





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE

---

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

Corso di Laurea Triennale in Chimica

**Sintesi e reattività fotoindotta ad alta pressione  
del clatrato idrato di metano**

**Synthesis and high-pressure photoinduced  
reactivity of methane hydrate**

Candidato: **Matteo Briganti**

Relatore: **Prof. Roberto Bini**

Correlatore: **Dott. Matteo Ceppatelli**

*Anno Accademico 2011/2012*

*A Luna e Maira*

# Indice

Introduzione . . . . .	4
<b>1 Tecniche Sperimentali</b>	<b>8</b>
1.1 Sintesi Clatrato . . . . .	8
1.2 La Cella a Incudine di Diamante . . . . .	11
1.3 Tecniche di Misura della Pressione nella cella . . . . .	15
1.4 Caricamento . . . . .	18
1.5 Lo Spettrometro FTIR . . . . .	19
1.6 Lo Spettrometro Raman . . . . .	21
<b>2 Il Clatrato di Metano</b>	<b>24</b>
2.1 Struttura . . . . .	24
2.2 Proprietà spettroscopiche . . . . .	28
<b>3 Risultati Sperimentali</b>	<b>32</b>
3.1 Caratterizzazione . . . . .	32
3.2 Reattività . . . . .	33
<b>4 Discussione</b>	<b>44</b>
<b>5 Conclusioni</b>	<b>50</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>52</b>

## Introduzione

I clatrati idrati sono solidi cristallini supramolecolari dove le molecole d'acqua, interagenti tramite legami idrogeno formano gabbie poliedriche che ospitano molecole in numero e dimensioni variabili. In questi solidi l'acqua forma strutture cristalline stabili con specie gassose con le quali non interagisce fortemente: difatti queste strutture appaiono essere stabilizzate sia dall'attrazione tra le molecole d'acqua della gabbia sia dall'interazione idrofobica repulsiva tra la specie ospite e la specie ospitante (acqua). Il primo clatrato con il cloro è stato scoperto da Humprey Davy nel 1811, mentre nel corso degli anni sono stati scoperti clatrati sia con specie gassose più semplici (azoto, ossigeno, argon, anidride carbonica, etano, etilene, acetilene e chiaramente metano) sia con specie più complesse (come il tetraidrofurano).

Il clatrato di metano in particolare è notevolmente diffuso in natura, principalmente nel permafrost artico e nei fondali oceanici. E' stato calcolato che se fosse possibile sfruttare anche soltanto l'1% del metano accumulato sotto forma di clatrato all'attuale livello di consumo soddisferemmo le necessità energetiche di gas degli Stati Uniti per i prossimi 87 anni [1]. Inoltre, dato che il metano è uno dei principali gas serra, si ritiene che la stabilità di questi letti oceanici sia fondamentale per la regolazione del clima sulla terra. Secondo la *clathrate gun hypothesis* il riscaldamento dei mari causerebbe infatti la decomposizione di grandi quantità di clatrato e quindi grandi quantità di metano raggiungerebbero l'atmosfera, provocando un ulteriore aumento delle temperature che farebbe decomporre altro clatrato: si avrebbe pertanto un meccanismo a feedback che provocherebbe un innalzamento delle temperature di 6 gradi con conseguenze drammatiche per la vita sulla terra. Questa è l'ipotesi più accreditata per spiegare la grande estinzione della fine del permiano, 250 milioni di anni fa.

Esistono anche problemi d'altra natura legati alla formazione degli idrati. Il clatrato di metano è il principale responsabile dell'intasamento delle condutture di giacimenti oceanici situati ad elevate profondità: più di mezzo miliardo di dollari viene speso ogni anno per impedirne la formazione iniettando appositi inibitori all'interno delle condutture [1]. Grandi risorse sono

al momento investite per trovare inibitori che invece di rallentarne la formazione e la nucleazione, ne impediscano l' aggregazione in cristalli più grandi. Inibitori di questo secondo tipo sarebbero più vantaggiosi poichè andrebbero iniettati nelle condutture in minore quantità, quindi con un notevole risparmio economico[2].

Il clatrato di metano ha anche una rilevanza geoplanetaria. Si ritiene infatti che nella nebulosa dalla quale si sono formati i pianeti e gli altri satelliti del sistema solare il metano presente si trovasse principalmente in questa fase. Le proprietà del metano idrato sono anche cruciali per modellizzare i corpi del sistema solare. In particolare le sue proprietà ad alta pressione sono importanti per capire le origini del metano nell' atmosfera di Titano, la più grande luna di Saturno. Titano pare si sia formato da un miscuglio di roccia, monoidrato di ammoniaca e metano idrato. La sua stabilità anche alle alte pressioni è stata studiata per capire come questo poi abbia raggiunto la superficie e l' atmosfera del satellite. I clatrati di metano sono anche ritenuti l' origine del metano presente nell' atmosfera di Marte [3].

I clatrati inoltre non sono soltanto una risorsa energetica ancora non sfruttata, ma anche una possibile forma di trasporto e immagazzinamento sia del metano sia dell' idrogeno per le celle a combustibile. Il trasporto e lo stoccaggio del metano tramite clatrati sarebbe difatti molto semplice da realizzare (il clatrato di metano può essere conservato a 253 K e a pressione atmosferica), oltrechè efficiente dato che per volume di clatrato ben 180 volumi di metano sono contenuti in condizioni standard: il problema per ora è la velocità di formazione molto bassa. Per l' idrogeno i problemi sono invece i bassi livelli di accumulo all' interno del clatrato e le alte pressioni (200 MPa) necessarie per la sua formazione [4]. L' aspetto più interessante è però la reattività di questi sistemi alle alte pressioni.

La reattività fotoindotta delle miscele acqua-idrocarburi, di cui il clatrato di metano fa parte, è un filone di ricerca ancora in larga parte inesplorato. Alcuni di questi sistemi sono stati studiati, come il clatrato di azoto, di CO, di etilene, di propene e di acetilene [5][6][7]. Essi mostrano reattività ad alta pressione se irradiati con laser nel vicino ultravioletto. Il meccanismo di reazione è basato sulla formazione di un radicale ossidrilico in seguito alla

dissociazione della molecola di acqua eccitata mediante assorbimento a due fotoni. Questo radicale reagisce successivamente con l' idrocarburo. Ad alte pressioni il radicale ossidrile ha infatti alta probabilità di reagire con una molecola vicina di idrocarburo, dato che il tempo di vita medio diventa paragonabile al tempo collisionale del radicale [5][6][7]. Si formano numerose specie, ma i prodotti di maggior interesse sono anidride carbonica e idrogeno, quest' ultimo rilevato ad esempio dopo l' irraggiamento del clatrato di CO. L' ipotesi di lavoro è quindi quella di irraggiare il clatrato di metano per ottenere idrogeno, realizzando al contempo il sequestro *in situ* dell' anidride carbonica attraverso la formazione del corrispondente clatrato idrato come osservato nella reazione dei clatrati di etano e acetilene. L' idrogeno è il vettore energetico del futuro, ottenerlo a basso costo energetico sequestrando in situ l' anidride carbonica è una sfida tecnologica determinante per lo sviluppo della società attuale.

Il clatrato di CO<sub>2</sub> potrebbe essere al contempo un mezzo per realizzare il sequestro dell' anidride carbonica dell' atmosfera. Si stanno ricercando metodi a basso costo energetico per immagazzinarla con bassa spesa energetica. Ogni volume di clatrato contiene 156 volumi di CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente [8], l' obiettivo è quello di mettere a punto un processo di stoccaggio che abbia costi minori di processi realizzati attraverso assorbimenti chimici convenzionali. Ad esempio un metodo potrebbe essere attraverso la formazione di semi-clatrati con composti quaternari dello ione ammonio [9].

Con questo lavoro di tesi ci proponiamo di sintetizzare il clatrato di metano e di studiarne la reattività fotoindotta a pressioni inferiori al GPa pressioni accessibili alle attuali tecnologie industriali. Utilizzando la radiazione nel vicino ultravioletto vogliamo indurre la fotodissociazione dell' acqua mediante assorbimento a due fotoni, con conseguente produzione di radicali, e verificare, ed eventualmente monitorare la reazione innescata attraverso le tecniche spettroscopiche FTIR e Raman. In precedenti lavori il clatrato veniva fatto formare all' interno della DAC, ciò determinava la presenza di uno dei due componenti in largo eccesso. In questo lavoro invece abbiamo preferito sintetizzare il clatrato separatamente in una autoclave appositamente modificata e solo successivamente lo abbiamo trasferito nella DAC, in modo tale da avere

una composizione la più stechiometrica possibile.

Il presente lavoro di tesi è suddiviso nel modo seguente. Nel primo capitolo abbiamo riportato la puntuale descrizione delle apparecchiature e della strumentazione utilizzate nella sintesi, nel caricamento e nella analisi spettroscopica dei campioni, con particolare attenzione per quanto riguarda la sintesi del clatrato. L' introduzione ad una serie di nozioni riguardanti le strutture alle diverse pressioni e la caratterizzazione spettroscopica del clatrato di metano è argomento del secondo capitolo. Nel terzo e nel quarto capitolo trovano spazio la presentazione e la discussione dei risultati sperimentali ottenuti circa la caratterizzazione e la reattività fotoindotta del clatrato sintetizzato.



# Capitolo 1

## Tecniche Sperimentali

### 1.1 Sintesi Clatrato

Le condizioni sperimentali necessarie per la sintesi di un clatrato di metano non sono drastiche:  $T$  sotto i 290 K e pressione del metano non inferiore ai 50 bar [10]. Il diagramma di stato (Fig. 1.1) mostra le condizioni necessarie per la formazione .

Come si evince, il clatrato è stabile dove l' acqua è allo stato liquido o solido, mentre il metano è allo stato gassoso. Noi abbiamo deciso di portarci nelle condizioni di formazione partendo non dal ghiaccio, ma dall' acqua liquida, quindi innalzando la pressione del metano a temperature al di sopra dei 273 K. Con questa procedura sono necessarie condizioni meno drastiche per quanto riguarda la pressione del metano[10, 11].

La velocità di formazione del clatrato aumenta con la pressione del metano, e quasi raddoppia passando dai 40 ai 70 bar [12], pertanto ci siamo portati al limite della pressione raggiungibile con la nostra autoclave. In tutti gli articoli inoltre risultava fondamentale l' agitazione della soluzione[13]. Difatti affinché il clatrato cresca, essendo un processo di cristallizzazione, abbiamo bisogno di una situazione di sovrassaturazione all' interno della soluzione. Questa condizione si viene principalmente a creare nell' interfaccia liquido/gas, ma in caso di agitazione la sovrassaturazione si viene a creare uniformemente in tutta la soluzione. Pertanto la formazione dei primi nu-

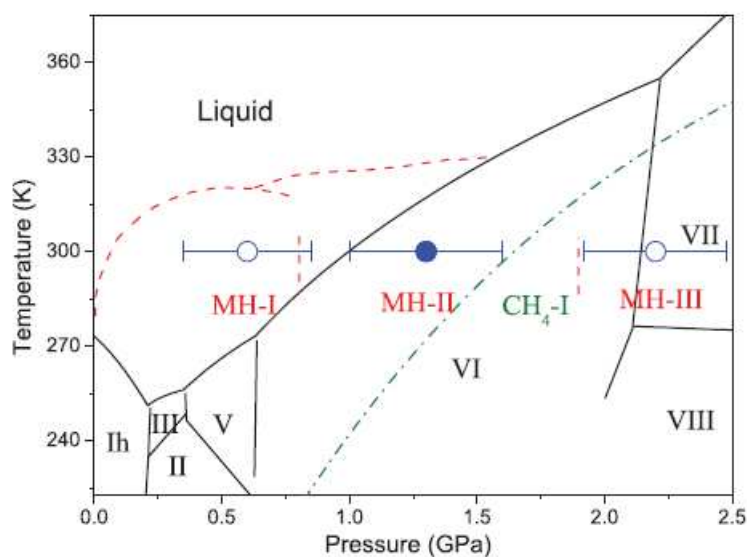


Figura 1.1: Diagramma di fase dell' acqua (linee nere), del metano (linee verdi) e del clatrato di metano (linee rosse)

clei cristallini, e il loro successivo accrescimento, avviene non soltanto all' interfase, ma in tutta la fase acquosa.

Abbiamo effettuato la sintesi del clatrato attraverso l' uso di una autoclave di acciaio cilindrica, chiusa da un coperchio in acciaio mediante sei viti; su quest' ultimo vi erano due rubinetti di cui uno a sgancio rapido. All' interno vi era un contenitore in teflon per impedire che il contenuto dell' autoclave fosse a diretto contatto con le pareti di acciaio. Essa era dotata di misuratore di pressione e termocoppia per la misura della temperatura interna. All' interno abbiamo collocato acqua bidistillata e un' ancorina magnetica per garantirne l' agitazione. Essa è stata collegata ad una bombola di metano (fornito dalla ditta 'Rivoira') che attraverso un riduttore garantiva una pressione costante del gas. Abbiamo poi inserito tutta la cella all' interno di un ulteriore contenitore in acciaio all' interno del quale scorreva il fluido refrigerante e questo contenitore era collegato al bagno criogenico attraverso due tubi isolati termicamente. Il bagno garantiva il mantenimento di una temperatura costante. Il tutto è stato posto all' interno di un cili-

dro di polistirolo per garantire maggior isolamento termico. L'insieme era poggiato sopra l'agitatore magnetico (Fig.1.2). In queste condizioni il clatrato si era formato solo in piccole quantità e presumibilmente all'interfaccia liquido(acqua)-gas(metano) [14].



Figura 1.2: Apparato per la sintesi del clatrato di metano. Sono visibili i tubi del liquido refrigerante e il tubo collegato alla bombola di metano

Una volta spurgata l'aria dall'interno, abbiamo regolato la pressione del metano a 80 bar e la temperatura nel termostato a 275 K. Il dispositivo è stato lasciato in queste condizioni per tre settimane, durante le quali abbiamo costantemente monitorato le condizioni di pressione e temperatura. Abbiamo notato che il primo giorno dopo la chiusura dell'autoclave la pressione era calata di 3 bar, pertanto abbiamo riinnalzato la pressione a 80 bar. Non si sono più avuti riabbassamenti di pressione. Prima di questo tentativo ne avevamo fatti altri in cui l'autoclave è stata tenuta per tempi minori, dai tre giorni fino ad una settimana, ed in assenza di agitazione (quindi senza collocare l'ancorina nell'autoclave e senza porla sopra l'agitatore magnetico).

