra descritta, presenta una larghezza a metà altezza pari a circa  $3,2\text{cm}^{-1}$  (vedi figura 4.3). Il fatto che la larghezza di ogni canale di energia sia inferiore di circa un ordine di grandezza rispetto alla larghezza in energia dei più stretti segnali misurabili, e che quindi l'errore di misura su ogni singolo canale non coincide in realtà con l'errore sul segnale Raman vero e proprio, ci consente sostituire all'intensità misurata in corrispondenza di ogni canale la media su un intervallo di canali adiacenti, nel nostro caso particolare 5, centrati su questo. Di fatto è come se avessimo misurato più informazione di quanto in realtà ci interessi, ottenendo di conseguenza un errore superiore al vero errore sperimentale che caratterizza l'intensità dello scattering Raman.

### 4.1.3 Funzione Pseudo-Voigt: approssimazione dei picchi Raman

Un problema tipico di una qualsiasi analisi spettroscopica consiste nell'individuare una funzione in grado di approssimare con sufficiente precisione i picchi di segnale Raman misurato, per individuarne con precisione la posizione e la larghezza, poiché una riga spettrale si estende su di un intervallo di energie, non su una sola. Tale allargamento, in primo luogo, è connesso dal principio di indeterminazione di Heisenberg con la vita media del modo normale di vibrazione che si sta considerando (lifetime broadening), e può essere descritto da un profilo lorentziano. Le varie sorgenti di aberrazione presenti nell'apparato strumentale e la risoluzione ottica limitata, tuttavia, contribuiscono anch'esse all'allargamento della riga spettrale, e questo effetto è descritto da un profilo gaussiano. La funzione che meglio approssima un picco Raman consiste quindi in una convoluzione di una funzione gaussiana e di una funzione lorentziana,

detta funzione di Voigt dal nome del fisico tedesco che per primo la propose nel 1912 [W.Voigt, 1912]. Indichiamo ora con  $f_G$  una distribuzione gaussiana e con  $f_L$  una distribuzione lorentziana, entrambe normalizzate; in fase di analisi dati tale convoluzione viene approssimata, per facilitare il calcolo, con una somma pesata chiamata funzione pseudo-Voigt:

$$f_{pV}(x) = A((1 - \eta)f_G(x) + \eta f_L(x)) + C \quad (4.1.1)$$

Il coefficiente  $\eta$  è ricavato a partire dalla deviazione standard  $\sigma$  della gaussiana e dalla larghezza  $\Gamma_L$  della lorentziana; esso descrive in modo quantitativo quanto più il picco Raman in esame ha un profilo gaussiano o lorentziano, fornendo di conseguenza un'indicazione numerica circa la qualità dell'allineamento strumentale: più  $\eta$  è vicino a uno, più il profilo del picco ha un andamento lorentziano, e di conseguenza l'allargamento del picco è connesso principalmente con la vita media del modo vibrazionale.

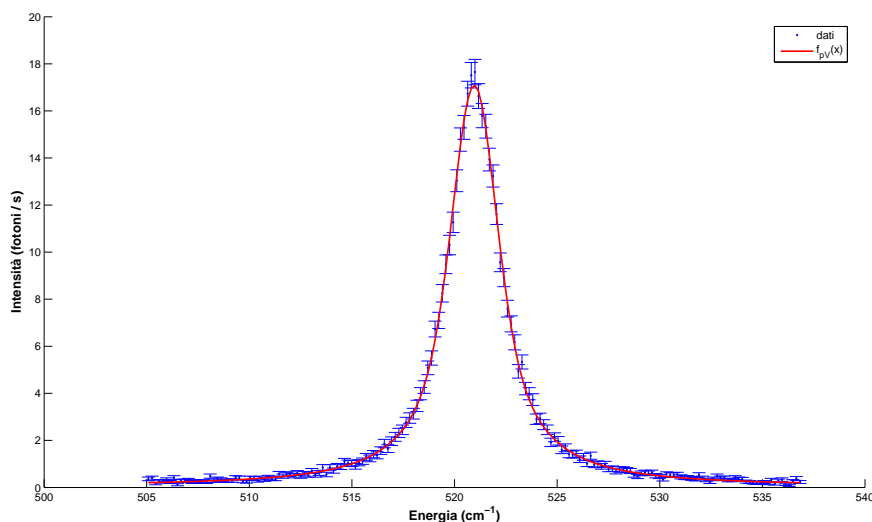


Figura 4.3: Spettro Raman su silicio; il picco a  $521\text{cm}^{-1}$  è stato approssimato con una funzione pseudo-Voigt mediante minimizzazione del  $\chi^2$  ridotto.

Esistono vari metodi numerici che permettono di calcolare  $\eta$ ; tra essi, quello proposto da P.Thompson et al. [1987] fornisce come risultato alcune semplici formule che permettono di ottenere un profilo con una deviazione massima dalla funzione di Voigt pari all'1.2%:

$$\Gamma = \left( \Gamma_G^5 + 2.69296\Gamma_G^4\Gamma_L + 2.42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4.47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0.07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5 \right)^{\frac{1}{5}} \quad (4.1.2)$$

$$\eta = 1.36603 \left( \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right) - 0.47719 \left( \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^2 + 0.11116 \left( \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^3 \quad (4.1.3)$$

Complessivamente la funzione pseudo-Voigt presenta quindi cinque parametri, determinati mediante minimizzazione del  $\chi^2$  ridotto: la posizione del picco, la larghezza del profilo gaussiano, la larghezza di quello lorentziano, un coefficiente moltiplicativo e un eventuale offset. Un esempio di questo procedimento è riportato in figura 4.3, dove si ha il grafico del picco Raman del silicio approssimato dalla funzione pseudo-Voigt. Con questo fit si è misurato che il picco è centrato a  $(521 \pm 0.2)cm^{-1}$ , mentre  $\eta$  è pari a 0.8.

