

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI FIRENZE.

FACOLTÁ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI.

Corso di Laurea in Scienze Chimiche



**Caratterizzazione strutturale
e spettroscopica di un materiale
nano-composito di polietilene e silicalite.**

Polyethylene and Silicalite nano-composite material: a structural and
spectroscopic characterisation

Candidato:

Edoardo Domenichini

Relatore:
Prof. ROBERTO BINI

Correlatore:
Dott. MARIO SANTORO

Anno accademico 2011-2012
Sessione del 28 Febbraio 2013

Indice

Introduzione	iii
1 Silicalite	1
1.1 Analisi effettuate sulle proprietà strutturali in funzione della pressione.	2
1.1.1 Misure con mezzo idrostatico non penetrante	2
1.1.2 Misure con mezzo idrostatico penetrante	3
2 Polietilene	6
2.1 Polimerizzazione ad alta pressione	7
3 Principi della diffrazione	11
3.1 Leggi che regolano la diffrazione	13
3.1.1 Reticolo reciproco	13
3.1.2 Ampiezza di diffrazione, legge di Laue e di Bragg	14
4 Apparato sperimentale: diffrattometro ad alta pressione a raggi X per polveri.	16
4.1 Generatore di raggi X.	17
4.1.1 Tubo radiogeno	17
4.1.2 Ottica X di focalizzazione.	19
4.1.3 PinHole	20
4.2 X-ray pin diode detector system	21
4.3 Rivelatore di raggi X ad immagine bidimensionale	22
4.3.1 Calibrazione della distanza fra il rivelatore bidimensionale dei raggi X e il campione	24
4.4 Microscopio a fluorescenza	25
4.4.1 Calibrazione spettrometro (monocromatore CCD)	25
4.5 Diamond Anvil Cell (DAC)	27
4.6 Caricamento della cella.	28
5 Sintesi e caratterizzazione del PESIL	29
5.1 Sintesi del PESIL	29
5.1.1 Caratterizzazione del PESIL attraverso IR e diffrazione X (XRD)	30

6 Conclusioni	34
Bibliografia	36

Introduzione

La pressione é uno strumento estremamente potente per modificare la forza delle interazioni in sistemi molecolari. Quest'ultimi sono infatti sistemi soffici, ovvero altamente compressibili, e modificando le distanze intermolecolari, aumentando con continuit  la pressione, é perci  possibile incrementare le interazioni corrispondenti. Le variazioni di volume realizzabili con modesti aumenti della pressione (poche migliaia di bar) richiedono infatti, se possibili, enormi variazioni di temperatura. La pressione rappresenta quindi un metodo per guidare anche nei sistemi molecolari pi  semplici, quali quelli diatomici, cambiamenti di stato, transizioni di fase tra diverse fasi cristalline ed infine reazioni chimiche. Infatti l'eccesso di energia prodotto nel sistema per effetto dell'aumento delle interazioni repulsive a seguito della diminuzione di volume, pu  determinare un completo riarrangiamento dei legami molecolari portando alla formazione di prodotti recuperabili una volta riottenute le condizioni di pressione, ed eventualmente di temperatura, ambiente [1].

La reattivit  chimica in queste condizioni risulta essere estremamente particolare riguardando anche molecole ritenute straordinariamente stabili quali N_2 , CO_2 oppure la stessa acqua. Percorsi di reazione inconsueti, assenza di catalizzatori, iniziatori radicalici e solventi sono solo alcuni degli aspetti peculiari di questa reattivit  che avviene generalmente, date le condizioni di pressione, in fase condensata. Quest'ultimo aspetto é di particolare importanza in quanto determina una ridotta mobilit  delle molecole selezionando specifici percorsi di reazione che vengono resi possibili dalla mutua orientazione delle molecole. D'altra parte se l'orientazione relativa non é favorevole alla reazione la barriera energetica che deve essere superata pu  risultare cos  elevata da impedire la reazione stessa. Un metodo estremamente efficace che ha permesso in alcuni casi di indurre reazioni chimiche in sistemi altrimenti stabili oppure di abbassare la pressione di soglia della reazione, é stato quello di utilizzare l'eccitazione elettronica della molecola in stati corrispondenti ad una variazione di struttura della molecola, ed ovviamente della relativa distribuzione di carica, tale da favorire l'innesco della reazione. L'abbassamento della soglia di pressione risulta essere un aspetto di estremo interesse applicativo in quanto pu  permettere di effettuare reazioni a pressioni molto ridotte, alcuni kbar ($1 \text{ kbar} \sim 0.1 \text{ GPa}$), e quindi su grandi volumi di reagente, cosa invece non possibile quando le pressioni di reazione eccedono il GPa. Ci  é stato realizzato in molti casi eccitando la molecola mediante