Il caricamento del clatrato nella cella doveva essere effettuato il più velocemente possibile, dato che il clatrato a T ambiente in assenza di pressione di metano non è stabile (vedi diagramma di stato, fig. 1.1). Abbiamo perciò raffreddato il più possibile attraverso l'uso del bagno criogenico, cioè ad una temperatura di 263 K. Quindi subito dopo aver fatto uscire il metano dall'autoclave abbiamo aperto il coperchio, abbiamo sfilato il contenitore di teflon e lo abbiamo messo a bagno nell'azoto liquido. All'apparenza il contenuto era simile al ghiaccio, ma più granuloso, e se lasciato all'aria sfrigorava fortemente, pareva friggere. Inoltre se un pezzetto veniva immerso in alcol o altro liquido, grandi quantità di bollicine uscivano dalla superficie come se fosse effervescente.

## 1.2 La Cella a Incudine di Diamante

La cella usata per la caratterizzazione è detta ad incudine di diamante o DAC (Diamond Anvil Cell, fig. 1.3), ed è in grado di generare pressioni in modo statico e continuo fino a valori superiori ai 100 GPa su campioni di volume dell'ordine di  $10^{-3} - 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>. Il principio alla base del funzionamento è il seguente: il campione viene deposto in un foro praticato in una lastrina interna alla cella, il *gasket*, e viene schiacciato tra le facce piccole di due diamanti tagliati con la forma del brillante. La pressione viene esercitata sul campione spingendo i due diamanti l'uno contro l'altro (figura 1.4). Dal momento che la pressione è esercitata in modo indiretto attraverso i diamanti il valore della pressione dipenderà strettamente dal rapporto tra le superfici della faccia più grande e di quella più piccola dei diamanti stessi, oltreché dalle dimensioni del campione e dal materiale di cui è composto il *gasket*. Come materiale ad alta resistenza che agisca da incudine si preferisce usare il diamante in quanto è il materiale più duro e garantisce una trasparenza ottica in ampie regioni dello spettro (UV-FIR), oltre a buone conducibilità termiche ed elettriche per studi in funzione della temperatura o di suscettività magnetiche. In condizioni diverse, quali esperimenti di sintesi o misure diffrattometriche, può essere altrettanto corretto usare come incudini acciaio inossidabile, carburi di tungsteno o boro, zaffiri o zirconi cubici. I diamanti



Figura 1.3: La cella ad incudine di diamante

usati nella cella devono avere un basso livello di birifrangenza ed una bassa fotoluminescenza, fattori che dipendono dal livello di impurezze presenti nel reticolo del diamante. I tipi usati più comunemente sono l' Ia ed il IIa. I secondi sono i diamanti più costosi e puri, adatti in particolar modo per l' IR in quanto caratterizzati da un basso assorbimento infrarosso. Un esempio di spettro IR di un diamante di tipo IIa è riportato in figura 1.5.

La faccia più piccola del diamante usato come incudine ha diametro che varia da 50 a 600  $\mu\text{m}$  (questo in base alla pressione da esercitare nell' esperimento), mentre la faccia superiore arriva ad avere un diametro anche di 4 mm. Come già detto è al rapporto tra le dimensioni delle facce superiori ed inferiore del diamante che si deve la magnificazione della pressione (esercitata dall' esterno) all' interno della cella: applicando una pressione sulla faccia grande si ottiene una pressione assai più elevata esercitata dalla faccia piccola sul campione, in ragione inversamente proporzionale al rapporto tra la superficie minore e quella maggiore.

La DAC viene chiusa spingendo i due diamanti l' uno verso l' altro. Il sistema da noi usato per applicare la forza consiste in una membrana metallica che viene gonfiata da un gas a bassa pressione. La membrana è inserita tra la semicella superiore e un cilindro di acciaio dotato di filettatura (detto cappello) che conterrà le due semicelle. Il gas usato per il gonfiaggio della membrana è He, che permette dunque di eseguire esperimenti a  $T > 4 \text{ K}$ . La membrana è collegata ad una bombola di elio tramite un capillare, e l'

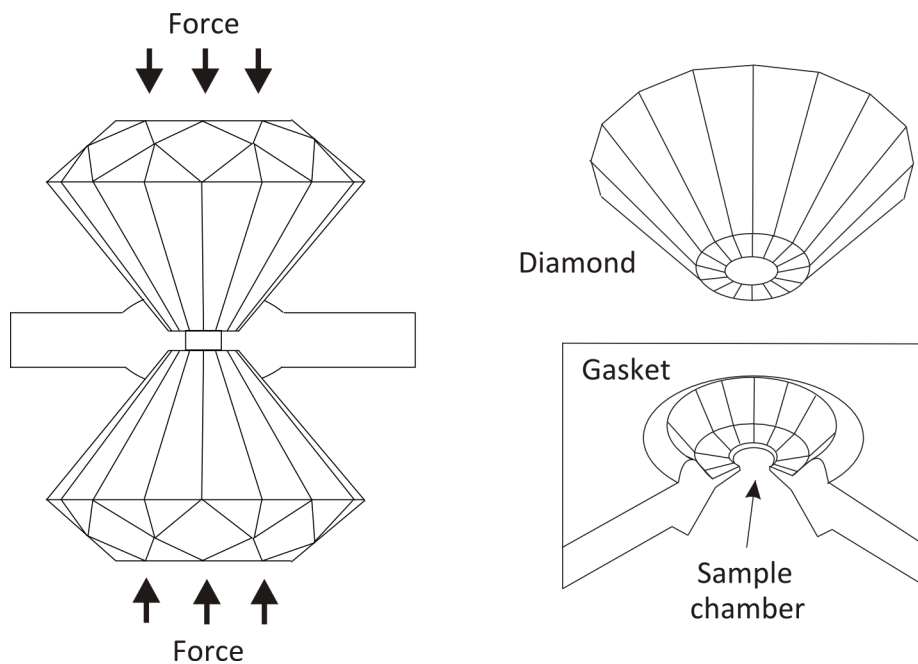


Figura 1.4: Rappresentazione schematica del principio di funzionamento delle celle ad incudine di diamante e della camera contenente il campione

accesso del gas nella membrana è regolato da una microvalvola. Quando il campione è tra i diamanti, basta gonfiare la membrana col gas perchè questa spinga la semicella superiore della DAC su quella inferiore, generando pressione all' interno della cella e assicurandone la chiusura. La pressione generata esternamente può essere visualizzata con l' ausilio di misuratori di pressione, quella effettivamente presente all' interno della necessita invece di essere misurata in maniera indiretta una volta completata la procedura di caricamento. Il metodo della membrana è particolarmente interessante in quanto permette una variazione fine e remota della pressione all' interno della cella, fatto questo fondamentale allorchè la DAC non sia direttamente accessibile, come avviene durante le procedure di caricamento delle sostanze e di misura, in genere effettuate sotto vuoto.

La cella ( Fig. 1.6 ) è dunque costituita da due semicelle circolari delle quali la superiore ha quattro spine e l' inferiore ha quattro guide corrispondenti che permettono il movimento della cella lungo un solo grado di libertà,

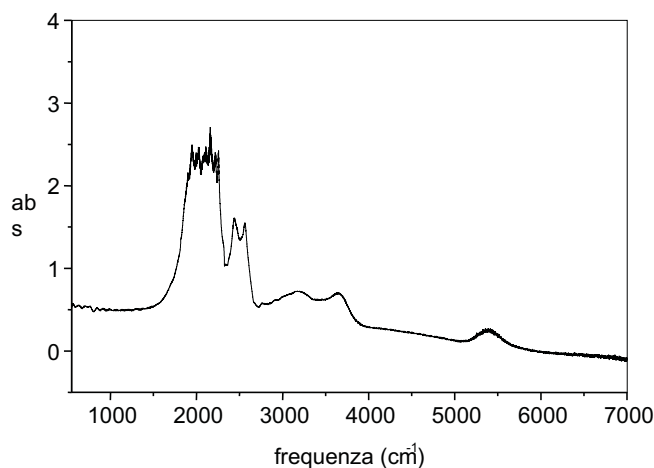


Figura 1.5: Spettro IR di un diamante di tipo IIa

garantendo la perfetta trasmissione della forza verticale esercitata. I due diamanti sono montati sulle due semicelle. La procedura di allineamento dei diamanti è resa possibile dalla presenza di quattro viti micrometriche posizionate sulla piattaforma di acciaio. Ciascuna piattaforma è adagiata su una semisfera di carburo di tungsteno, posizionata in un' apposita guida scavata nel corpo della semicella: queste due semisfere garantiscono l' accesso ottico al campione grazie alla presenza di un foro conico. L' angolo di accettazione della cella è inferiore ai  $90^\circ$  e in corrispondenza del suo vertice troviamo un piccolo foro, perfettamente localizzato sulla faccia inferiore di ciascun diamante. La membrana dotata del suo capillare, è inserita come già detto tra il cappello dotato di filettatura e la semicella superiore. Un diodo a Si è fissato in un canale scavato nella piattaforma della semicella inferiore, vicino al diamante, così da permettere una misura accurata della temperatura all' interno della cella. Infine due viti, fissate sulla piattaforma inferiore, fanno da supporto per il corretto posizionamento del gasket tra i due diamanti.

Il gasket è una piccola lamina di metallo di dimensioni 12x5 mm e spessore circa  $200 \mu\text{m}$  inerte rispetto al campione usato nell' esperimento ( in genere acciaio ). Prima di venire utilizzato, il gasket viene sagomato nella procedura detta di *indenting*, durante la quale viene schiacciato tra i due diamanti al fine di ottenere un' area dello spessore desiderato in corrispondenza delle

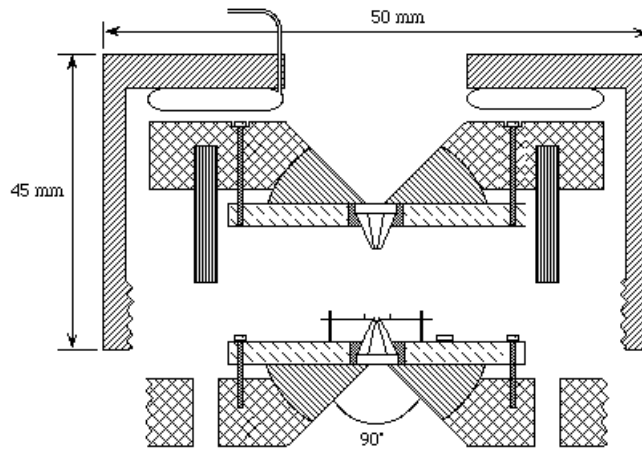


Figura 1.6: Schematizzazione della cella ad incudine di diamante

facce piccole, e quindi forato tramite *elettroerosione*.

Lo spessore del gasket dopo l' indenting varierà tra i 50 e gli 80  $\mu\text{m}$  ed il foro sarà largo dai 50 ai 300  $\mu\text{m}$ , in base alla pressione finale desiderata. Il campione dopo la procedura di caricamento si raccoglierà di fatto all' interno di questo foro, schiacciato tra le due facce piccole dei diamanti. Preliminare a tutta questa procedura è la fase di allineamento dei diamanti stessi, atta a rendere perfettamente parallele le facce delle due incudini, di modo che la pressione generata sia omogenea su tutta la superficie.

### 1.3 Tecniche di Misura della Pressione nella cella

Negli esperimenti coinvolgenti l' uso della DAC è sempre fondamentale conoscere esattamente il valore della pressione sentita effettivamente dal campione. Questo però non può essere dedotto dalla pressione del gas in membrana poichè le due sono correlate da tutta una serie di fattori di difficile razionalizzazione (caratteristiche dei materiali, attriti, geometrie costruttive). E' necessario quindi misurare la pressione all' interno della cella facendo ricorso



a metodi indiretti, il più noto dei quali, usato anche nel nostro esperimento, è il metodo della fluorescenza del rubino.

Il rubino è un ossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) drogato con ioni  $\text{Cr}^{3+}$ , ed ha una struttura cristallina, su modello del corindone, costituita da un reticolo esagonale di atomi di ossigeno in cui gli ioni  $\text{Al}^{3+}$  vanno ad occupare i due terzi delle cavità ottaedriche, e gli ioni  $\text{Cr}^{3+}$  sostituiscono alcuni degli ioni  $\text{Al}^{3+}$ . Se non ci sono distorsioni reticolari di alcun genere, la simmetria di queste cavità ottaedriche è quella del gruppo  $O_h$ . Per quanto riguarda il rubino, i livelli energetici derivanti dalle configurazioni elettroniche nel campo cristallino dei tre elettroni  $d$  degli ioni  $\text{Al}^{3+}$  sono, in ordine crescente di energia, lo stato fondamentale  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{t}_{2g}^3)$ , e gli stati eccitati  ${}^2\text{E}(\text{t}_{2g}^3)$ ,  ${}^2\text{T}_1(\text{t}_{2g}^3)$ ,  ${}^4\text{T}_2(\text{t}_{2g}^2 \text{e}_g)$ ,  ${}^2\text{T}_2(\text{t}_{2g}^3)$ ,  ${}^4\text{T}_1(\text{t}_{2g}^2 \text{e}_g)$ . Dal momento che nella struttura del rubino sono introdotte impurità dovute alla presenza degli ioni  $\text{Cr}^{3+}$ , la simmetria della cavità viene abbassata  $\text{C}_3$  per effetto delle interazioni repulsive tra i vari ioni di cromo(III), che generano distorsione trigonale. Questo effetto, insieme ad altri effetti legati all' interazione spin-orbita, causa un ulteriore splitting dei livelli energetici in seguito al quale in particolare lo stato  ${}^2\text{E}$  viene diviso in due nuovi livelli dando luogo ad un' emissione corrispondente alla transizione elettronica  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{t}_{2g}^3) \leftarrow {}^2\text{E}(\text{t}_{2g}^3)$  che consiste di due righe di lunghezza d' onda 694.25 nm e 692.86 nm a 300 K ed a pressione ambiente [15]. Queste intense righe di fluorescenza subiscono uno spostamento molto forte verso lunghezze d' onda maggiori in funzione della pressione. un tipico spettro di emissione di fluorescenza del rubino è riportato in figura 1.7. in condizioni quasi idrostatiche è l' equazione di Mao e Bell a legare la pressione alla lunghezza d' onda

$$P = \left( \frac{1904}{B} \right) \left\{ \left[ \left( \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) + 1 \right]^B - 1 \right\}$$

dove  $P$  è espressa in GPa,  $B$  è un parametro dimensionale pari a 7.665,  $\lambda_0$  la lunghezza d' onda, espressa in nm, della riga di fluorescenza del rubino a pressione ambiente e ad una temperatura di riferimento e  $\Delta\lambda$  lo spostamento in lunghezza d' onda rispetto alla pressione ambiente.