## 4.2 Spettri Raman a bassa frequenza

### 4.2.1 PA4 e PMA4

In questo paragrafo sono riportati gli spettri Raman ridotti dei polimeri PA4 e PMA4, calcolati utilizzando le formule riportate nella sezione 2.2. Come già chiarito in tale sezione, lo spettro Raman ridotto è definito come il prodotto di convoluzione tra la densità degli stati vibrazionali e la funzione di accoppiamento fotone-vibrazione. Ogni campione è stato studiato a partire da  $5\text{cm}^{-1}$  fino a circa  $100 - 150\text{cm}^{-1}$ , e nella finestra spettrale compresa tra  $1050$  e  $1700\text{cm}^{-1}$ , in corrispondenza della quale si osserva i picchi caratteristici di alcuni modi normali di vibrazione della catena laterale. Altre zone spettrali non presentano caratteristiche di rilievo che rendano utile eseguire una misura di diffusione anelastica della luce. Sono stati misurati gli spettri di campioni depositati su silicio, a temperatura ambiente, utilizzando luce laser ad una lunghezza d'onda di  $647\text{nm}$  per una durata di  $300$  secondi, con l'intensità luminosa misurata in fotoni al secondo. La potenza della luce in uscita dal laser era pari a  $160\text{ mW}$ , con  $18\text{ mW}$  misurati dopo il filtro interferenziale. Nei casi in cui il tempo di misura di  $300\text{s}$  comporta la saturazione del digitalizzatore, a causa dell'eccessivo numero di fotoni incidenti rilevati, si è provveduto a considerare, grazie al software di acquisizione dati, la media tra tre misure consecutive di durata pari a  $100\text{s}$ .

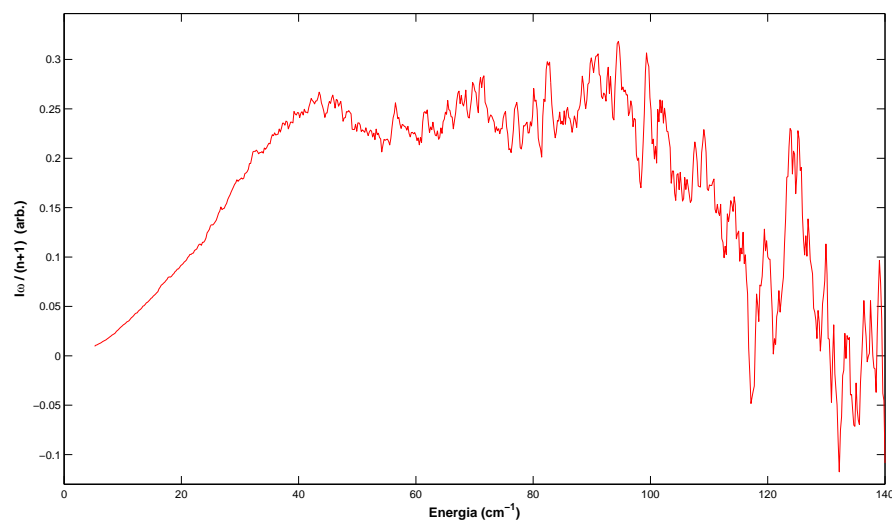


Figura 4.4: PA4 polimerico, spettro raman ridotto a bassa frequenza

Le figure 4.4 e 4.5 riportano gli spettri Raman ridotti di un campione di

PA4 polimerico. La prima delle due figure, in particolare, riporta lo spettro ridotto a bassa frequenza. Nonostante non disponiamo di una misura o di un modello teorico per il coefficiente di accoppiamento fotone-vibrazione, osservando l'andamento dello spettro si nota un picco piuttosto pronunciato dovuto dell'eccesso nella densità di stati vibrazionali a bassa frequenza che interessa la finestra tra 5 e circa  $140\text{cm}^{-1}$ .

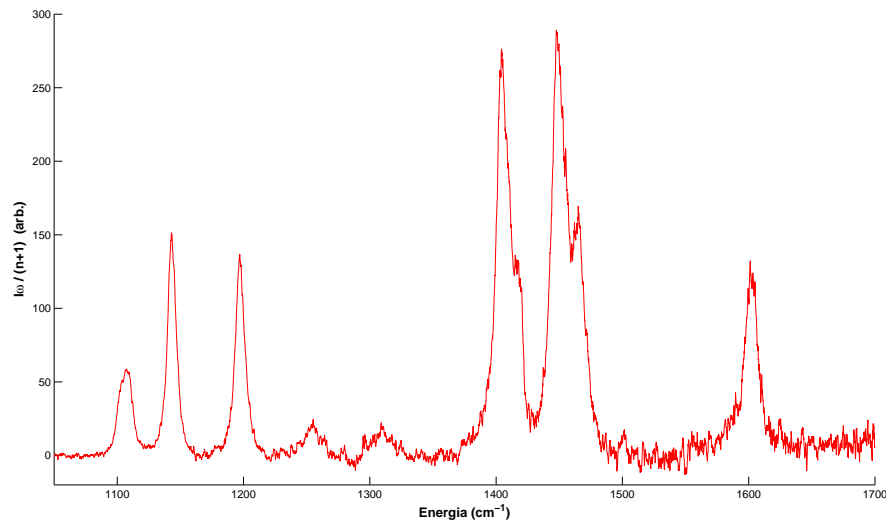


Figura 4.5: PA4 polimerico, spettro raman ridotto nella finestra compresa tra  $1050\text{cm}^{-1}$  e  $1700\text{cm}^{-1}$

Osservando la zona compresa tra  $1050\text{cm}^{-1}$  e  $1700\text{cm}^{-1}$  risultano invece evidenti i picchi ad energie corrispondenti ai moti di vibrazione e rotazione della catena laterale, in particolare dell'anello benzenico e degli spaziatori flessibili [P.Simova et al., 1988]:

- $1100\text{cm}^{-1} - 1150\text{cm}^{-1}$ , deformazione nel piano del legame C-H nell'anello benzenico;
- $1200\text{cm}^{-1}$ , stretching del legame tra l'anello aromatico e l'atomo di azoto nel gruppo azobenzenico;
- $1600\text{cm}^{-1}$ , stretching del legame C-C dell'anello benzenico.