assorbimento a due fotoni con il duplice vantaggio di raggiungere stati elettronici al di sotto di 350 nm, la soglia di assorbimento del diamante utilizzato come materiale per la realizzazione delle celle ad alta pressione, e di eccitare solo una piccola frazione di molecole, a causa della bassa sezione d'urto di queste transizioni, in modo tale da esercitare un controllo sullo svolgimento della reazione. Questo metodo é stato applicato in molti casi. La trasformazione del benzene in un carbone idrogenato amorfo é stata realizzata a 15 GPa utilizzando radiazione blu quando la reazione avviene a temperatura ambiente in assenza di radiazione intorno ai 40 GPa [2]. Reazioni di polimerizzazione sono state indotte in etilene [11] e butadiene [4] liquidi utilizzando radiazione a 350 nm che permette di raggiungere gli stati elettronici eccitati di bassa energia (~ 170 nm) di tipo π^* . La molecola diventa piú flessibile, perdendo la rigidità dovuta ai legami π leganti e, grazie all'elevata densità realizzata con la pressione, reagisce con le molecole vicine. Queste reazioni sono caratterizzate da una elevata selettività che da luogo a polietilene altamente cristallino [11] e ad un polibutadiene interamente trans [4].

La pressione é anche uno strumento estremamente potente per modificare le proprietà strutturali e chimico-fisiche di materiali porosi. Questi materiali sono largamente applicati in molti processi quali lo stoccaggio e separazione di gas, opportunamente funzionalizzati sono utilizzati nella nano elettronica e nella nano fotonica, ma anche, se opportunamente drogati, come substrati attivi per reazioni chimiche. Un altro aspetto caratterizzante di questi materiali meso e micro porosi é che possono essere considerati a tutti gli effetti come dei piccolissimi laboratori chimici in cui si possono svolgere e controllare, anche a livello di singola molecola, i processi reattivi. Le caratteristiche strutturali e chimiche delle cavità assumono infatti un ruolo fondamentale nel determinare le modalità di interazione molecolare e quindi il processo reattivo. Particolarmente interessanti sono le reazioni di polimerizzazione in cui catalizzatori e iniziatori radicalici possono essere aggiunti con il reagente oppure inseriti, mediante opportune funzionalizzazioni, nelle pareti delle cavità. Materiali porosi particolarmente interessanti sono rappresentati dalla vasta famiglia delle zeoliti. Questi sono materiali cristallini micro porosi costituiti strutturalmente da tetraedri con vertici a comune di unità SiO_4 e AlO_4 . Una zeolite di sintesi particolarmente interessante é la silicalite, una zeolite di sintesi (SiO_2 pura) elettricamente neutra e non catalitica caratterizzata da una struttura risultante dalla diversa concatenazione di tetraedri SiO_4 uniti per i vertici che da luogo ad anelli a 4, 5, 6 e 10 membri che rappresentano le sezioni di due tipi di canali intersecantesi e tra loro ortogonali, di cui uno dritto e l'altro sinusoidale, di diametro di 5.5\AA . Questa silicalite può assorbire ad alta pressione atomi e molecole semplici quali Ar e CO_2 [?],[7] che determinano un cambiamento consistente delle proprietà strutturali del materiale. Il processo di riempimento é però reversibile, nel senso che rilasciando la pressione ovviamente la zeolite rilascia il gas e le proprietà tornano quelle della matrice vuota.

Sarebbe perciò estremamente interessante modificare permanentemente le proprietà della zeolite con un riempimento definitivo ad alta pressione. Infatti giocando sulle caratteristiche della zeolite e del materiale con cui riempirla si potrebbe arrivare alla sintesi di materiali con proprietà uniche quali indice di rifrazione o espansione termica.