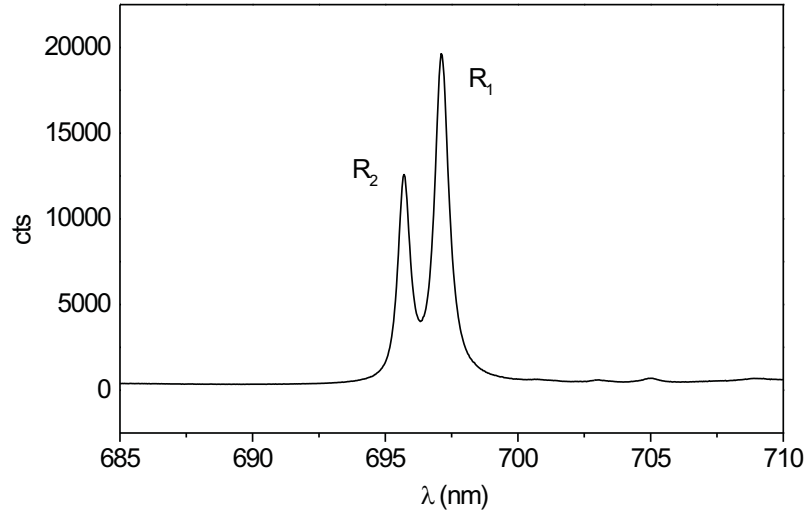


Figura 1.7: Righe di fluorescenza del rubino a 295 K e 7.7 Gpa

$\Delta\lambda$  è anche legato alla temperatura dall' equazione

$$\Delta\lambda = (\lambda - \lambda_0) - \Delta\lambda_T$$

dove  $\Delta\lambda_T$  è un' espansione polinomiale al terzo ordine.

$$\Delta\lambda_T = C_1(T - T_0) + C_2(T - T_0)^2 + C_3(T - T_0)^3$$

Il set di coefficienti che abbiamo usato nel nostro esperimento, riferito alla temperatura  $T_0$  di 296 K sono, per T minori di 296 K  $C_1 = 0.0667 \text{ nm K}^{-1}$ ,  $C_2 = 7.00 \cdot 10^{-5} \text{ nm K}^{-2}$  e  $C_3 = -2.25 \cdot 10^{-7} \text{ nm K}^{-3}$ .

L' errore che si commette nella misura della pressione con questo metodo, circa del 5% fino a 50 GPa, del 10-20 % fino a 250 GPa, è in gran parte dovuto proprio alla forma analitica della relazione che lega la pressione alla variazione della lunghezza d' onda, inevitabilmente approssimata.

La fluorescenza del rubino viene stimolata dall' assorbimento di righe laser nel visibile, per essere rilevata tramite CCD calibrato mediante l' emissione di fluorescenza di una lampada al neon. Per la misura di fluorescenza in generale si irraggia il campione con potenze quanto più possibile basse (generalmente minori di 1 mW), per evitare di indurre effetti fotochimici nella miscela. per la misura della pressione abbiamo utilizzato una radiazione a 532.0 nm di un laser a Nd-Yag.

I sensori usati sono piccoli cristalli di rubino, di dimensioni di circa 5-10 $\mu$ m, che vengono depositi nella cella prima del riempimento della stessa. Dopo il caricamento, la pressione cui è sottoposto il campione sarà la stessa cui sono sottoposti anche i rubini. La maggiore difficoltà nell' uso del rubino consiste nel mantenerlo tra i diamanti durante la deposizione del clatrato. Infatti durante la chiusura il parziale scioglimento del campione potrebbe spostare il rubino dalla superficie del diamante, facendolo fuoriuscire dalla zona campione. Inoltre, per campionare quanto più possibile efficacemente la pressione della cella, sarebbe opportuno deporre più di un rubino nei vari punti della zona campione, questo però causerebbe seri problemi al momento di studiare al Raman l' evoluzione della reazione della miscela. Infatti, data la forte intensità dell' emissione del rubino, una sua difficile discriminazione dal campione può saturare il rivelatore impedendo di analizzare il campione.

## 1.4 Caricamento

Le due parti della cella erano stata messe precedentemente a bagno nell' azoto liquido all' interno di una vaschetta, per evitare che il clatrato si sciogliesse a contatto con il gasket. La vaschetta è dotata di una finestra in plexiglas situata sul bordo, ciò permetteva di vedere all' interno della vaschetta da una prospettiva laterale. Alla vaschetta giungeva un tubicino che soffiava azoto, per mantenere un' atmosfera inerte, non contenente ne acqua ne CO<sub>2</sub>. L' umidità dell' aria avrebbe infatti potuto congelarsi sulle spine e sulle guide della cella impedendone lo scorrimento e di conseguenza la chiusura, mentre l' anidride carbonica solidificandosi sul gasket avrebbe reso difficoltose sia la caratterizzazione del campione, minandone la purezza, nonchè l' individua-

zione di eventuali prodotti di reazione dopo l' irraggiamento. L' anidride carbonica è infatti uno dei prodotti che ci aspettiamo di trovare all' interno della DAC dopo averla irraggiata, quindi era importante non averla presente fin dal caricamento nella cella.

Le due parti della cella erano già state inserite l' una sopra l' altra, la parte superiore con le spine inserite nella parte inferiore, per velocizzarne la chiusura una volta collocato il clatrato. Anche il rubino lo avevamo precedentemente collocato nel gasket. Sempre lasciando la cella all' interno della vaschetta, abbiamo preso con una spatolina il clatrato dal contenitore di teflon e lo abbiamo collocato sul gasket situato sulla parte inferiore: attraverso l' ausilio della finestra in plexiglas era possibile vedere se il clatrato veniva effettivamente posizionato sul gasket. A quel punto abbiamo rapidamente spinto l' una contro l' altra le due parti della cella, chiudendola e immettendo prontamente pressione in membrana.

Dato che a pressioni elevate, a quel punto sicuramente presenti in cella, il clatrato è stabile anche a temperatura ambiente, abbiamo riscaldato la cella per riportarla a temperatura ambiente, liberandola ghiaccio che le si era formato sulla superficie una volta tolta dalla vaschetta dell' azoto, e abbiamo controllato col microscopio se il rubino era ancora all' interno del gasket.

Con il metodo precedentemente descritto sono stati effettuati numerosi tentativi di caricamento della cella fino ad ottenere i risultati sperati. Spesso difatti il clatrato si scioglieva parzialmente prima della chiusura della DAC, con conseguente perdita del metano in esso contenuto: abbiamo quindi progressivamente raffinato i metodi di raffreddamento e velocizzato i movimenti per collocare il clatrato e chiudere la cella, premurandoci di avere sempre l' ambiente più inerte possibile.

## 1.5 Lo Spettrometro FTIR

Per poter effettuare misure FTIR su campioni nella DAC, lo spettrometro è stato modificato per quanto riguarda l' alloggiamento della cella per la misura. Inoltre è stato corredato da un banco ottico, introdotto per permettere una miglior focalizzazione del raggio sul campione, e un microscopio,

aggiunto per permettere di accedere visivamente al campione e misurare la fluorescenza del rubino. Infine è stato accoppiato un criostato allo strumento per rendere possibili studi alle basse temperature. Le varie configurazioni di sorgenti, beam-splitter e rivelatori sono riportate in tabella:

<b>Sorgenti</b>	<b>Int. (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Beam Splitter</b>	<b>Rivelatori</b>	<b>Int. di Rilevazione (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
Hg (FIR)	5-400	Mylar	Bolometro al Si	10-600
Glowbar (MIR)	100-500	Ge/KBr	MCT InSb	500-6000 1850-1900
W (NIR/VIS)	3000-25000	SiCaF <sub>2</sub>	Diodo al Si	9000-32000

*Tabella 1.1: Caratteristiche dello spettrometro FTIR ( modello BRUKER IFS-120HR )*

Lo strumento ha una risoluzione massima di  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , che però non è necessaria alle alte pressioni, poichè le righe sono generalmente molto più larghe. Con le modifiche apportate lo strumento permette di studiare i campioni in una regione spettrale che va dai 10 ai 25000  $\text{cm}^{-1}$ , raggiungendo temperature tra i 10 e i 700 K e coprendo intervalli di pressione sino ai 100 GPa.

L'impiego di un sistema di condensazione del fascio IR è necessario perchè lo spettrometro commerciale possiede un fuoco di circa 10x1 mm. Anche ponendo la DAC precisamente sul fuoco, gran parte dell'energia della radiazione luminosa andrebbe persa a causa delle dimensioni del campione (che agisce da diaframma) e solo la millesima o la decimillesima parte del fascio infrarosso arriverebbe al rivelatore. Inoltre dobbiamo considerare ulteriori perdite dovute alla riflessione dei diamanti, al loro indice di rifrazione ( $n = 2,4$ ) che determina uno spostamento del fascio infrarosso incidente e alle superfici parallele dei due diamanti che danno luogo a frange di interferenza. Infine anche il gasket nel FIR dà parziale diffrazione del fascio. Il banco ottico realizzato permette di focalizzare il fascio incidente direttamente sul foro del

gasket (vedere figura 1.8). La luce che proviene dalla sorgente è indirizzata da due specchi piani dorati su uno specchio ellittico che ha due fuochi, in uno dei quali c'è il fuoco dello strumento e nell'altro il campione nella DAC. Il fascio attraversa la cella e viene riflesso da un secondo specchio ellittico su altri due specchi piani dorati del tutto uguali ai precedenti che lo indirizzano al rivelatore compiendo in pratica il percorso inverso che all'andata

Con questo arrangiamento si ottiene una demagnificazione del fascio di un fattore 4-5, pari al rapporto tra i due cammini ottici. Una parte del segnale continua però a perdersi, sia per l'imperfetta forma ellittica degli specchi sia per la dimensione comunque molto piccola del gasket (ricordiamo, tra i 50 e i 300  $\mu\text{m}$ ).

L'altra particolarità dello spettrometro FTIR usato nel corso dei nostri studi è la presenza di un microscopio integrato nella zona campione. Questo microscopio, unitamente ad un sistema di due periscopi, garantisce l'accesso ottico al campione permettendo la misura della pressione col metodo della fluorescenza del rubino, l'osservazione diretta del campione ed anche l'allineamento del banco ottico e della cella rispetto al fascio IR.

I due periscopi presentano specchi orientati a  $45^\circ$  rispetto al fascio infrarosso: la radiazione laser (verde) viene trasmessa attraverso uno specchio dicroico fino al periscopio e da questo giunge al campione passando per il sistema di specchi del banco ottico. La fluorescenza del rubino viene raccolta lungo lo stesso cammino ottico: cadendo nel rosso, essa viene riflessa dallo specchio dicroico e focalizzata su una fibra ottica accoppiata ad un monocromatore a singolo reticolo dotato di rivelatore CCD con risoluzione  $10^{-3}$  nm. Il rivelatore CCD è a sua volta collegato ad un PC che misura la lunghezza d'onda della fluorescenza del rubino e, attraverso le formule precedentemente presentate, calcola la pressione all'interno della cella.

## 1.6 Lo Spettrometro Raman

La radiazione laser, proveniente da una sorgente a ioni Ar o Kr (selezionabile tra i 350 e i 752 nm), passa attraverso un *espansore di fascio* (A) e un *filtro olografico* (B) (che garantiscono una maggiore pulizia del fascio) e per mezzo

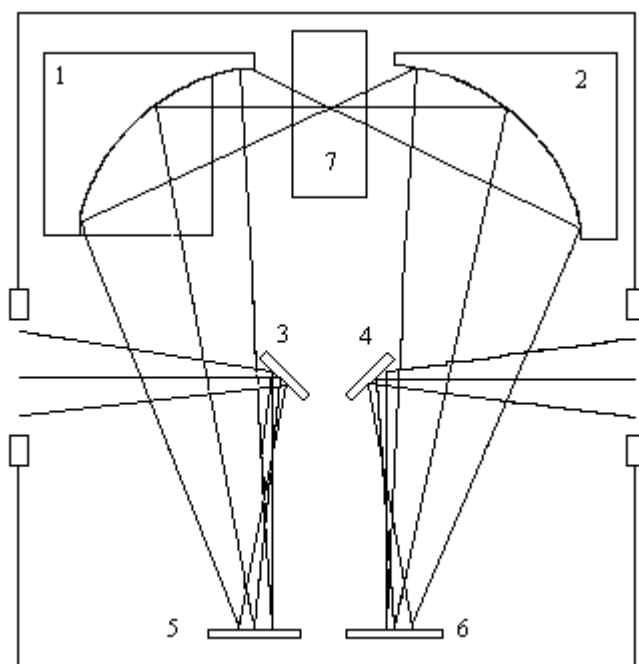


Figura 1.8: rappresentazione schematica del banco ottico (visto dall'alto); il fascio, proveniente dalla sorgente, arriva su due specchi piani (4,6) e da qui sui due ellittici (2,1), attraversando il campione (7), poi di nuovo sui due specchi piani (5,3) per uscire infine da sinistra, verso il rivelatore

di una serie di specchi (necessari per il fatto che i laser si trovano su un tavolo di lavoro differente da quello sul quale è condotta l'esperienza) arriva al *beam splitter* (C) e poi ad un obiettivo da microscopio (D), che focalizza il fascio laser sul campione (E) e raccoglierà la radiazione diffusa (Fig. 1.9).

La configurazione che abbiamo usato per il nostro esperimento è quella del *back scattering* normale, per cui la radiazione diffusa dal campione viene raccolta lungo la stessa direzione del raggio incidente, percorrendo la stessa strada del raggio laser fino al *beam splitter*, dal quale è dunque trasmessa e, attraverso una serie di *filtri spaziali* (F), che permettono di aumentare la qualità del fascio, raggiunge il monocromatore (G) (il cui reticolo, nella nostra esperienza, presentava 900 righe/mm, dimensione sufficiente a permetterci di apprezzare la finestra spettrale d'interesse), attraversato il quale arriva al rivelatore CCD. La configurazione del monocromatore che abbiamo utilizzato

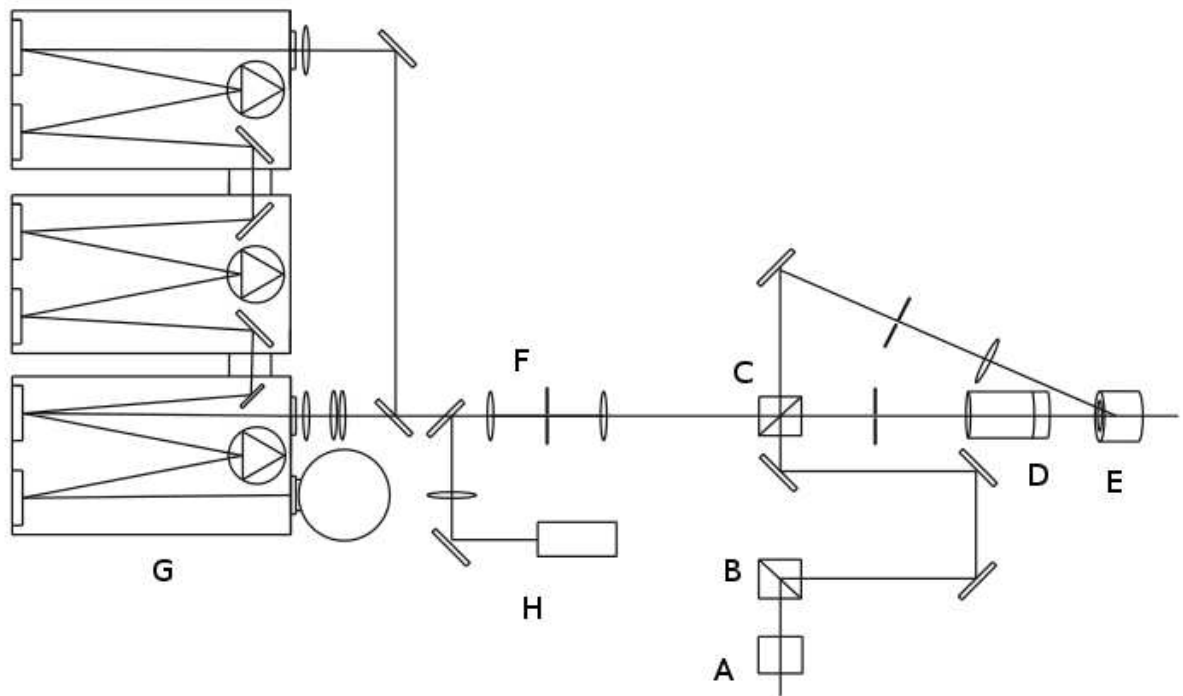


Figura 1.9: Schema dello spettrometro RAMAN usato nell' esperimento, le lettere indicano le varie parti descritte.