Alcuni dei picchi che compongono lo spettro presentano una struttura composta, in particolare quelli tra  $1400\text{cm}^{-1}$  e  $1500\text{cm}^{-1}$ , conseguenza della sovrapposizione di picchi Raman di frequenza simile corrispondenti a differenti modi

normali di vibrazione, nel caso specifico le deformazioni asimmetriche del gruppo  $CH_3$  e i moti di stretching dell'anello benzenico. Essendo la catena laterale uguale in tutti i polimeri, lo spettro in questo intervallo di frequenze risulta sostanzialmente identico anche per il PA4 monomerico e per il PMA4.

Consideriamo ora un campione di PA4 monomerico depositato su silicio ed osserviamone lo spettro Raman ridotto a bassa frequenza: la differenza rispetto al campione polimerico dello stesso materiale è evidente. In particolare il picco dovuto all'eccesso nella densità di stati vibrazionali è sostituito dalla comparsa di tre picchi, corrispondenti a diversi modi normali di vibrazione. Possiamo supporre che ciò sia dovuto alla scomparsa di quell'ordine a medio raggio le cui proprietà spaziali si ipotizza siano responsabili dello scostamento della densità  $g(\omega)$  dall'andamento teorico previsto operando l'approssimazione di Debye.

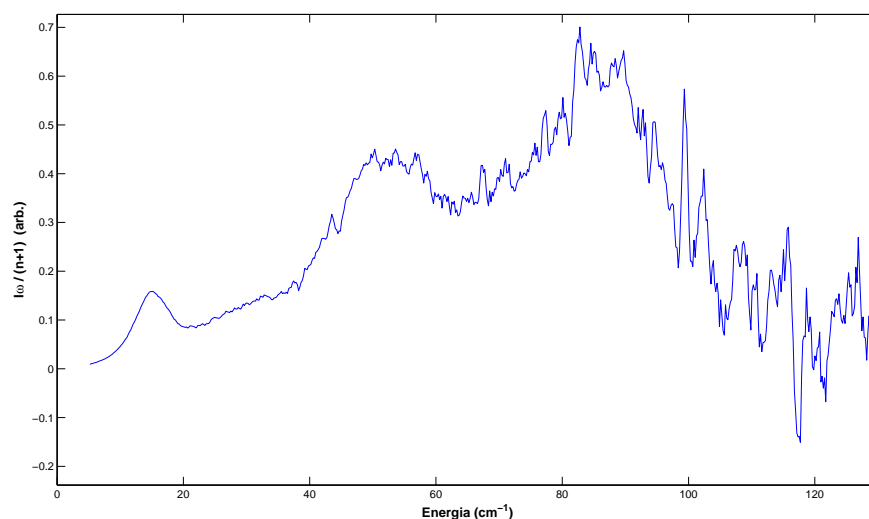


Figura 4.6: PA4 monomerico, spettro raman ridotto a bassa frequenza.

Si è cercato di approssimare il primo picco a bassa frequenza, il meno affetto da rumore, mediante minimizzazione del  $\chi^2$  ridotto, con una funzione pseudo-Voigt, descritta nel paragrafo 4.1.3. Come si può notare nel grafico 4.7 la curva riproduce in modo sufficientemente accurato i dati sperimentali, considerando che si utilizza una somma pesata come approssimazione di una convoluzione, risultando centrata a circa  $(14.9 \pm 0.3)cm^{-1}$ , mentre il parametro  $\eta$  è uguale a 0.81.

Passiamo ora ad analizzare un campione depositato su silicio del polimero PMA4 che presenta, rispetto al PA4, un gruppo metile nella catena principale al posto di un'atomo di idrogeno. Ancora una volta, riportiamo in figura 4.9,

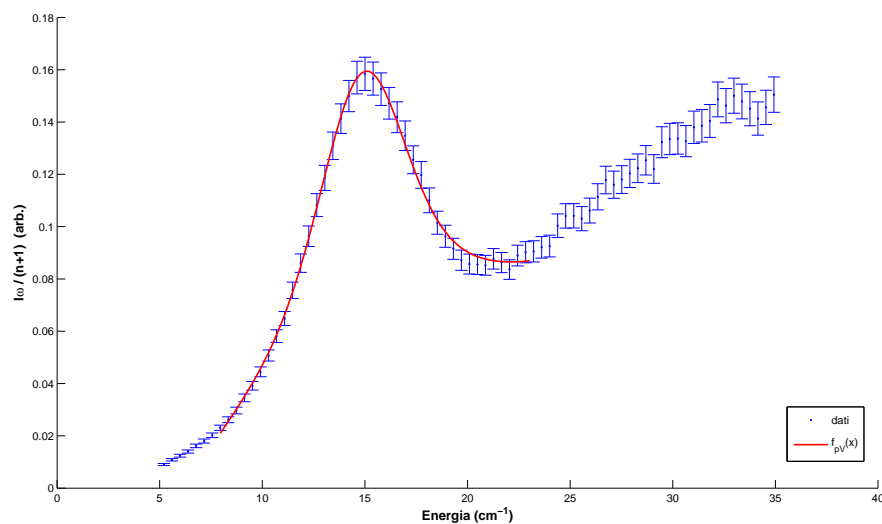


Figura 4.7: PA4 monomero, picco a bassa frequenza approssimato, mediante minimizzazione del  $\chi^2$  ridotto, con una funzione pseudo-Voigt.

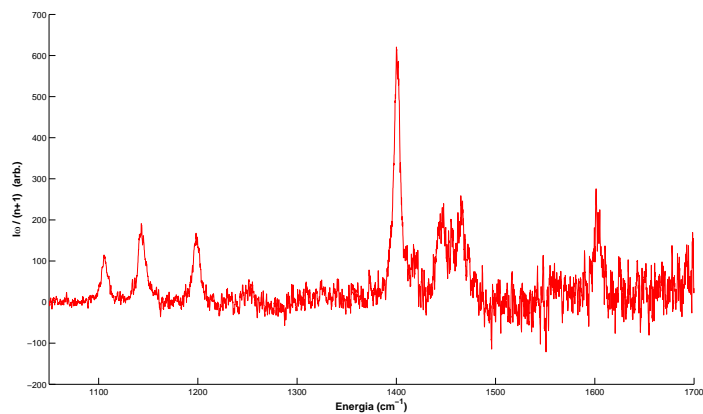


Figura 4.8: PA4 monomero, spettro raman ridotto nella finestra compresa tra  $1050\text{cm}^{-1}$  e  $1700\text{cm}^{-1}$ .

in alto, lo spettro Raman ridotto a bassa frequenza, notando il presentarsi tra i 5 e circa i  $140\text{cm}^{-1}$  del picco dovuto all'eccesso nella densità degli stati vibrazionali: tale picco presenta una strutturazione inferiore rispetto a quello osservato nel PA4 polimerico ed è caratterizzato da un andamento più continuo.