In questo lavoro di Tesi abbiamo pensato di riempire in modo irreversibile i canali delimitati da dieci unità tetraedriche con diametro di 5.5 Å con un materiale che potesse modificare in modo sostanziale le proprietà meccaniche e chimico-fisiche. Un polimero rappresenta un materiale estremamente interessante per questo scopo e le dimensioni delle porosità sono sufficientemente grandi per potervi inserire il più semplice dei polimeri: il polietilene. L'inserimento del polimero tal quale all'interno dei canali della silicalite risulta però essere difficile. Si è quindi pensato di polimerizzare direttamente l'etilene liquido in situ evitando l'impiego di catalizzatori o iniziatori ma bensì adottando la polimerizzazione fotoindotta ad alta pressione. Per realizzare le pressioni necessarie, dell'ordine dei GPa, si utilizza una cella ad incudine di diamante (DAC) in cui viene posta silicalite in polvere e, con una tecnica di caricamento a bassa temperatura, viene aggiunta etilene liquida. Come detto mediante irraggiamento a 350 nm si può polimerizzare l'etilene liquida a pressioni comprese tra 0.2 e 1.8 GPa, ottenendo polietilene ad alta densità. Come verrà discusso il polimero ottenuto è lineare in quanto, la silicalite permette all'etilene di entrare all'interno del canale soltanto se l'asse C-C è parallelo al canale. Per facilitare la penetrazione del monomero viene applicata una pressione di 12 GPa. L'etene, una volta entrato, non può ruotare per motivi sterici, ma appena viene attivato dal laser reagisce con la molecola di etilene confinante. Il materiale sintetizzato in questo modo, il PESIL acronimo di PoliEtilene e SILicalite, è stato poi caratterizzato mediante diffrazione a raggi X.

La Tesi è organizzata nel modo seguente. Nel primo Capitolo vengono descritte le proprietà strutturali della silicalite anche in funzione della pressione. Nel secondo Capitolo vengono descritte le modalità di sintesi ad alta pressione del polietilene con riferimento alle proprietà strutturali del polimero ottenuto. Nel terzo Capitolo vengono presentati i principi base della diffrazione di raggi x in cristalli. Il diffrattometro utilizzato per la caratterizzazione in pressione del composito sintetizzato è riportato nel capitolo 4, mentre nel capitolo 5 sono descritte le procedure di sintesi e i risultati della caratterizzazione diffrattometrica e spettroscopica. L'ultimo capitolo riporta le Conclusioni.

Capitolo 1

Silicalite

La silicalite é un composto appartenente alla classe delle Zeoliti (composti inorganici naturali costituiti da unit  tetraedriche di $[SiO_4]$ e $[AlO_4]$) caratterizzate da una struttura particolarmente porosa, che viene impiegata, in diversi campi come:

- setacci molecolari;
- catalizzatori;
- materiale per l'edilizia (per l'elevata resistenza agli shock);
- agricoltura.

Oltre alle zeoliti naturali é possibile produrre tali composti anche artificialmente e ci  garantisce una maggiore omogeneit  delle dimensioni delle cavit .

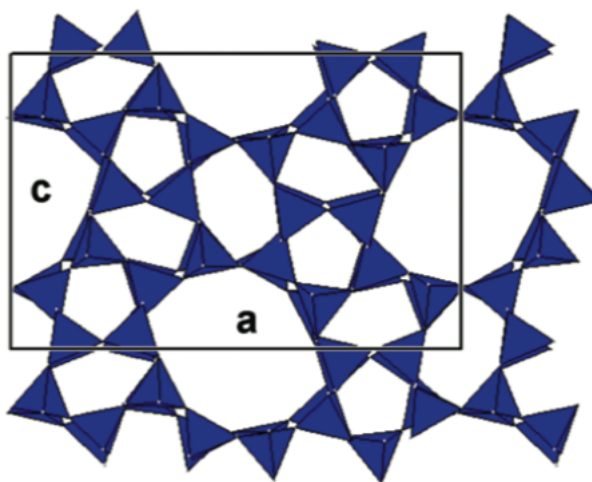


Figura 1.1: Struttura cristallina della silicalite composta di soli tetraedri di SiO_2 . I canali sono delimitati da un numero vario di unit  tetraedriche; sono di nostro interesse quelli con dieci unit  e un diametro di 5.5 \AA . Suddetti canali sono lineari lungo l'asse **b** e sinusoidali nel piano *ca*. Nella cella cristallografica sono presenti due canali lungo *b* e altrettanti nel piano *ca*.

La silicalite é un esempio di zeolite in cui si hanno tetraedri composti unicamente di SiO_2 .