è quella *a singolo stadio*. Il campione può essere visualizzato, ad esempio per selezionare la zona su cui effettuare l' analisi Raman, illuminando posteriormente la DAC con una lampada bianca. L' immagine della zona campione è restituita all' operatore mediante l' uso di una videocamera che si inserisce sul medesimo cammino ottico del raggio diffuso.

Per l' esperimento Raman abbiamo utilizzato la riga rossa a 647.1 nm emessa da un laser a ioni  $Kr^+$  con potenze variabili tra 2 e 45 mW. L' irraggiamento UV del campione è stato realizzato utilizzando l' emissione multiriga centrata nel vicino UV a circa 350 nm con potenza tra i 430 e i 572 mW.



# Capitolo 2

## Il Clatrato di Metano

### 2.1 Struttura

Il clatrato di metano possiede tre strutture a temperatura ambiente (298 K) e la transizione da l' una all' altra dipende dalla pressione (vedi 1.1). Fino a 0.9 GPa la struttura è denominata Metane Hydrate I (MH-I), chiamata anche Cubic Structure I (CS-I) poichè è una strutture cubica comune a molti clatrati: ha un gruppo spaziale  $Pm\bar{3}n$  ed ha due tipi di gabbie( Fig. 2.1 ), una  $5^{12}$  ed una  $5^{12}6^2$  (la base della potenza indica il numero dei lati, mentre l' esponente indica il numero di facce con quel numero di lati). In ogni vertice delle gabbie vi è un atomo di ossigeno con i legami O-H della molecola d' acqua diretti lungo i lati. Ogni cella contiene quindi due gabbie piccole composte di pentagoni di molecole d' acqua legate da legami idrogeno e sei gabbie grandi composte di esagoni e pentagoni. Queste celle sono formate da 46 molecole d' acqua ed essendoci una molecole di metano per ogni gabbia, la CS-I ha un rapporto acqua:molecola ospite di 46/8 o 5.75/1 [16] [17].

A 0.9 Gpa l' MH-I con struttura cubica CS-I si trasforma in ghiaccio VI e un nuovo clatrato idrato. La presenza di ghiaccio VI indica che il nuovo idrato è più ricco in metano del precedente e il rapporto è stimato in 3.5/1. Questa struttura viene denominata MH-II o S-H, e consiste di due differenti tipi di gabbie piccole e una gabbia più larga. In ogni cella abbiamo tre gabbie piccole  $5^{12}$  due gabbie piccole  $4^35^66^3$  ed una gabbia grande  $5^{12}6^8$  [17].

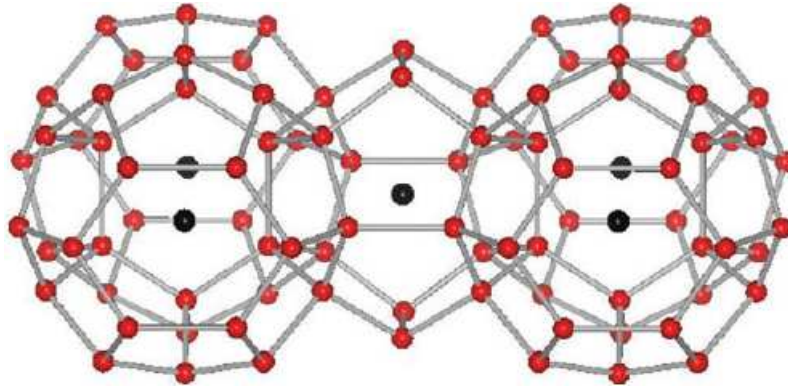


Figura 2.1: Struttura della CS-I. I punti rossi rappresentano gli atomi di ossigeno delle molecole d'acqua ospitanti, mentre i punti neri rappresentano i centri delle molecole ospiti.

Il gruppo spaziale è  $P6/mmm$ . Il modello più plausibile consiste nel piazzare una singola molecola di metano in ogni gabbia piccola e cinque molecole in quella più grande. Questo dà un rapporto acqua/metano di 3.4/1, che è consistente con la quantità osservata di ghiaccio prodotto quando MH-II si forma (Fig. 2.2). Comunque, l'esatto numero di molecole di metano che occupano la gabbia più grande non è stato determinato con precisione[16][18].

Campioni velocemente compressi si decompongono in metano e ghiaccio VII a circa 2.4 GPa, mentre campioni compressi lentamente si trasformano in MH-III nel corso di 24 ore a 1.9 GPa. Ciò suggerirebbe che la transizione da MH-II a MH-III è cineticamente sfavorita e che ghiaccio VII e metano sono metastabili rispetto a ghiaccio VII e MH-III. MH-III è risultato stabile fino ad una pressione di 12 GPa. Una compressione a 120 K mostra che il clatrato di metano diventa amorfo intorno ai 2 GPa ma diventa MH-III riscaldandolo fino a temperatura ambiente. La struttura non può essere vista come una struttura a gabbia, ma le molecole d'acqua attraverso i legami idrogeno formano canali e le molecole di metano sono posizionate all'interno di questi canali. Il gruppo spaziale di questa struttura è  $Imcm$  e la topologia della rete di legami idrogeno è molto simile a quella del ghiaccio  $Ih$  la struttura del ghiaccio a pressione ambiente e si differenzia da essa solo nella direzione di un legame idrogeno: perciò questa struttura è denominata *filled ice structure*

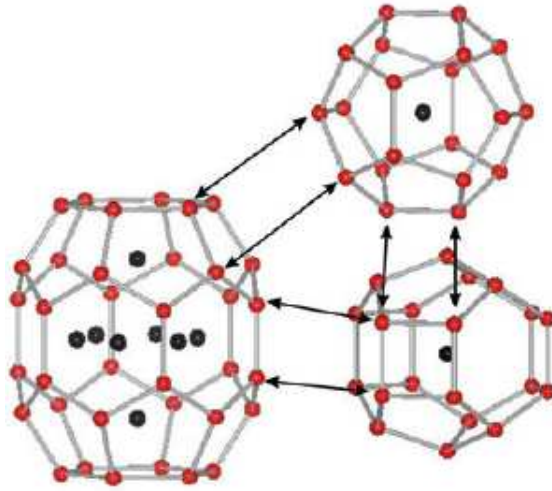


Figura 2.2: Componenti della struttura esagonale S-H. I punti rossi e neri rappresentano rispettivamente gli atomi di ossigeno e di carbonio. Gli atomi di idrogeno sono omessi. I sei siti nella gabbia più grande che stanno sul piano sono solo metà occupati

(FIS) (Fig. 2.3). Clatrati di questo tipo erano già conosciuti (con idrogeno o elio come molecola ospite), ma la sua scoperta nel sistema metano-acqua è stata la prima a rivelare la possibilità di transizioni tra clatrati con struttura a gabbia e clatrati con struttura *filled ice*[16][19].

A pressioni maggiori il clatrato di metano rimane stabile ma pare si abbia un' ulteriore transizione di fase verso i 40 GPa verso un' ulteriore struttura denominata post-FIS ancora non chiaramente analizzata, ma che risulta stabile fino agli 86 GPa ed a temperature di oltre 1000 K. Questa nuova struttura potrebbe essere dovuta alla simmetrizzazione del legame a idrogeno. Teoricamente è stato previsto che la simmetrizzazione dovrebbe avvenire, ma non è chiaro a quale pressione, pertanto la transizione e la simmetrizzazione potrebbero anche avvenire indipendentemente l' una dall' altra[20]. Fino agli 86 GPa comunque non è stata osservata la decomposizione del clatrato in metano e ghiaccio, quindi è possibile che il clatrato risulti stabile fino a pressioni ancora più alte.

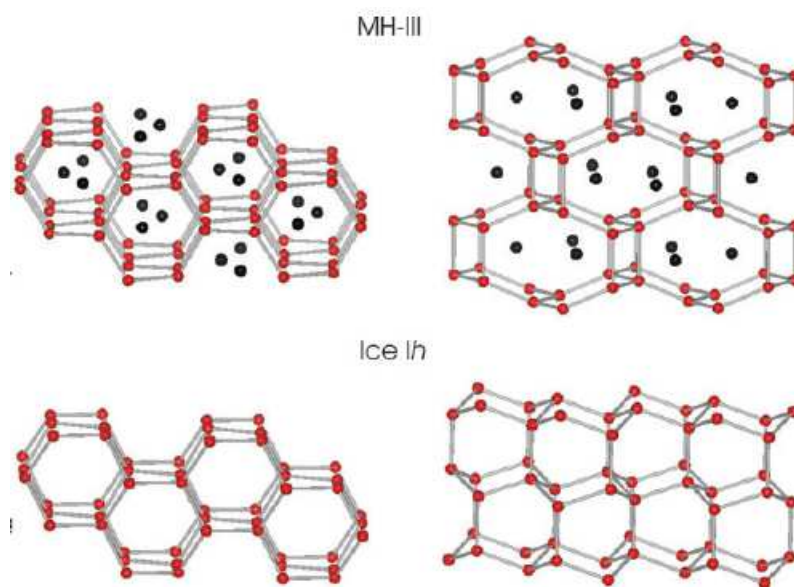


Figura 2.3: Le strutture di MH-III e del ghiaccio *Ih*. Le viste a sinistra e a destra sono rispettivamente parallela e perpendicolare ai canali esagonali. I punti rossi e neri rappresentano rispettivamente gli atomi di ossigeno e di carbonio. Gli atomi di idrogeno sono omessi. Sono visibili gli assi cristallografici.

## 2.2 Proprietà spettroscopiche

Una volta identificate le strutture, i picchi caratteristici dello spettro Raman del clatrato di metano sono stati usati per individuare le tre fasi del clatrato e per determinare l'occupazione delle gabbie. La tecnica Raman presenta un vantaggio rispetto all'IR: dei quattro modi vibrazionali interni della molecola di metano ( $A_1 + E + 2F_2$ ) solo i due modi triplamente degeneri F sono attivi all'infrarosso, mentre tutti hanno attività Raman[21]. Come riportato in molti articoli di letteratura [22][23][16], la zona dello spettro da maggiormente osservata è quella degli stretching C-H, in particolare il modo vibrazionale simmetrico  $\nu_1$ .

Nella fase MH-I il modo  $\nu_1$  del metano viene splittato in due bande con frequenza 2904 e 2915  $\text{cm}^{-1}$ , dato che il metano si trova in due tipi di celle diverse, quindi con due intorni chimici differenti. Il rapporto delle intensità 3:1 riflette il rapporto tra il numero di gabbie grandi e piccole in ogni cella, dato che le prime sono esattamente il triplo delle seconde[16].

Nella fase MH-II abbiamo un picco a 2914  $\text{cm}^{-1}$  e un picco a 2930  $\text{cm}^{-1}$  che appare ad una pressione di 1.20-1.36 GPa. Il rapporto delle intensità dei due picchi è di 2:1. Alcuni ricercatori[22] deconvolvono il primo picco in altri due di uguale intensità, mentre altri[16] ritengono invece che il primo sia un singolo picco che evolve attraverso tutto il campo di stabilità della fase MH-II a cui a 1.32 GPa si aggiunge un secondo picco. Questa sembra la più corretta delle interpretazioni dato che il primo non appare modificato in intensità dopo l'apparizione del secondo. Al riguardo vi sono varie interpretazioni. Shimizu ritiene che ciò sia dovuto ad una modificazione nell'occupazione delle gabbie. La banda a 2914  $\text{cm}^{-1}$  è stata assegnata al metano nelle gabbie più piccole, e la nuova banda a 2930  $\text{cm}^{-1}$  al metano nelle gabbie grandi. Ciò implicherebbe che le gabbie maggiori non sono pienamente occupate fino alla pressione di 1.36 GPa e che l'apparizione del nuovo picco segnalerebbe un aumento dell'occupazione delle gabbie grandi[23]. Il problema è che la presenza di un solo picco prima degli 1.20 Gpa indicherebbe che il metano ha soltanto un intorno chimico, e che quindi soltanto le gabbie piccole, o soltanto le grandi, contengono metano, con un rapporto acqua/metano di 7:1. Ciò

contrasta con il rapporto metano acqua presente nella MH-II: difatti in tutti gli studi di diffrazione a raggi X o diffrazione di neutroni [16][18], il rapporto acqua/metano appare essere di 3.5:1, più ricco in metano che nella fase MH-II, fatto confermato anche dalla formazione (vedi sezione precedente) di ghiaccio VII durante la transizione di fase.

La struttura MH-III oltre 1.9 GPa presenta un singolo picco a  $2933\text{ cm}^{-1}$ , come ci si aspetta per questa struttura[16] in cui il metano si trova ad avere un solo tipo di intorno chimico. La larghezza a metà picco è più piccola di quella del picco della fase MH-II. Ciò potrebbe essere dovuto alla minore libertà orientazionale della molecola di metano che risulta interagire più fortemente con l'intorno. La sua frequenza raman cresce monotonicamente con la pressione fino a 5.2 GPa con una pendenza di  $10\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Questo valore è vicino alla pendenza osservata nello stesso modo nel metano solido [22].