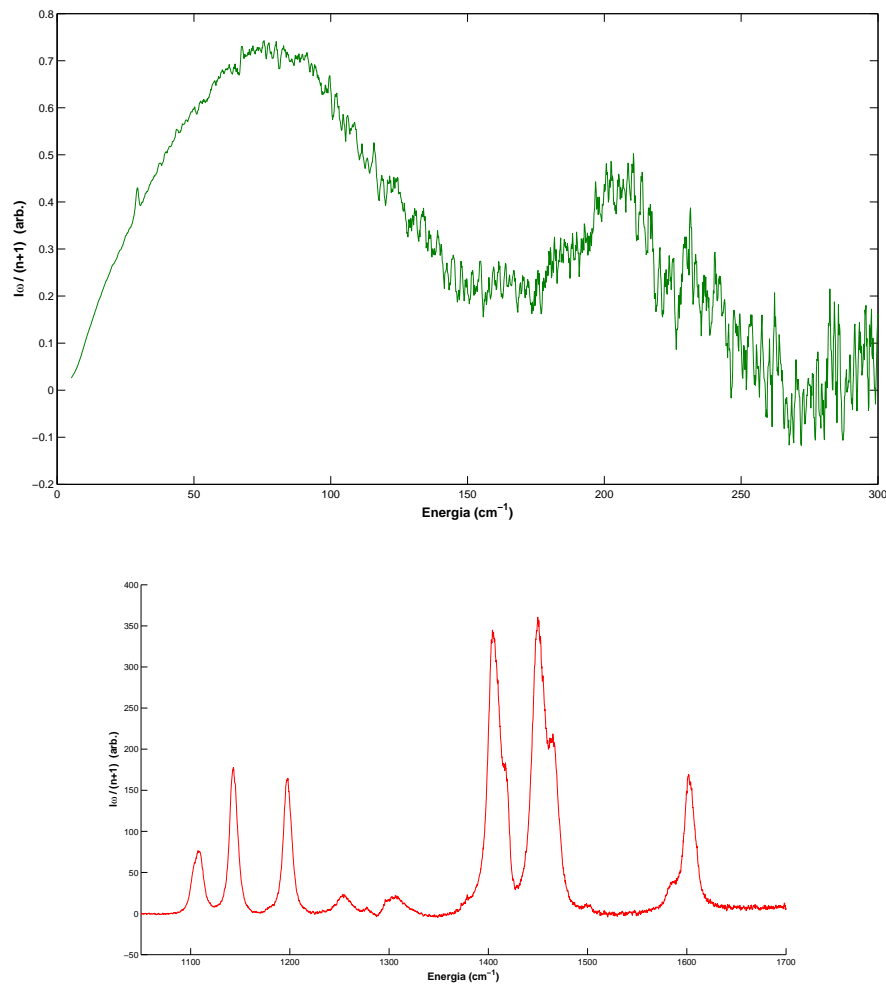


Figura 4.9: In alto: PMA4 polimerico, spettro raman ridotto a bassa frequenza. In basso: spettro raman ridotto dello stesso campione nella finestra compresa tra  $1050\text{cm}^{-1}$  e  $1700\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2.2 Effetti del quenching sullo spettro Raman a bassa frequenza di PA4 polimerico

In questa sezione viene riportato lo studio degli effetti del procedimento denominato “quenching” sullo spettro a bassa frequenza di un campione di PA4 polimerico. Con il termine quenching si intende un riscaldamento del campione fino al raggiungimento della temperatura  $T_c$ , a cui si ha la scomparsa delle mesofasi liquido-cristalline e che è pari per il materiale in esame a circa  $84^\circ\text{C}$ , seguita da un immediato e repentino raffreddamento mediante immersione in azoto liquido; in questo modo la configurazione molecolare è congelata nella fase isotropa, anche se successivamente il campione viene riportato a temperatura ambiente, e di conseguenza le fasi liquido-cristalline sono scomparse. Macroscopicamente, il campione sottoposto a quenching si presenta trasparente, mentre usualmente è opaco.

Il campione, dopo essere stato sottoposto a quenching, è stato sottoposto a vari cicli di riscaldamento a temperatura costante seguito da lento raffreddamento fino a temperatura ambiente, dopo ciascuno dei quali ne veniva misurato lo spettro Raman a bassa frequenza, con l’obiettivo di seguirne l’evoluzione al ricomparire graduale delle mesofasi liquido-cristalline.

Il riscaldamento è stato realizzato utilizzando un piano per microscopio dotato di una resistenza alimentata da corrente continua, mentre la temperatura era rilevata mediante una termocoppia. Una volta riscaldato il campione per il tempo stabilito, si è proceduto al raffreddamento lasciandolo sul piano e semplicemente interrompendo l’erogazione di corrente. Sono state effettuate due diverse sessioni di misura, utilizzando diverse temperature e diversi tempi di riscaldamento; Nella prima sessione, il campione è stato riscaldato a  $60^\circ\text{C}$  per un minuto circa, mentre nella seconda sessione il riscaldamento è avvenuto a  $40^\circ\text{C}$  per quindici minuti. La scelta dei tempi e delle temperature ideali si è rivelata piuttosto difficoltosa: una temperatura troppo bassa avrebbe richiesto tempi lunghissimi, nell’ordine dei giorni, prima di poter osservare qualche cambiamento nello spettro a bassa frequenza, mentre una temperatura troppo elevata comporta l’impossibilità di osservare con gradualità tale cambiamento.