Gli studi sulla silicalite si sono concentrati in due campi:

- proprietà strutturali in funzione della temperatura;
- proprietà strutturali in funzione della pressione.

1.1 Analisi effettuate sulle proprietà strutturali in funzione della pressione.

La silicalite é stata pressurizzata nei seguenti modi:

- con mezzo idrostatico non penetrante (silicon oil);
- con mezzo idrostatico penetrante (CO_2 e Ar);

1.1.1 Misure con mezzo idrostatico non penetrante

Sono state condotte misure di diffrazione in presenza di olio di silicone, un liquido incolore, costituito da poli-dimetil-silossano altamente puro ($(CH_3)_3 - SiO - (Si(CH_3)_2O)_n - Si(CH_3)_3$). L'elevato ingombro sterico impedisce l'entrata all'interno delle cavità.

Dal grafico di fig.1.2 é evidente come la struttura cristallina della silicalite stia progressivamente amorfizzando per effetto dell'aumento della pressione; ciò é evidenziato dalla scomparsa di alcuni picchi di Bragg. Tra 0 e 0.4 GPa non si osservano sostanziali differenze fra i due profili di diffrazione, infatti il cristallo rimane dello stesso gruppo spaziale: monoclinico.

A 1.1GPa, la pressione ha indotto una transizione di fase del cristallo, evidenziata da un cambiamento della struttura dei picchi di Bragg (scomparsa di alcuni *splitting*) dovuto all'aumento della simmetria che é diventata ortorombica.

Alle pressioni successive non si ha comparsa o scomparsa di nuovi picchi ma soltanto una diminuzione dell'intensità dei precedenti che denota amorfizzazione. Infine a 9.6 GPa il campione é completamente amorfo, in quanto il profilo di diffrazione non evidenzia alcun picco di Bragg.

Le simulazioni condotte sulla silicalite a varie pressioni sono in accordo con i dati sperimentali e forniscono le immagini della struttura della cella cristallografica riportata in Fig.1.3.

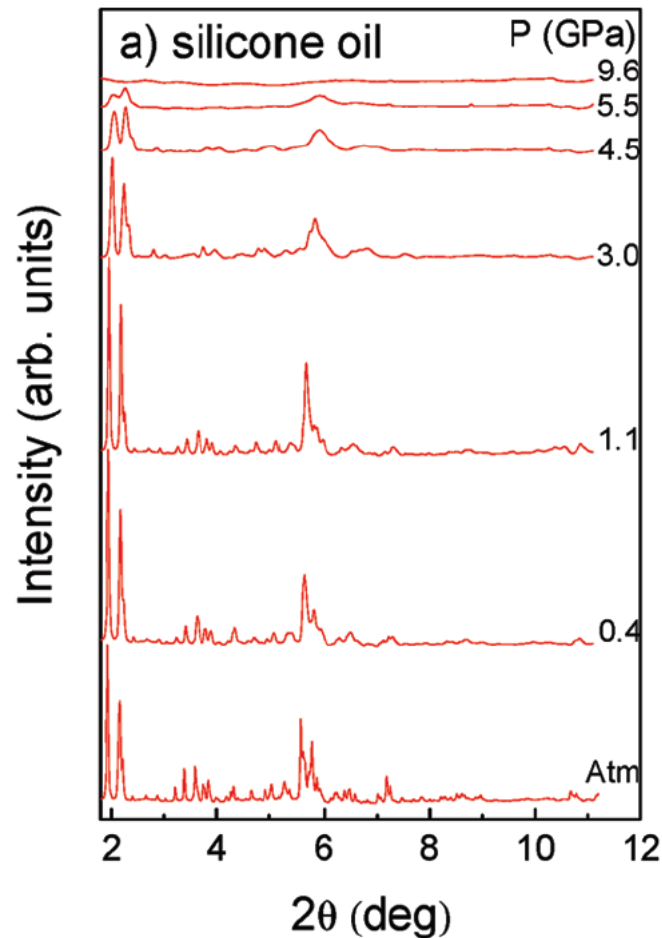


Figura 1.2: Profili di diffrazione X della silicalite compressa con mezzo non penetrante all'aumentare della pressione. ($\lambda_x = 0.3738 \text{ \AA}$) [9]