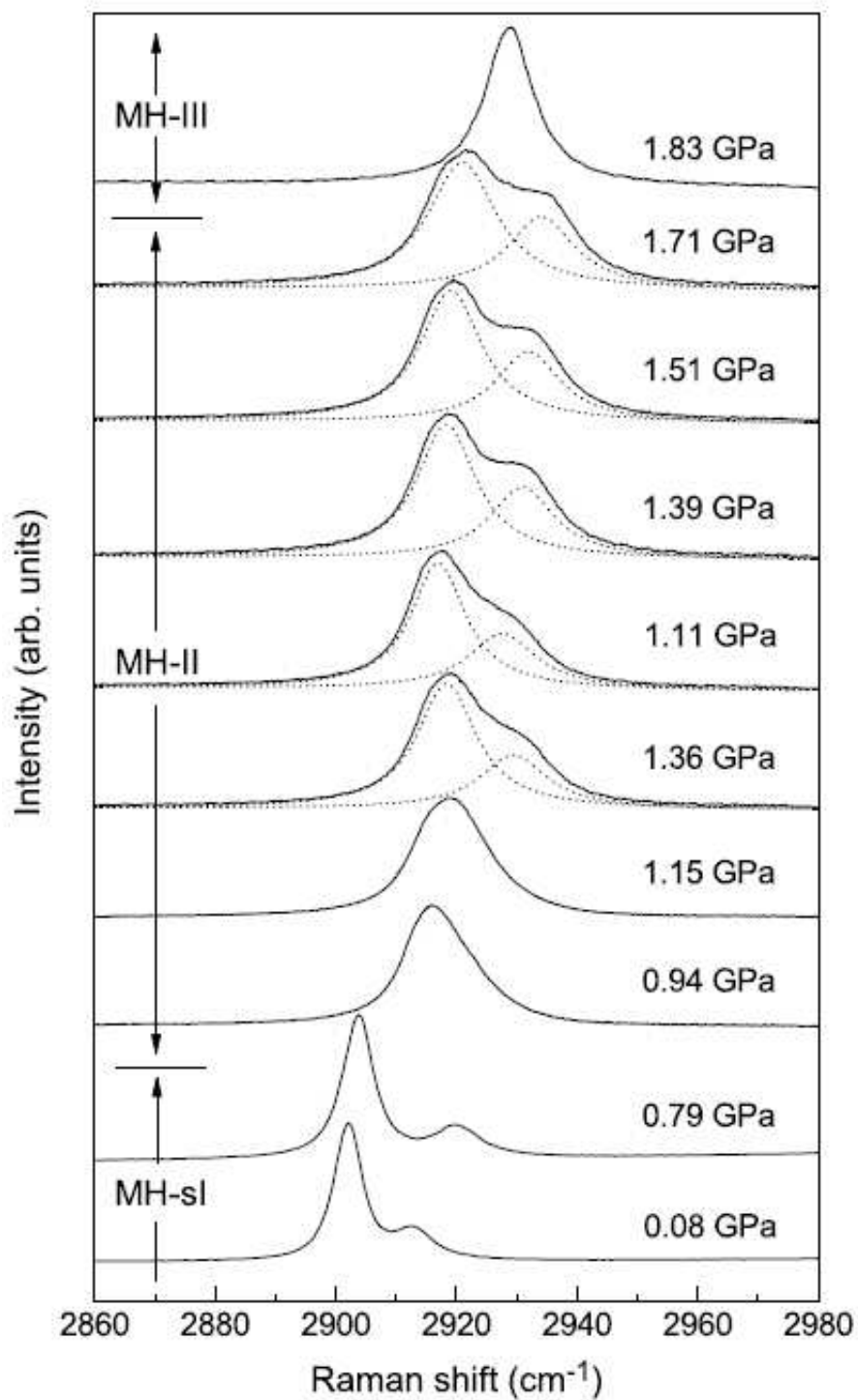


Figura 2.4: Spettri raman dipendenti dalla pressione dello stretching simmetrico C-H del metano, della fase MH-I, MH-II e MH-III [23]

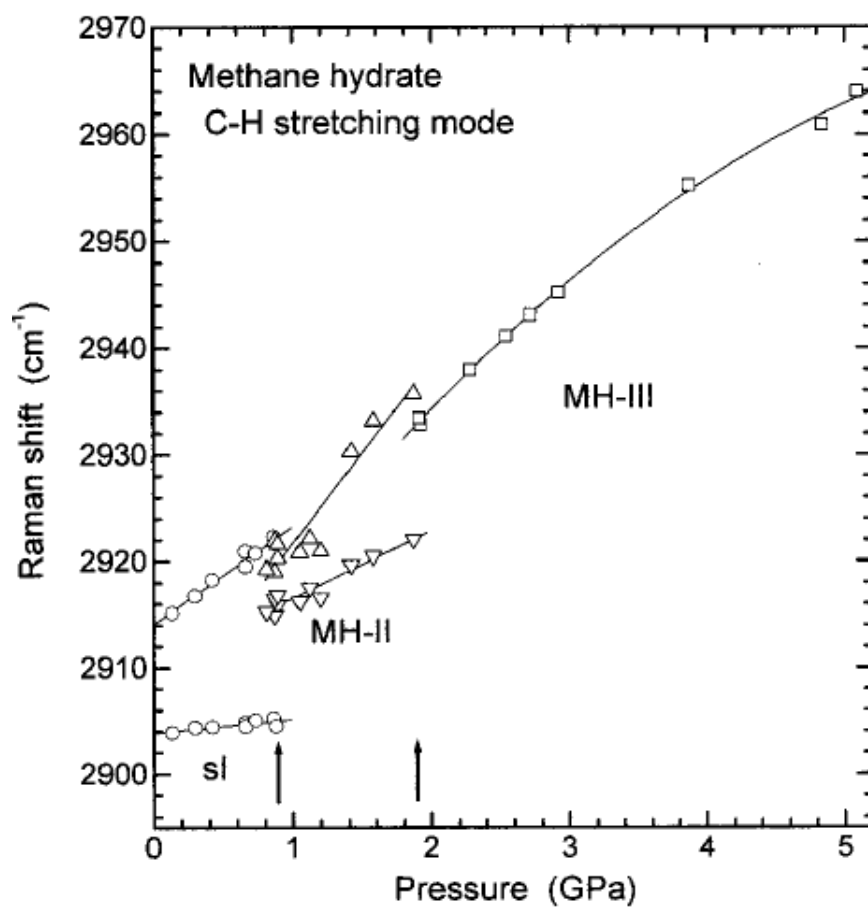


Figura 2.5: Dipendenza dalla pressione delle frequenze raman del modo di stretching simmetrico del metano [22]



# Capitolo 3

## Risultati Sperimentali

### 3.1 Caratterizzazione

Dopo aver trasferito il clatrato nella DAC come descritto nella sezione 1.4 la pressione è stata misurata con il metodo della fluorescenza del rubino. Il campione a 3.7 GPa (vedi Fig. 3.1a) appariva come un solido granuloso non uniforme, con delle zone apparentemente più cristalline. Lo spettro IR del campione (vedi fig. 3.2) mostra la presenza della CO<sub>2</sub>, rivelabile dalla banda fuori scala a 2341 cm<sup>-1</sup> che va fuori scala. L' anidride carbonica deve essere quindi entrata durante la fase di caricamento della DAC. Ciò ci ha impedito di seguire l' avanzamento della reazione fotoindotta dall' aumento della banda della CO<sub>2</sub>, come invece è stato fatto in altri esperimenti [6]. Notiamo anche le bande fuori scala dell' acqua sotto i 1000 cm<sup>-1</sup> (modi connettivi), tra i 1500 e i 1700 cm<sup>-1</sup> (bending O-H) e tra i 2700 e i 3700 cm<sup>-1</sup> (O-H stretching).

Lo scattering Raman è stato effettuato in più zone per avere un miglior campionamento, con questa tecnica si ha infatti una risoluzione spaziale di 3-5 μm (vedi fig. 3.1). Ci siamo concentrati sulla finestra dei C-H stretching, dato che è la zona che in letteratura viene sempre riportata per individuare le varie strutture del clatrato (vedi sezione 2.1). Nel punto *a* non è stata rilevata traccia di metano, mentre nel punto *b* oltre alla presenza della larga banda degli stretching O-H dell' acqua tra 3000 e 3500 cm<sup>-1</sup> osserviamo una unica banda a 2949 cm<sup>-1</sup> come ci aspettiamo per il clatrato a queste

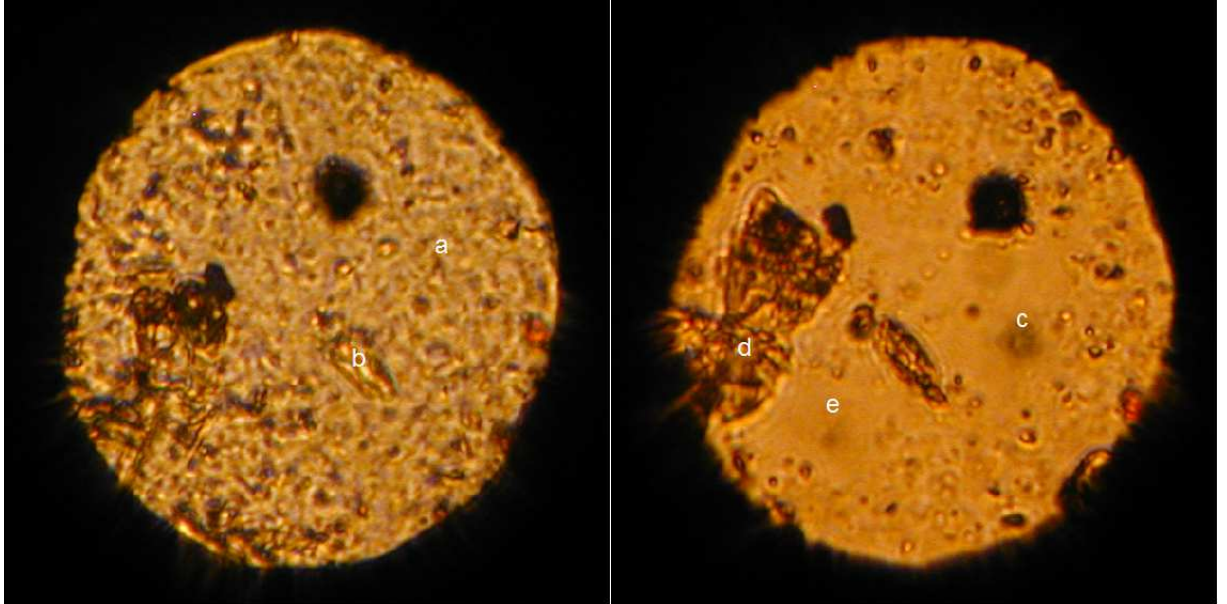
pressioni (vedi fig. 2.5), da cui deduciamo di trovarci nella fase MH-III o *filled ice* (FIS), coerente con il valore della pressione a cui è sottoposto il campione (vedi fig. 3.3e 3.4).

La pressione è stata poi abbassata a 0.1 GPa per fondere e successivamente ricristallizzare il clatrato rialzando la pressione, in modo da migliorare la qualità cristallina. All' apparenza il campione ha perso di granulosità, anche se sono emerse con più chiarezza delle zone scure. Dal campionamento nel punto *c* abbiamo rilevato la presenza del metano con una singola banda, ma a causa della bassa pressione pare sia una banda dovuta al metano libero. A queste pressioni infatti il clatrato non dovrebbe essere stabile ma decomporsi in metano libero e acqua liquida (vedi diagramma di fase 1.1). Questo fatto è supportato dal cambiamento di aspetto del campione che è diventato più uniforme, perdendo apparentemente di solidità (vedi fig. 3.1b).

Abbiamo quindi rialzato la pressione fino a 0.53 GPa. Come si può osservare dagli spettri nella zona di maggior interesse, cioè quella dove cadono gli stretching C-H del metano, abbiamo di nuovo riscontrato le bande già descritte in letteratura in relazione alle varie strutture del clatrato. Difatti abbiamo nello spettro a 0.53 GPa (zona g) due bande piuttosto strette a 2905 e 2918  $\text{cm}^{-1}$  in rapporto di intensità 3:1, come ci si aspetta di trovare in un cristallo di clatrato a questa pressione [22] (vedi fig 2.5). Le due bande sono accompagnate dalla larga banda degli stretching O-H dell' acqua, dai 3000 fino ai 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Dato il profilo di riga e la pressione supponiamo di avere qui il clatrato nella forma MH-I.

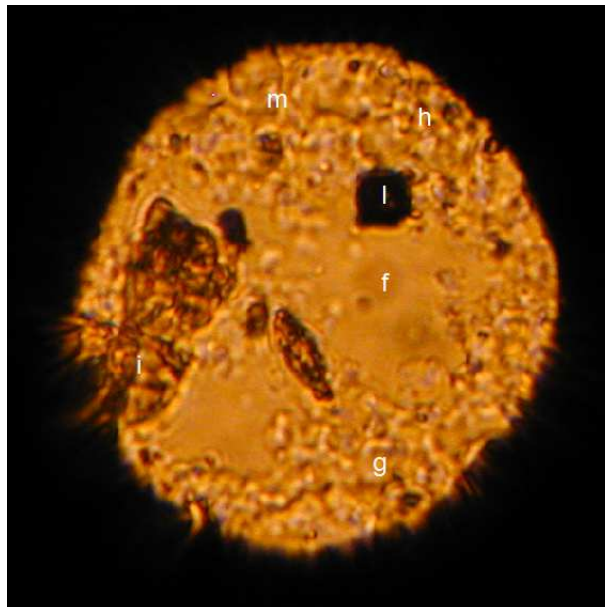
## 3.2 Reattività

Una volta caratterizzato il clatrato abbiamo effettuato 5 irraggiamenti utilizzando l' emissione multiriga centrata nel vicino UV a circa 350 nm con potenza tra i 430 e i 572 mW. La focale della lente usata per i primi due irraggiamenti è stata di 200 mm, mentre per gli altri tre è stata usata una focale di 100 mm, per avere maggiore densità di potenza sul campione. Nelle figure facciamo vedere gli spettri Raman solo di alcuni dei punti analizzati, ma questi sono rappresentativi della maggior parte delle zone campionate.



(a) *Cella a 3.7 GPa*

(b) *Cella a 0.15 GPa*



(c) *Cella a 0.5 GPa*

Figura 3.1: Foto della cella alle diverse pressioni prima dell' irraggiamento. I punti di campionamento sono indicati con le lettere.