Il fatto di dover confrontare spettri Raman misurati in condizioni sperimentali differenti, poiché il fascio laser viene inevitabilmente fatto incidere su parti diverse del campione, caratterizzate da spessori differenti, rende necessario normalizzare in qualche modo gli spettri Raman a bassa frequenza misurati dopo ogni riscaldamento. Per fare ciò è stata eseguita ogni volta una misura Raman nella finestra di frequenza compresa tra  $1050\text{cm}^{-1}$  e  $1700\text{cm}^{-1}$ , si è sottratta la fluorescenza e si è proceduto a porre l’intensità del picco centrato a  $1145\text{cm}^{-1}$  pari a uno.

Di seguito riportiamo i grafici che riportano l’intensità Raman ridotta in

funzione dell'energia misurata subito dopo il processo di quenching e dopo ogni ciclo di riscaldamento. Nella legenda dei grafici le curve sono indicate con il tempo complessivo per cui il campione è stato riscaldato a temperatura costante prima di ciascuna misura.

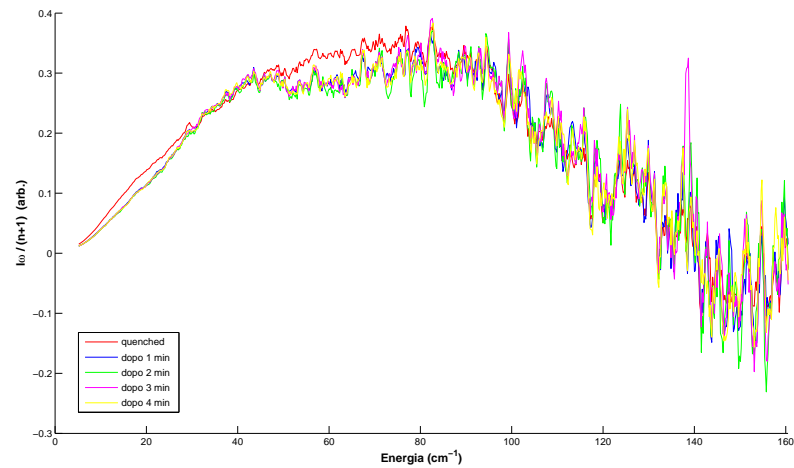


Figura 4.10: Prima sessione di misure - PA4 polimerico sottoposto a quenching e riscaldato alla temperatura costante di 60°C.

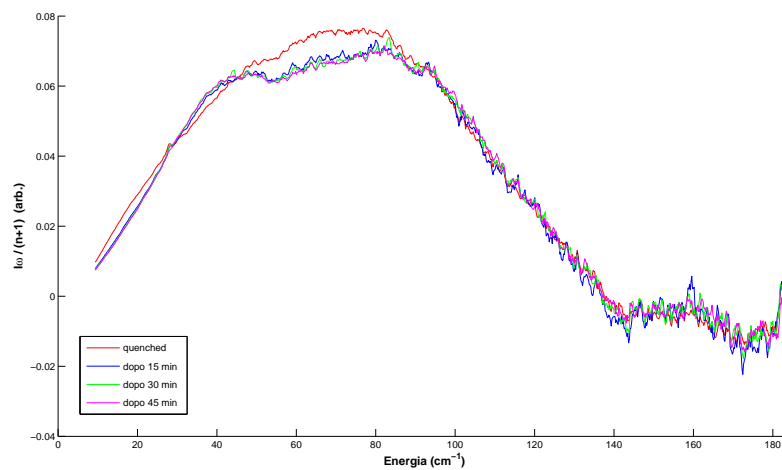


Figura 4.11: Seconda sessione di misure - PA4 polimerico sottoposto a quenching e riscaldato alla temperatura costante di 40°C.

Nei grafici 4.10 e 4.11 si nota chiaramente come le scelte dei tempi di riscal-

damento e delle temperature non siano state ottimali: tutti i cambiamenti che si notano tra lo spettro del campione appena sottoposto a quenching e gli spettri del campione dopo il riscaldamento sono avvenuti nel corso del primo ciclo, e le successive misure riproducono sostanzialmente lo spettro Raman relativo ad esso. Purtroppo il tempo limitato a disposizione non ha permesso di compiere ulteriori tentativi, pertanto si è reso necessario limitarsi a considerare le differenze spettrali a bassa frequenza che insorgono sottoponendo il campione al processo di quenching. La differenza fondamentale, osservabile nel grafico 4.12, risiede nella mancanza della strutturazione dell'intensità Raman ridotta, che si ripresenta invece riscaldando il campione; se infatti nel campione sottoposto a quenching il picco compreso tra  $5\text{cm}^{-1}$  e  $140\text{cm}^{-1}$  presenta un andamento spettrale a bassa frequenza piuttosto regolare con un massimo attorno a  $75\text{cm}^{-1}$ , nel campione riscaldato, così come nel PA4 polimerico non sottoposto a quenching analizzato nella sezione precedente, tale picco risulta invece essere composto, presentando due massimi a circa  $45\text{cm}^{-1}$  e  $85\text{cm}^{-1}$ .

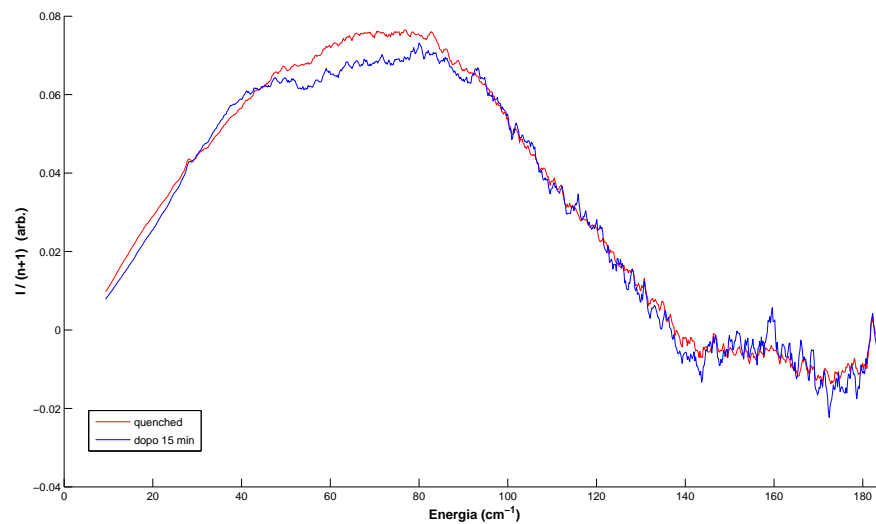


Figura 4.12: PA4 polimerico appena sottoposto a quenching (curva rossa) e successivamente riscaldato alla temperatura costante di  $40^{\circ}\text{C}$  (curva blu).

### 4.2.3 Altri campioni

In quest'ultima sezione sono riportati gli spettri Raman ridotti a bassa frequenza di alcuni campioni che possono risultare interessanti se confrontati con gli spettri dei polimeri che sono stati l'oggetto principale della ricerca, PA4 e PMA4. Il grafico 4.13 è relativo ad una misura a bassa frequenza eseguita su d un cristallo liquido denominato 5CB: si nota immediatamente come il picco bosonico, dovuto all'andamento non alla Debye della densità di stati vibrazionali e compreso tra circa nell'intervallo  $5 - 200\text{cm}^{-1}$ , risulta molto più pronunciato rispetto ai campioni precedenti.

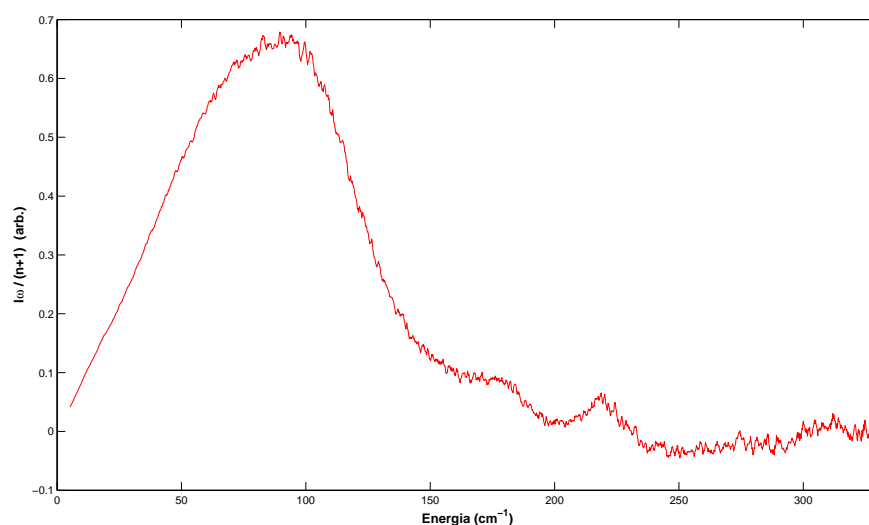


Figura 4.13: Cristallo liquido 5CB, spettro Raman ridotto a bassa frequenza.

Nel grafico 4.14, invece, è riportata l'intensità Raman ridotta in funzione dell'energia ottenuta mediante misura su di un campione del composto denominato 5PAA. Concentrandoci sulla finestra spettrale compresa tra 5 e circa  $200\text{cm}^{-1}$  si osserva la presenza di numerosi picchi corrispondenti a modi normali a bassa frequenza, sovrapposti al picco bosonico che si nota a partire da circa  $20\text{cm}^{-1}$ .

Infine il grafico 4.15 riporta gli spettri Raman a bassa frequenza dei due campioni sopra citati posti a confronto con il materiale che è stato l'oggetto principale delle misure, ossia il PA4 in forma di monomero e di polimero. Sia il PA4 monomero che il 5PAA presentano a bassa frequenza alcuni picchi connessi con altrettanti modi vibrazionali, mentre niente di tutto ciò può essere osservato negli spettri di PA4 polimerico e 5CB.

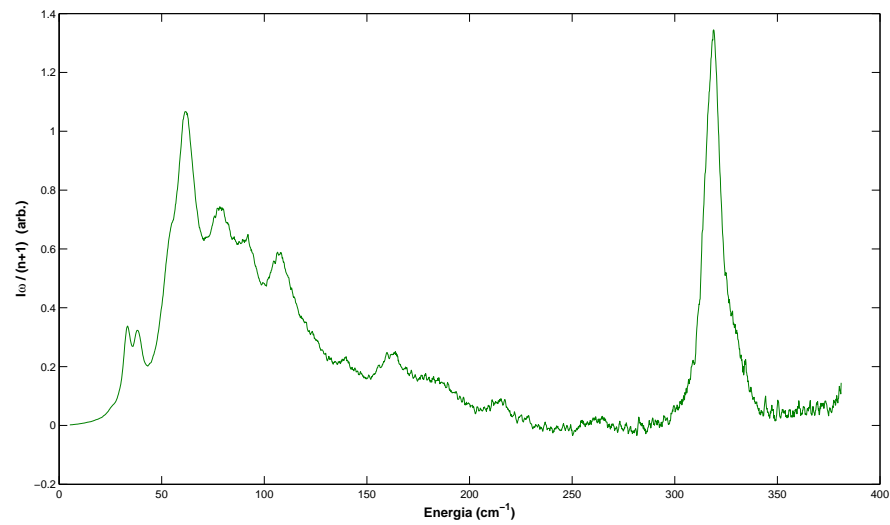


Figura 4.14: 5PAA, spettro Raman ridotto a bassa frequenza.

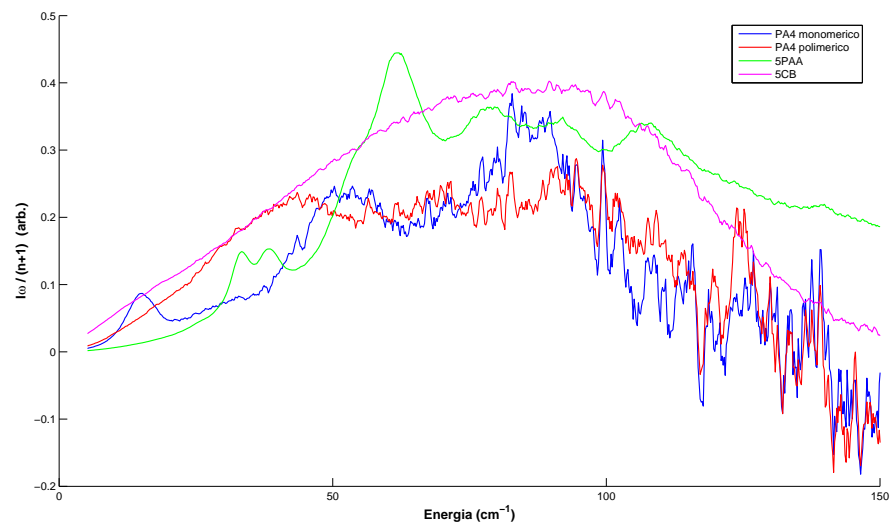


Figura 4.15: Spettri Raman ridotti a bassa frequenza di PA4 monomeric e polimerico, 5PAA e 5CB.