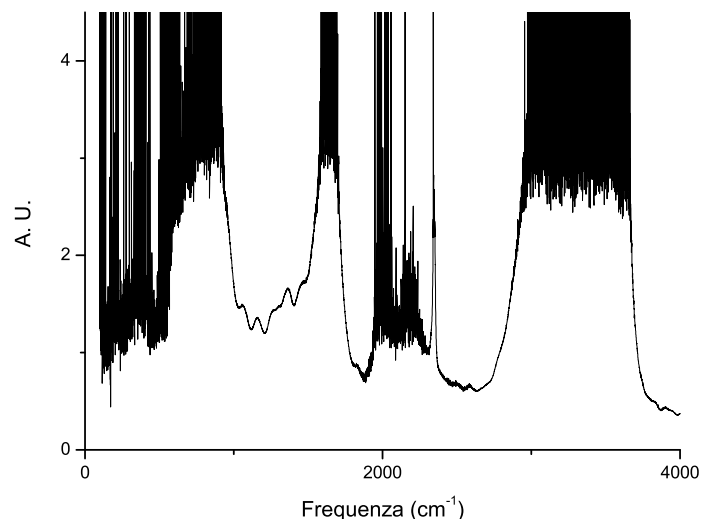


Figura 3.2: Spettro FTIR della cella contenente il clatrato.

Il primo irraggiamento è durato 1h. Il clatrato ha assunto un aspetto meno granuloso (vedi Fig.3.5a). Durante l' irraggiamento la pressione si è alzata a 0.77 GPa. Gli spettri Raman (vedi fig. 3.7 nella zona degli stretching C-H mostrano che il clatrato è passato dall' avere due bande ad una sola a 2919  $\text{cm}^{-1}$ . Difatti se ci confrontiamo con il diagramma di fase 1.1 notiamo che siamo al confine tra la fase MH-I alla fase MH-II. L' irraggiamento quindi ha soltanto provocato una transizione di fase. Per vedere invece i quali bande sono comparse negli spettri IR abbiamo fatto gli spettri differenza (vedi fig.3.6). Notiamo la comparsa di deboli bande a 1030, 1225, 1350, 1380 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Queste bande non si modificheranno con i successivi irraggiamenti.

Il secondo irraggiamento è durato 16 ore. L' aspetto del clatrato non è apparentemente modificato. Nel punto *r* compaiono due bande ai lati della banda del metano a 2886 e a 2942  $\text{cm}^{-1}$  (vedi fig.3.7). Sempre nel punto *r* nello spettro Raman tra 0 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  appaiono tre piccole bande a 797, 881 e 993.5  $\text{cm}^{-1}$  (vedi fig. 3.8) e due bande nel punto *s* a 1025 e 1056  $\text{cm}^{-1}$  (vedi fig. 3.9).

Il terzo irraggiamento è durato 16 ore con una focale da 100 mm per

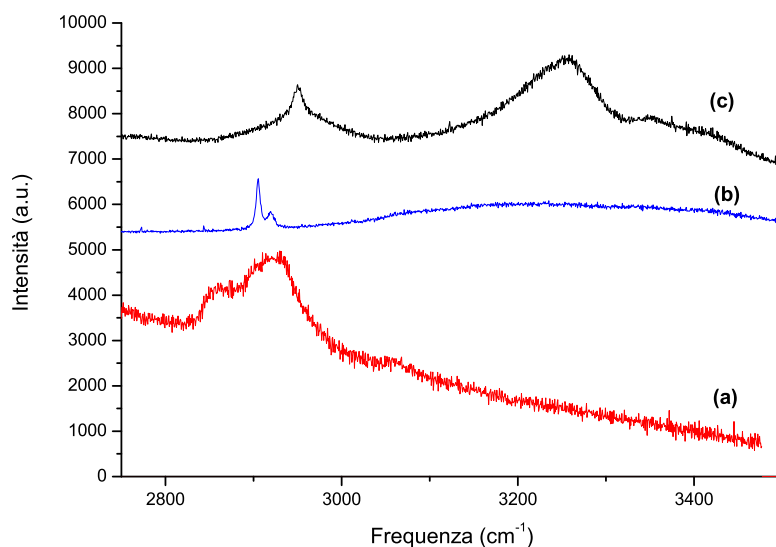


Figura 3.3: Spettro Raman nella zona dei C-H e O-H stretching a 3.7 GPa nella zona b (c) a 0.1 GPa nella zona c (a) ed a 0.53 GPa nella zona g (b). Si notano le bande caratteristiche dello stretching simmetrico del metano libero(a), della struttura MH-I(b) e della struttura MH-III(c).

aumentare la densità di energia del fascio. Il campione mostra un' ampia macchia rossa al centro, ma gli spettri in quei punti non hanno mostrato cambiamenti. Le bande nel punto *s* ci sono ancora, mentre nel punto *r* una elevata fluorescenza ha reso impossibile misurare lo spettro Raman.

Il quarto irraggiamento è durato 18 ore sempre con la focale da 100 mm. Appare un' ulteriore macchia rossa (vedi fig.3.5) ma di nuovo gli spettri in quei punti non hanno mostrato cambiamenti. Nei punti *r*, non si osserva più fluorescenza e nel punto *s* continuano ad esserci le bande precedentemente descritte, mentre anche nel punto *t* e nel punto *z* nella zona dei C-H stretching appaiono due bande ai lati di quella del metano, con frequenze simili: a 2887 e a 2941  $\text{cm}^{-1}$  (vedi fig.3.10) per il punto *t* ed a 2885 ed a 2942  $\text{cm}^{-1}$  per il punto *z*.

Il quinto irraggiamento è durato 67 ore, con la focale da 100 mm. Appare una grossa macchia nera al centro (fig. 3.1) e nel punto *z* appaiono numerosi

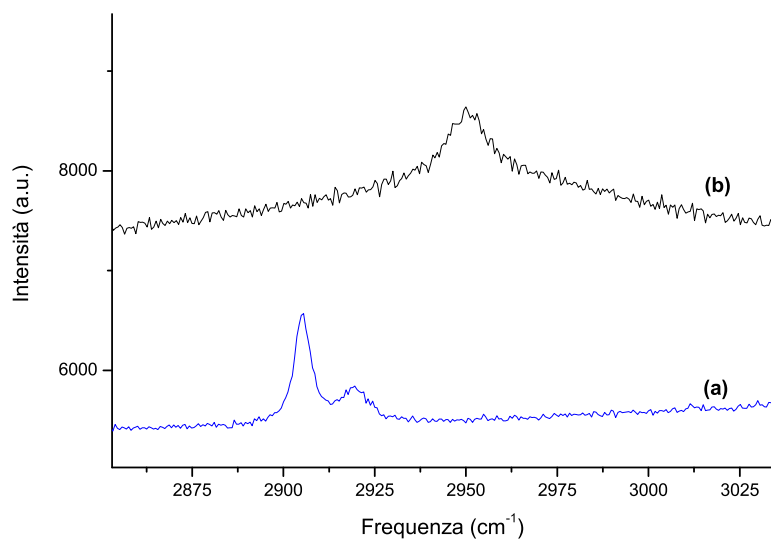
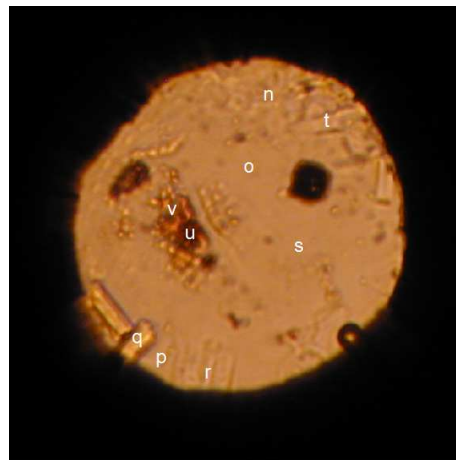


Figura 3.4: Particolare dello spettro Raman nella zona dei C-H stretching. Sono mostrate le bande caratteristiche dello stretching simmetrico della struttura MH-I (a) e MH-III(b)

picchi(Fig. 3.11, 3.12, 3.13). Nella zona tra 0 e  $1200\text{ cm}^{-1}$  appaiono tre bande: due deboli a  $334$  e  $691\text{ cm}^{-1}$  ed una veramente intensa a  $877\text{ cm}^{-1}$ . Nella zona tra i  $1400$  e i  $2200\text{ cm}^{-1}$  appaiono due debolissime bande a  $1742\text{ cm}^{-1}$  ed a  $1381\text{ cm}^{-1}$ . Nella zona tra i  $2700$  e i  $3500\text{ cm}^{-1}$  scompaiono sia la banda larga degli O-H stretching tra i  $3000$  e i  $3500\text{ cm}^{-1}$  e la banda del metano a  $2919\text{ cm}^{-1}$ , indicando la completa trasformazione dei reagenti. Nella tabella 3.1 sono riportate le zone in cui vi sono prodotti di reazione e le frequenze delle bande osservate.



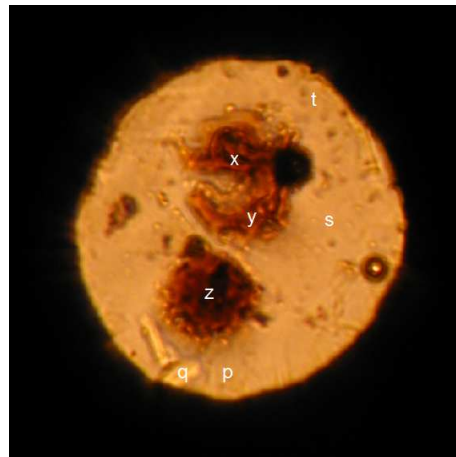
(a) *Cella dopo il primo irraggiamento*



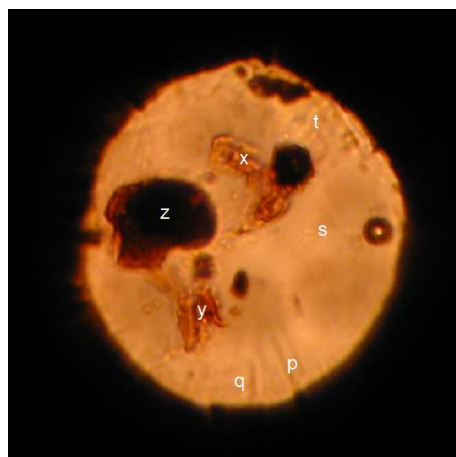
(b) *Cella dopo il secondo irraggiamento*



(c) *Cella dopo il terzo irraggiamento*



(d) *Cella dopo il quarto irraggiamento*



(e) *Cella dopo il quinto irraggiamento*

Figura 3.5: Foto della cella dopo ogni irraggiamento. I punti di campionamento sono indicati con le lettere.

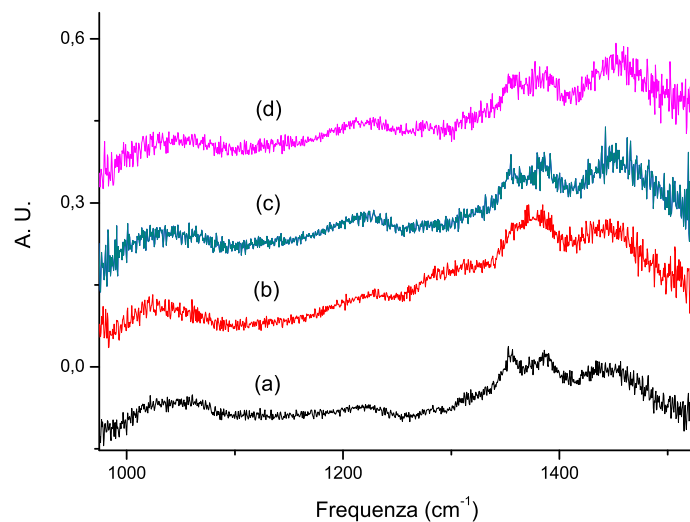


Figura 3.6: Spettri differenza tra lo spettro IR prima degli irraggiamenti e gli spettri IR dopo il primo (a), dopo il secondo (b), dopo il quarto (c) e dopo il quinto irraggiamento (d) nella zona dove compaiono le nuove bande.

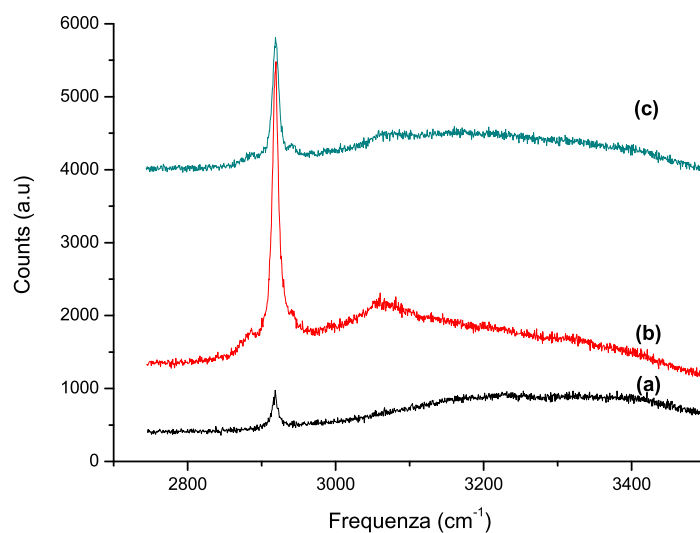


Figura 3.7: Spettro Raman nella finestra da 2700 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  del punto r dopo il primo irraggiamento (a) dopo il secondo (b) e dopo il quarto (c)



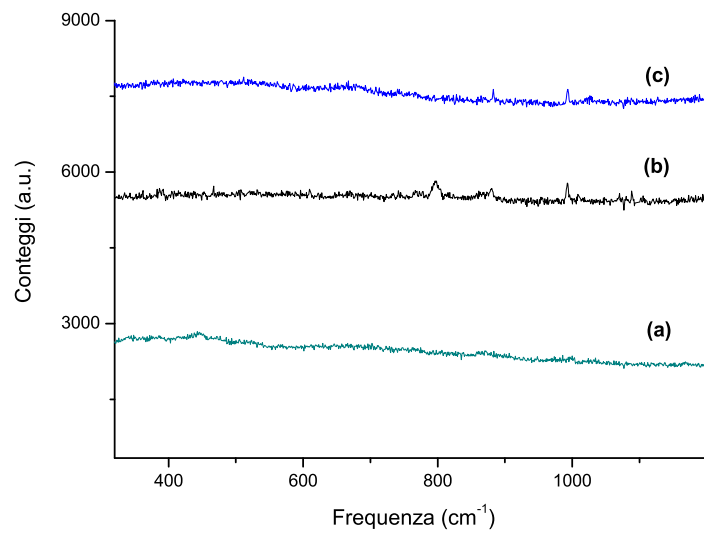


Figura 3.8: Spettro Raman nella finestra da 0 a 1200 cm<sup>-1</sup> del punto n dopo il primo irraggiamento e del punto r dopo il secondo irraggiamento (b) e dopo il terzo (c)

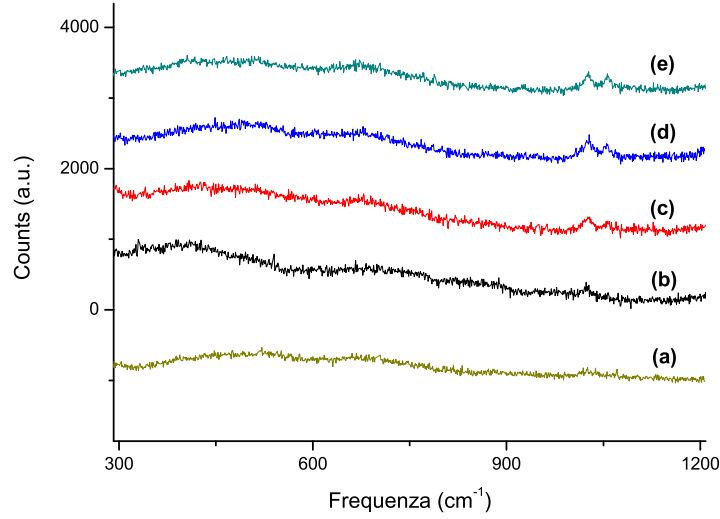


Figura 3.9: Spettro Raman nella finestra da 0 a  $1200 \text{ cm}^{-1}$  del punto f (a), del punto s dopo il secondo irraggiamento (b) dopo il terzo (c) dopo il terzo (d) e dopo il quinto (e)

Irraggiamento	Punto $r$	Punto $s$	Punto $t$	Punto $z$
I	/	/	/	/
II	797, 881, 993, 2886, 2942	1025, 1056	/	/
III	Fluorescenza	1025, 1056	/	/
IV	797, 881, 993, 2886, 2942	1025, 1056	/	2885, 2942
V	/	1025, 1056	2887, 2941	334, 691, <b>877</b> 1381, 1742

Tab 3.1: Schema riassuntivo indicante le bande che compaiono dopo ogni irraggiamento e in quali punti sono state rilevate.