#### 4.2.4 Misure con luce infrarossa

Studiando come variano gli spettri Raman a bassa frequenza in funzione della temperatura, risulta interessante cercare di raffreddare il campione in esame, per completare le misure riportate nella sezione 4.2.2. Il raffreddamento del campione ha come conseguenza non desiderata un fastidioso aumento della fluorescenza negli spettri Raman: un tentativo che è stato compiuto per ridurre questo effetto è l'utilizzo di luce incidente infrarossa, di lunghezza d'onda  $\lambda = 752.5nm$ . Effettuando alcune misure qualitative con uno spettrofluorimetro, utilizzando luce incidente a 360nm (UV), 488nm (blu), 647nm (rosso), 752.5nm (IR), ci si è resi conto di come la fluorescenza del campione in esame diminuisse sensibilmente all'aumentare della lunghezza d'onda. L'aumento del fondo di fluorescenza negli spettri Raman di PA4 monomero, in linea di principio, può essere compensato utilizzando luce laser incidente infrarossa.

L'utilizzo di una diversa lunghezza d'onda e quindi di diverse finestre spettrali ha reso necessario ripetere le misure su sorgente spettrale continua per eliminare gli effetti indesiderati dovuti al CCD (vedi paragrafo 4.1.1).

Nel grafico 4.16, lo spettro Raman di un campione di PA4 polimerico, misurato utilizzando luce incidente infrarossa, è stato messo a confronto con uno spettro del medesimo campione misurato utilizzando luce di lunghezza d'onda  $\lambda = 647nm$ . Si è proceduto a normalizzare lo spettro Raman ridotto in modo da rendere unitaria l'intensità del primo picco a bassa frequenza, e si è moltiplicato lo spettro a cui non è stata sottratta la fluorescenza per la costante di normalizzazione ricavata; a parità di intensità di segnale Raman, possiamo confrontare il fondo di fluorescenza misurato nelle diverse condizioni sperimentali.

La fluorescenza è effettivamente diminuita aumentando la lunghezza d'onda, tuttavia il segnale è affetto da errore notevolmente superiore probabilmente a causa del sensore CCD back thinned, non adatto ad essere utilizzato con luce infrarossa. Con questa configurazione strumentale non risulta quindi conveniente cercare di analizzare il campione a bassa temperatura, poiché è possibile ottenere la necessaria diminuzione di fluorescenza solamente a scapito del rapporto segnale-rumore.

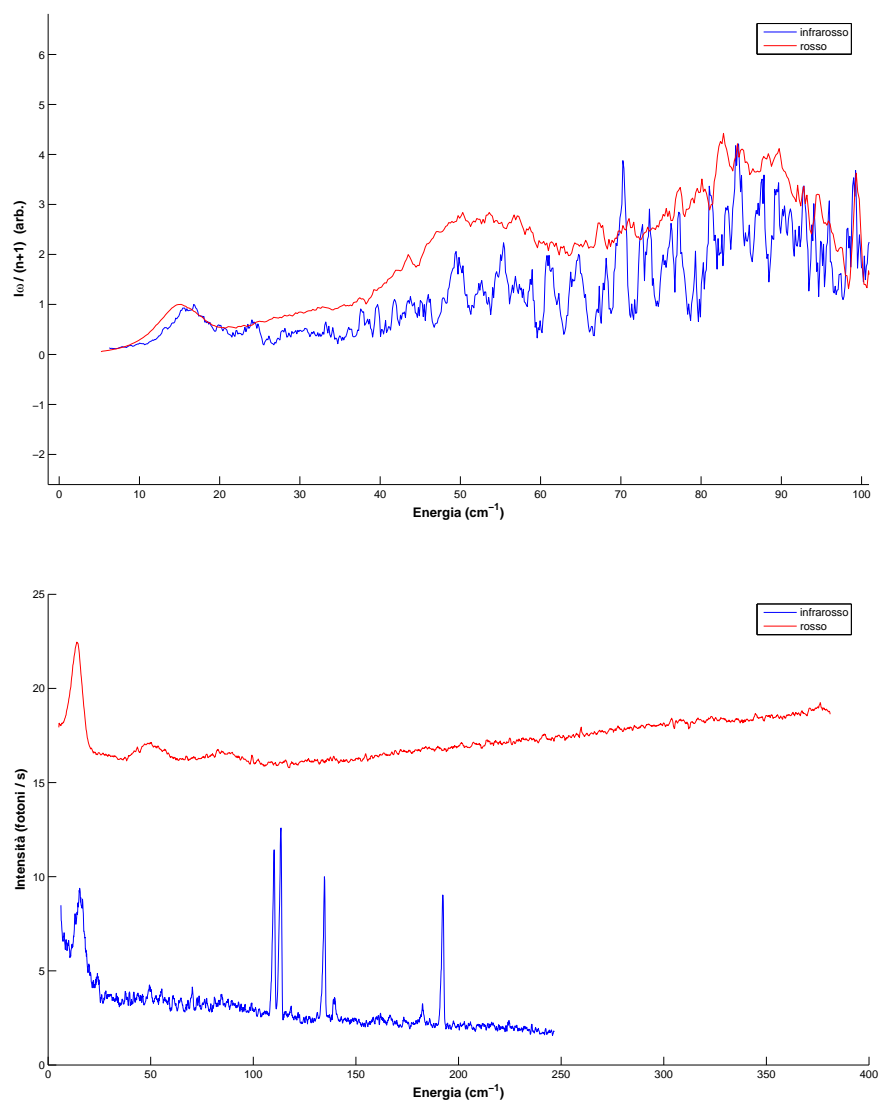


Figura 4.16: In alto: spettri Raman ridotti a bassa frequenza di PA4 monomero, misurati con luce infrarossa e rossa; il primo picco di ciascuna curva è stato normalizzato ad intensità unitaria. In basso: spettri con fondo di fluorescenza, moltiplicati le rispettive costanti di normalizzazione.

# Conclusioni

L'attività svolta in laboratorio mi ha permesso di raggiungere una buona padronanza nell'utilizzo dello strumento, consentendomi di conseguire anche una elevata conoscenza delle problematiche che possono insorgere nel corso delle misure e degli accorgimenti necessari per risolverle, specialmente per quanto riguarda la ricerca di un allineamento dell'ottica strumentale tale da ottenere un elevato rapporto tra l'intensità del segnale Raman e l'intensità della luce laser incidente sul campione, e da consentire di avvicinare il più possibile la finestra spettrale alla riga laser.

Sono stati osservati, negli spettri Raman a bassa energia del monomero di PA4, alcuni picchi corrispondenti a modi normali di vibrazione molecolari a bassa energia. Se consideriamo però lo stesso PA4 in forma di polimero, i picchi relativi a tali moti scompaiono in seguito alla comparsa di un ordine spaziale a medio raggio prima inesistente, ed il loro contributo all'intensità Raman va a confluire nell'eccesso nella densità degli stati a bassa frequenza chiamato Boson peak.

Studiando l'evoluzione dello spettro Raman a bassa frequenza di PA4 polimerico, osserviamo come il Boson Peak risenta della storia termica del campione: la strutturazione dell'eccesso della densità degli stati  $g(\omega)$  diminuisce ulteriormente sottoponendo il materiale al processo di quenching, che permette di congelare il campione polimerico nella sua fase isotropa.

Sono stati analizzati e confrontati anche gli spettri a bassa frequenza di altri materiali, PMA4, 5CB e 5PAA, riscontrando nei primi due la presenza del picco bosonico, analogamente a quanto osservato nel PA4 polimerico, mentre nel terzo si osservano numerosi picchi corrispondenti a diversi modi normali di vibrazione.

Dopo aver misurato alcuni spettri su PA4 monomero con luce infrarossa, si è giunti alla conclusione che la strumentazione utilizzata non era adatta per fare misure spingendosi a temperature inferiori allo zero: la diminuzione del fondo di luminescenza rispetto alle misure con luce rossa è infatti accompagnata da un considerevole aumento del rumore.

# Bibliografia

- A. Boukenter, B. Champagnon, and E. Duval. Low-frequency raman scattering from fractal vibrational modes in a silica gel. *Physical Review Letters*, 57: 2391–2394, 1986.
- P. Camorani and M.P. Fontana. Optical control of structural phase in azobenzene containing polymeric liquid crystals. *Physical Review E*, 73:011703, 2006.
- H.Rau. *Photochemistry and Photophysics, Vol.2*. CRC press, Boca Raton, FL(USA), 1990.
- J. Jäckle. Models of the glass transition. *Rep. Prog. Phys*, 49:171–231, 1986.
- L.Cristofolini, M.P.Fontana, M.Laus, and B.Frick. Photoinduced dynamics in a photosensitive side chain polymeric liquid crystal by quasielastic and inelastic neutron scattering. *Physical Review E*, 64:061803, 2001.
- M.Faetti. *PhD. thesis*. Università di Pisa (non pubblicato), 2001.
- M.P.Fontana, R.Dell'Anna, M.Montagna, F.Rossi, G.Villani, G.Ruocco, M.Sampoli, U.Buchenau, and A.Wischnewski. The Raman coupling function in amorphous silica and the nature of the long-wavelength excitations in disordered systems. *Europhysics Letters*, 47:56–62, 1999.
- W.A. Phillips. *Amorphous Solids: Low-Temperature properties*. Springer, Berlin, 1981.
- P.Rochon and A.Natansohn. Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chemical Review*, 102:4139–4175, 2002.
- P.Simova, N.Kirov, M.P.Fontana, and H.Ratajczak. *Atlas of vibrational spectra of lyquid crystals*. World Scientific, 1988.

- P.Thompson, D.E.Cox, and J.B.Hastings. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $Al_2O_3$ . *Journal of applied crystallography*, 20:79–83, 1987.
- T.A.Vilgis. Strong and fragile glasses: a powerful clasification and its consequences. *Physical Review B*, 47 n°5:2882–2885, 1993.
- V.Mazet. Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de la ligne de base et du spectre de raies. 2005. URL <http://tel.ccsd.cnrs.fr/docs/00/05/66/76/PDF/mazet05.pdf>.
- W.Voigt. *Sitzungsber Bayerische Akad. Wiss.*, 42:603, 1912.

# Ringraziamenti

Desidero in primo luogo ringraziare chi mi è stato di aiuto durante le settimane trascorse in laboratorio a fare misure: i prof Cristofolini e Fontana e Paolo Camorani per la disponibilità, i consigli e il supporto morale e materiale. Naturalmente, un grazie anche a Carmen, con cui ho imparato a utilizzare lo strumento: avere qualcuno con cui chiacchierare nei lunghissimi tempi morti delle misure è certamente qualcosa di non indifferente, soprattutto quando si lavora nei primi giorni di agosto.

Un GRAZIE enorme va ai miei genitori, che mi hanno sempre spinto e sostenuto nei miei studi e in tutto quanto ho fatto in questi anni, anche al di fuori dell'Università. Grazie a te, Camilla, per essermi stata vicina anche nei periodi in cui a causa dello studio, delle lezioni, degli esami, del tirocinio ci siamo potuti vedere poco, e per avermi sopportato quando ero stanco e irritabile.

Un grazie va, ovviamente, anche ai miei fratelli e a tutti gli amici che ogni weekend hanno contribuito a ridarmi la carica necessaria per affrontare le lunghe ore chiuso nell'oscuro laboratorio di ottica e i frustranti, ripetuti e inspiegabili guasti allo strumento. Un grazie infine a tutti i compagni di corso di questi tre anni di università, con una menzione particolare per i vari miei compagni di laboratorio, con cui è stato fantastico trascorrere tanti pomeriggi: Gabriele (grazie anche per i passaggi in macchina), Enrico e Stefano.