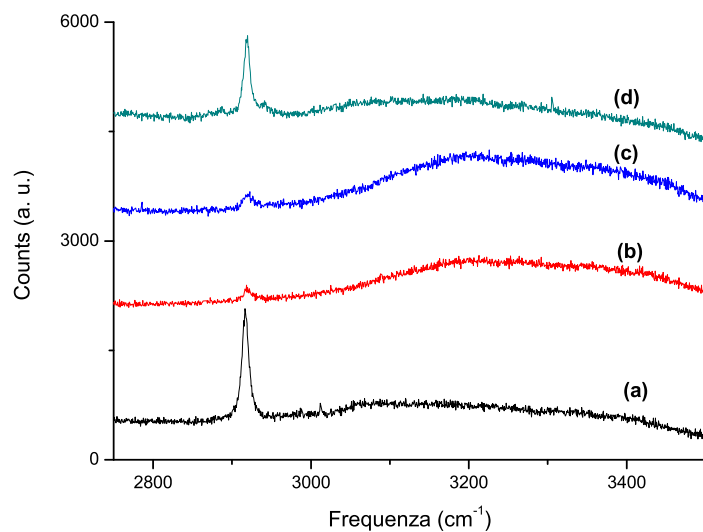


Figura 3.10: Spettri Raman nella finestra da 2700 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  del punto t dopo il primo irraggiamento (a) dopo il terzo (b) dopo il quarto (c) e dopo il quinto (d)

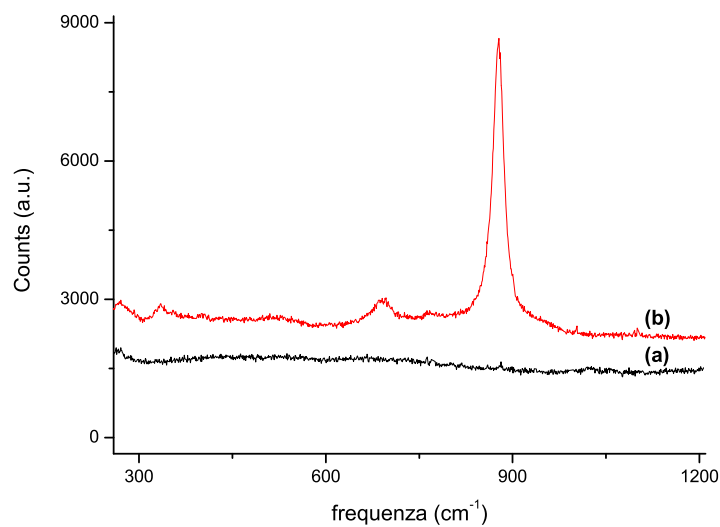


Figura 3.11: Spettri Raman nella finestra da 0 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  del punto z dopo il quarto irraggiamento (a) e dopo il quinto (b)

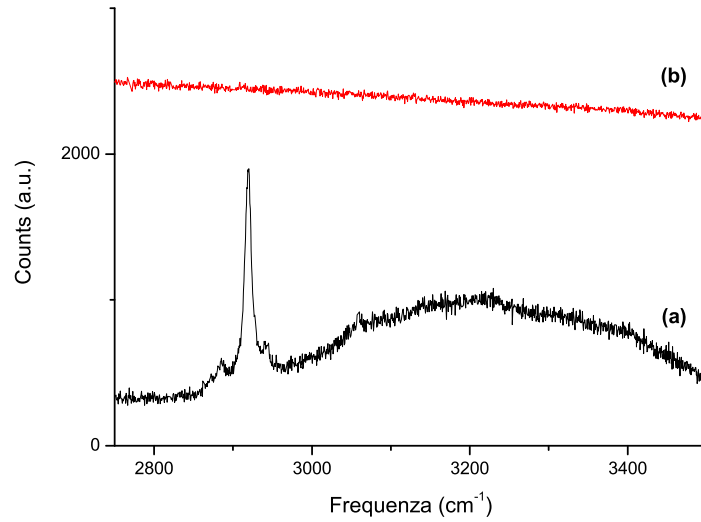


Figura 3.12: Spettri Raman nella finestra da 2700 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  del punto z dopo il quarto irraggiamento (a) e dopo il quinto (b)

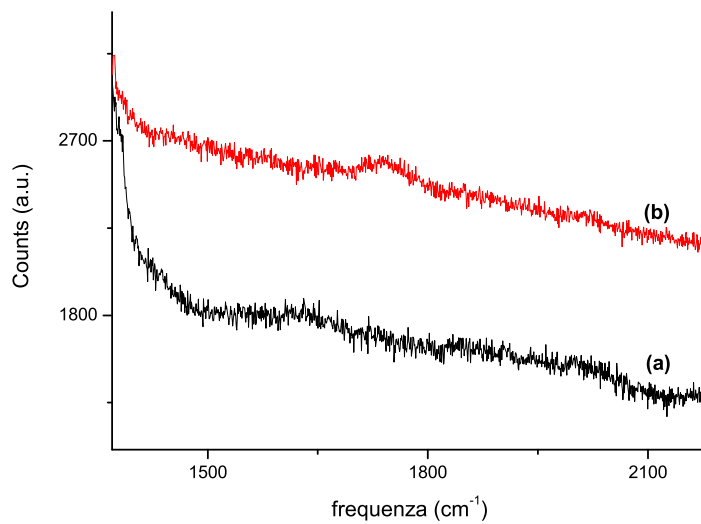


Figura 3.13: Spettro Raman nella finestra da 1400 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  del punto z dopo il quarto irraggiamento (a) e dopo il quinto (b)

# Capitolo 4

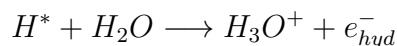
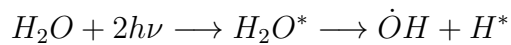
## Discussione

Questo lavoro di tesi è stato finalizzato alla sintesi e allo studio della reattività fotoindotta del clatrato idrato di metano ad alta pressione e a temperatura ambiente. La sintesi del clatrato è stata effettuata mediante in' autoclave dedicata a partire dall' acqua liquida ( $T=275$  K) e da metano gassoso (80 bar). La sintesi è stata confermata dall' analisi degli spettri Raman del campione (fig. 3.3). Il campione è stato caricato nella DAC a 3.7 GPa. in queste condizioni la struttura stabile del clatrato è la MH-III caratterizzata, a differenza della fase MH-I e MH-II, non da una struttura a gabbie ma dalla presenza di canali contenenti le molecole ospiti di metano (fig. 2.3). Lo spettro Raman presenta difatti nella zona dei C-H stretching una singola banda alla frequenza di  $2949\text{ cm}^{-1}$ , come riportato in letteratura [22]. Abbiamo poi abbassato la pressione fino ad osservare la decomposizione della struttura MH-III e la formazione della fase MH-I per pressioni comprese tra 0.1 e 0.53 GPa. Gli spettri Raman misurati a questa pressione nella regione dei C-H stretching mostrano le due bande dello stretching simmetrico C-H in rapporto di intensità 3:1 a  $2905$  e  $2918\text{ cm}^{-1}$ , relative ai due tipi di celle presenti in questa fase, anche qui in accordo a quanto riportato in letteratura [22]. Gli spettri Raman hanno confermato anche l' esistenza della fase MH-II, stabile tra 0.8 e 1.8 GPa e formatasi in seguito all' aumento di pressione successivo al primo irraggiamento (fig. 3.7) [16].

La reattività è stata studiata per pressioni inferiori a 1.0 GPa e a tempe-

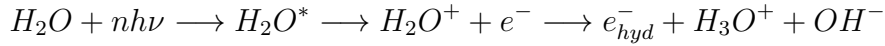
ratura ambiente, in condizioni termodinamiche accessibili alle attuali tecnologie industriali per potenziali applicazioni su grandi volumi. Ne abbiamo quindi studiato la reattività fotoindotta utilizzando l' emissione multiriga centrata a 350 nm di un laser a ioni Ar. L' utilizzo di questa lunghezza d' onda è motivata dalla necessità di accedere agli stati elettronici eccitati dell' acqua mediante processi di assorbimento a due fotoni con lunghezze d' onda che cadono nel vicino UV, dove il diamante è trasparente e dove è possibile sfruttare condizioni di irraggiamento meno drastiche rispetto a quelle richieste da transizioni ad un fotone.

Gli stati elettronici della molecola d'acqua sono tutti di tipo dissociativo [25]. Tutte le transizioni a due fotoni sono permesse anche se a differenza dello spettro ad un fotone la sezione d' urto dell' assorbimento a due fotoni è enormemente più debole [7]. L' eccitazione diretta al primo stato elettronico eccitato avviene per lunghezza d' onda inferiori a 155-175 nm e da luogo ad una dissociazione che procede su una superficie energetica a singolo potenziale producendo un atomo di idrogeno e un radicale ossidrile nel suo stato elettronico fondamentale. La reattività fotoindotta dell' acqua è molto complessa. In base alla lunghezza d' onda di eccitazione possiamo avere prodotti diversi in base allo stato elettronico raggiunto. In particolare sono stati proposti due meccanismi per spiegare i prodotti che si formano a seguito del processo di eccitazione a due fotoni dell' acqua pura [7][26][27][28]. Il primo è detto *dissociation channel*, ed è basato sulla fotodissociazione diretta della molecola d' acqua che produce un radicale  $\dot{O}H$  ed un atomo H cineticamente eccitato, che a sua volta reagisce con una molecola d' acqua per dare lo ione  $H_3O^+$  e l' elettrone solvatato ( $e_{hyd}^-$ ).



Il secondo meccanismo è detto *ionization channel* e consiste in una ionizzazione cui segue il processo di dissociazione vero e proprio. Un trasferimento di protone dalla molecola d' acqua fotoeccitata ad un' altra molecola d' acqua del solvente dà luogo alla specie  $H_3O^+$  e a un frammento  $OH^-$  elettronica-

mente eccitato che può trasferire un elettrone al solvente formando la specie  $e_{hyd}^-$ :



E' quindi possibile produrre, per via fotochimica, dei radicali OH estremamente reattivi. Sfruttando le condizioni di elevata densità realizzabili con la DAC possiamo quindi utilizzare questo radicale per innescare delle reazioni in miscele con idrocarburi. Infatti ad alta pressione il tempo di vita medio del radicale diventa paragonabile al tempo medio collisionale, cioè all'intervallo di tempo che intercorre tra due urti successivi con altre molecole del sistema, quindi diventa altamente probabile che il radicale ad alta energia inneschi delle reazioni.

In questo lavoro abbiamo osservato per la prima volta la formazione di prodotti di reazione in seguito all'irraggiamento del clatrato idrato di metano nelle condizioni sopra indicate (vedi sezione 3.2). La reattività fotoindotta ad alta pressione è stata studiata eseguendo cinque irraggiamenti con densità di energia e durata crescenti. In particolare già dopo il primo irraggiamento è stato possibile rilevare nello spettro IR la presenza di alcune bande tra i 1000 e i 1500  $cm^{-1}$ . la struttura e l'intensità di questi assorbimenti non cambia più con i successivi irraggiamenti e perciò sono forse da ascrivere alla formazione della fase MH-II(vedi fig.3.6). Lo spettro IR risulta tuttavia di scarsa utilità a causa di forti assorbimenti dovuti all'acqua (vedi fig. 3.2). Inoltre è presente fin dal caricamento la banda fuori scala dello stretching antisimmetrico della  $CO_2$  a 2341  $cm^{-1}$ , rendendoci impossibile monitorare l'avanzamento della reazione dalla formazione dell'anidride carbonica, dato che è uno dei prodotti che ci aspettiamo di trovare a seguito dell'ossidazione del carbonio dovuto all'attacco di radicali OH, come già è stato osservato in precedenti lavori di letteratura sulla reattività di altri sistemi idrocarburici[5][6][7]. Difatti anche altre bande della  $CO_2$  osservabili nello spettro infrarosso (il bending a 660  $cm^{-1}$ , e i modi di combinazione tra 3600 e 3700  $cm^{-1}$ ), le quali sono meno intense e quindi potenzialmente utilizzabili per monitorare la reazione, non sono osservabili poichè coperti dai forti assorbimenti dell'

acqua. Al contrario la spettroscopia Raman è risultata estremamente utile nel monitorare differenti zone del campione all' apparenza piuttosto eterogeneo (vedi fig. 3.1, 3.5) e nel rivelare la comparsa delle bande attribuibili ai prodotti di reazione e la scomparsa di quelle dei reagenti (vedi sezione 3.2).

Abbiamo tentato di assegnare i picchi osservati negli spettri Raman (e riportati in tabella 3.1) a dei possibili prodotti di reazione. L' assegnamento è stato effettuato considerando, oltre al valore di frequenza, le intensità relative delle bande. dato che in generale le bande osservate sono molto deboli, queste dovranno corrispondere alle bande più intense dei potenziali prodotti. Inoltre, l' osservazione di alcune bande deve corrispondere all' osservazione di altre bande della stessa molecola di intensità uguale o maggiore. Su questa base le specie individuate e le relative frequenze in  $\text{cm}^{-1}$  sono riportate in tabella.

etanolo	881, 877
etano	993
2-metilpropanale	797, 1742
(acetone)	797, 1742
acido formico	691, 1381, 1742

Lo spettro Raman dell' etanolo nelle stesse condizioni di temperatura e pressione a cui sono condotti gli esperimenti riportati in questa tesi, presenta una banda molto più intensa delle altre a  $881 \text{ cm}^{-1}$  [29], che è in accordo con la nostra banda alla stessa frequenza comparsa in corrispondenza della zona  $r$  già dopo il secondo irraggiamento (vedi fig. 3.8). Abbiamo attribuito all' etanolo anche la banda a  $877 \text{ cm}^{-1}$  che aumenta enormemente nel punto  $z$  dopo il quinto irraggiamento. La differenza in frequenza può essere ragionevolmente attribuita al differente intorno chimico presente nel campione rispetto a quello dello spettro riportato in letteratura [29]. Analogamente nelle stesse condizioni di temperatura e pressione l' etano presenta una banda molto intensa a  $996 \text{ cm}^{-1}$ , in accordo con la banda a  $993 \text{ cm}^{-1}$  presente nei nostri spettri nel punto  $r$  [29]. La banda a  $797 \text{ cm}^{-1}$ , che compare sempre nella zona  $r$ , risulta essere la banda più intensa dello spettro Raman del 2-metilpropanale, che ha anche una banda di intensità ridotta a 1742



$\text{cm}^{-1}$  [30]. A questa specie è stata quindi assegnata anche la banda a  $1742 \text{ cm}^{-1}$  che compare nel punto  $z$  dopo il quinto irraggiamento. Queste due bande possono essere assegnate anche all' acetone che presenta due bande a temperatura e pressione ambiente a  $793$  e a  $1712 \text{ cm}^{-1}$ . Tuttavia mentre la frequenza e l' intensità della prima banda sono in accordo con i nostri spettri, per quanto riguarda la seconda la frequenza risulta troppo inferiore per poter essere attribuita al solo effetto della pressione. Le bande tra i  $2800$  e i  $3000 \text{ cm}^{-1}$  del punto  $r$  e le analoghe a frequenze simili dei punti  $t$  e  $z$  sono assegnabili ai C-H stretching alifatici, quindi bande compatibili con i prodotti fin qui discussi. Le bande a  $691$ ,  $1381$  e  $1742 \text{ cm}^{-1}$  sono osservabili solo dopo il quinto irraggiamento e possono essere assegnate all'acido formico che presenta nello spettro Raman tre bande a  $680$ ,  $1362$ ,  $1724 \text{ cm}^{-1}$  [30]. Tuttavia nell' acido formico la banda a  $680 \text{ cm}^{-1}$  è più debole delle altre due, mentre nei nostro spettro la banda a  $691 \text{ cm}^{-1}$  è la più intensa delle tre. Occorre però precisare che mentre per quanto riguarda l' etanolo e l' etano noi disponiamo in letteratura di spettri alle stesse condizioni di pressione, per il 2-metilpropanale, l' acetone e l'acido formico noi ci confrontiamo con gli spettri delle sostanza pure a pressione ambiente. I nostri spettri invece sono stati ottenuti in condizioni di pressioni diverse e le specie presenti risentono di un intorno chimico completamente diverso, data la presenza dell' acqua, del metano e del clatrato. Ciò può provocare variazioni dello spettro sia nelle frequenza che nelle intensità.

I prodotti individuati, escluso l' acido formico, sono costituiti da molecole cosituite da 2 a 4 atomi di carbonio e prevedono quindi la reazione di più molecole di metano, da un minimo di due nell' etano e nell' etanolo, ad un massimo di quattro nel 2-metilpropanale. Tutti questi prodotti sono presenti fin dal secondo irraggiamento. In particolare uno di questi, l' etanolo, aumenta fortemente di intensità dopo il quinto irraggiamento. Nella struttura MH-II le gabbie grandi possono ospitare fino a cinque molecole di metano, possiamo pensare allora che la reattività sia principalmente dovuta al metano presente nelle gabbie grandi. La reazione tra due molecole di metano attivate con i radicali ossidrili appare quindi in queste condizioni molto più probabile, dato che le molecole di metano si trovano già molto vicine nella struttura

iniziale. Possiamo immaginare che l' attacco di un radicale ossidrile ad una molecola di metano inneschi la reazione e che poi questa si propaghi alle altre molecole di metano presenti nella gabbia e a quelle di acqua che definiscono la cavità. L' acido formico, comparso solo dopo il quinto irraggiamento, quello protratto per il tempo più lungo e con la maggiore densità di energia dovuta al cambio di focale, è l' unica molecola tra i prodotti di reazione costituita da un solo atomo di carbonio, la sua formazione potrebbe essere quindi riconducibile a molecole di metano isolate, ovvero all' occupazione singola di una cavità.

Ciò suggerisce una minore reattività delle molecole di metano presente nelle gabbie piccole rispetto a quelle presenti nelle gabbie grandi, come dimostrato dal fatto che l' acido formico appare formarsi solo a seguito del quinto irraggiamento, quello effettuato in condizioni più drastiche (massima concentrazione del fascio con la focale da 100 mm) e per la durata maggiore (67 ore) che provoca la distruzione totale della struttura del clatrato (vedi fig. 3.12).

# Capitolo 5

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi abbiamo messo a punto un metodo di sintesi del clatrato idrato di metano a partire dal metano gassoso e dall' acqua liquida. Fondamentali per garantire la formazione del clatrato sono risultati l' agitazione dell' acqua all' interno dell' autoclave e tempi dell' ordine di settimane. Lo abbiamo quindi trasferito nella DAC e la sintesi è stata confermata dalla caratterizzazione mediante le spettroscopie FTIR e Raman. Infatti per noi era importante avere in cella un clatrato stechiometrico per effettuarne lo studio della reattività fotoindotta. Negli studi precedenti di reattività fotoindotta ad alta pressione i clatrati venivano sintetizzati direttamente all' interno della DAC, con la conseguente presenza di un largo eccesso di uno dei due componenti. Ciò poneva dei dubbi circa i meccanismi di innesco della reazione. Non si poteva infatti chiarire con certezza se i prodotti erano effettivamente originati all' interno del clatrato o dovuti al componente liquido in eccesso.

Noi abbiamo studiato quindi la reattività fotoindotta del clatrato di metano nella fase MH-II. In ogni caso il clatrato idrato di metano, contrariamente ad altre miscele di idrocarburi [5–7], appare essere una struttura molto stabile nelle condizioni di pressione e temperatura esplorate durante questo lavoro di tesi. Dai risultati sperimentali il sistema mostra scarsa reattività, non osserviamo la formazione di  $H_2$  ma soltanto di piccole quantità di etano, etanolo, 2-metilpropanale e forse acido formico. La reattività interessa più

molecole di metano, da due a quattro, e appare legata all' occupazione delle gabbie tipica della fase MH-II. La presenza di più molecole di metano all' interno delle gabbie grandi difatti sembra permettere reazioni a catena dopo l' attacco del radicale  $\dot{\text{O}}\text{H}$ . Possiamo pensare a un meccanismo che prevede prima l' attacco del radicale ossidrile alla molecola di metano, con successiva perdita di una molecola d' acqua e la formazione di un radicale metile  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ . Questo radicale è possibile quindi che attacchi una molecola vicina di  $\text{CH}_4$ , data la prossimità di altre molecole di metano nella stessa gabbia, formando molecole costituite da più atomi di carbonio.

Il metano presente nelle gabbie piccole sembra mostrare invece scarsa reattività. La formazione dell' acido formico è stata infatti forse riscontrata solo dopo il quinto irraggiamento, quello protratto per il tempo più lungo e con maggiore densità di potenza. Il meccanismo potrebbe allora prevedere in questo caso l' attacco di un radicale ossidrile e la successiva reazione con un' altra molecola di  $\text{H}_2\text{O}$  della gabbia. La possibile reazione con due radicali ossidrili è infatti scarsamente probabile data la bassa concentrazione di molecole eccitate intrinseco ala meccanismo di assorbimento a due fotoni. Comunque l' ipotesi della scarsa reattività della gabbia singolarmente occupata è ancora da verificare. Un futuro sviluppo potrebbe essere lo studio della reattività fotoindotta del clatrato idrato nella fase MH-I, la cui struttura è costituita esclusivamente da gabbie singolarmente occupate, anche se di dimensioni diverse.

Infine, sono necessari ulteriori studi in funzione della pressione per verificare come la densità influenza la reattività, cioè se riesce a spostare l' equilibrio maggiormente verso i prodotti. Potrebbe essere allora interessante studiare la reattività fotoindotta anche della fase MH-III o *filled ice*. Questa struttura non presenta gabbie ma è simile alla struttura del ghiaccio. E' pertanto molto diversa dalle altre due fasi, e potrebbe infatti presentare una reattività molto diversa dato che, come abbiamo visto, la reattività appare fortemente influenzata dalla struttura del clatrato.

# Bibliografia

- [1] E. D. Sloan, *Am. Min.*, 2004, **89**, 1155-1161
- [2] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrate of Natural Gases*, Marcel Dekker, New York, 2nd edition, 1998.
- [3] S.R. Gainey, M.E. Elwood Madden, *Icarus*, 2012, **218**, 513-524
- [4] X. Lang, S. Fan, y. Wang, *Jour. Nat. gas Chem.*, 2010, **19**, 203-209
- [5] M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, *J. Phys. Chem B*, 2009, **113**, 14640-14647
- [6] M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, *PNAS*, 2009, **106**(28), 11454-11459
- [7] M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 1264-1275
- [8] M. A. Clarke, P. R. Bishnoi, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, 695-709
- [9] H. Ida, M. Ono, N. Takasu, T. Ebinuma, *Carbon Management Technology Conference*, 2012, 151123
- [10] L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, *Science*, 1996, **5283**, 1843-1848
- [11] S. Circone, L. A. Stern, S. H. Kirby, *Am. Min.*, 2004, **89**, 1192-1201

- [12] P. Englezos, N. Kalogerakis, P.D. Dolabhai, P. R. Bishnoi, *Chemical Engineering Science*, 1987, **42** (11), 2647-2658
- [13] A. Vysniauskaa, P.R. Bishnoi, *Chemical Engineering Science*, 1983, **38**(7), 1061-1072
- [14] R. Ohmura, S. Matsuda, T. Uchida, T. Ebinuma, H. Narita, *Crystal Growth and Design*, 2005, **5** (3), 953-957
- [15] K. Syassen, *High Pressure Research*, 2008, **28**(2), 75-126
- [16] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2008, **10**, 937-950
- [17] I. Chou, A. Sharma, R. C. Burruss, R. J. Hemley, A. F. Goncharov, L. A. Stern, S. H. Kirby *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 4664-4668
- [18] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, *Chem.Phys.Lett.*, 2001, **350**, 459-465
- [19] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, D. D. Klug, J. S. Tse, *Phys.Rev.Lett*, 2001, **87**(21), 215501
- [20] S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi, *Phys. Earth Plan. Int.*, 2006, **155**, 170-176
- [21] R. Bini, G. Pratesi, *Physical Review B*, 1997, **55** (22), 14800-14809
- [22] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106** (1), 30-33
- [23] T. Kumazaki, Y. Kito, S. Sasaki, T. Kume, H. Shimizu *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **388**, 18-22
- [24] S. Sasaki, Y. Kito, T. Kume, H. Shimizu, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **444**, 91-95
- [25] T. Carrington, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 2012

- [26] A. Reuther, A. Laubereau, D.N. Nikogosyan, *J. Phys. Chem.*, 1996, 2001, **100**, 16794-16800
- [27] S. Pommeret, F. Gobert, M. Mostafavi, I. Lampre, J. C. Mialosq, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 11400-11406
- [28] C. C. Wang, L. I. Davis Jr., *J. Chem. Phys.*, 1975, **62** (1), 55
- [29] M. Ceppatelli, S. Fanetti, M. Citroni, R. Bini, *J. Phys. Chem B*, 2010, **114**, 15437-15444
- [30] B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH, new York, 2nd edition, 1989

## Ringraziamenti

In primis ringrazio Roberto e Matteo per la loro infinita pazienza e per la loro estrema disponibilità. Sicuramente non è stato facile avere a che fare con una persona odiosa come il sottoscritto. Ringrazio poi la mamma, il babbo, la Luna, la Maira, il nonno Silvio, la nonna Anna, la nonna Glaucia, il nonno Hermogenes, la zia Rosanna, Enrico, la Teresa, Tommaso, lo zio PePe, lo zio Alexandre, insomma tutta la grande famiglia per avermi permesso di diventare quello che sono, anche se forse non è un granchè. Ringrazio Leo (Puffo per gli amici), Berni (non lo Zio altrimenti si arrabbia), il Cucu (l' imbecille arguto che puzza di Lavanda o Camomilla a piacere), Ludo (o Fuffas, 'dobbiamo fare una presentazione che non sembri una presentazione capisce?'), il Tana (o Cinzina!), Claudio (vittima predestinata) per la loro esistenza. Su di loro non c' è bisogno di aggiungere altro. Ringrazio il London (neh!) e il Poero (no comment) per gli indimenticabili pomeriggi a combattere contro spettri e voltammetrie. Ringrazio la Costy (diubito...), la Chiara (quando?), la Mery (di Beri), la Cristy (Lucveee!), la Lucre (eeehhh!), il Bessi (Beeeesssi!), Duccio (lo perseguito fin dalle superiori), Lucio (Beethoven o Fred Flintstone a seconda del taglio di capelli), il Mungio (o Marangiu), la Cate (compagna di urlì), Lore (il nostro frate francescano) e tutti i folcloristici personaggi che frequentano il polo scientifico di Sesto. Senza la loro compagnia forse ora non sarei completamente pazzo. Ringrazio i miei capelli che ancora non sono caduti (ma sono sulla buona strada), il mio stato maniacale costante e il mio smisurato ego. Ringrazio le vacanze in ogni sua forma e declinazione, altrimenti ora sarei morto. Ringrazio i Deliri al Viper, i toga party a Quarrata, 25 Aprile a Panzano e le cene alle Cure. Ringrazio Barberino, Val di Chiana e i Martedì all' Universo sport. Ringrazio il tressette, lo scopone scientifico e la briscola in cinque. Ringrazio i miei ripetenti, la biblioteca e le bibliotecarie, perchè insegnando si impara. Ringrazio Walt Disney e Dylan Dog. Ringrazio l' intero corso di laurea, perchè è più interessante di quello che immagini. Ringrazio tutte le persone che non possono essere qui nominate, ma che sicuramente sono state importanti. Ringrazio Franco. Ringrazio infine me stesso, perchè me lo sono meritato.