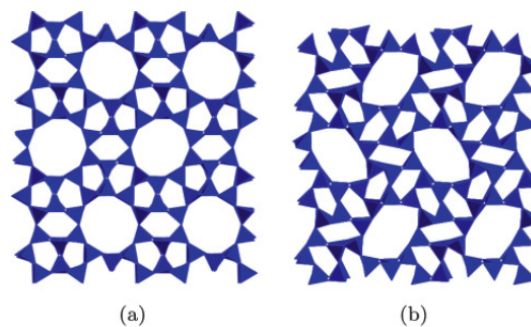


Figura 1.3: Simulazione della geometria della cella cristallografica: (a) pressione ambiente, (b) $P = 5.5 \text{ GPa}$ [8]

1.1.2 Misure con mezzo idrostatico penetrante

Sono state condotte due misure con mezzo idrostatico penetrante: CO_2 o Ar le cui dimensioni sono rispettivamente di 2.32 \AA (doppia lunghezza del legame carbonilico) e 1.88 \AA (raggio di van der Waals), paragonabili con quelle dei canali della silicalite. Simulazioni con tecnica Monte Carlo mostrano che, CO_2 o Ar ad elevata densità, penetrano nelle porosità della silicalite fino a riempirle completamente.

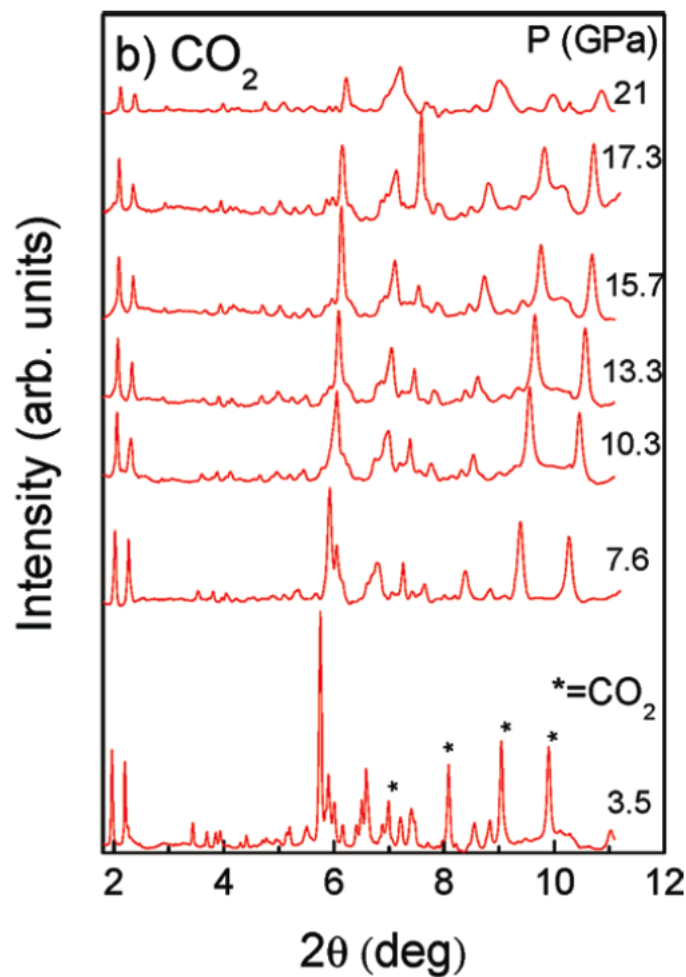


Figura 1.4: Profilo di diffrazione X della Silicalite con cavità riempite di CO_2 all'aumentare della pressione. ($\lambda_x = 0.3738 \text{ \AA}$). I picchi contraddistinti con * sono dovuti alla CO_2 solida esterna alla silicalite. La silicalite ha gruppo spaziale ortorombico per tutti i profili mostrati [9]

I risultati ottenuti dalle misure con mezzo penetrante differiscono da quelli ottenuti con mezzo non penetrante (olio di silicone). In primo luogo si osserva un mancato cambiamento delle intensità relative dei picchi di diffrazione; tale cambiamento fornisce l'evidenza sperimentale del fatto che la CO_2 ha riempito le porosità della silicalite. Inoltre, dai profili di diffrazione riportati in Fig. 1.4, non si nota alcuna amorfizzazione indotta da pressione né aumento della larghezza dei picchi di diffrazione tra 7.6 e 21 GPa.

Risultati simili sono stati ottenuti utilizzando Ar come mezzo di compressione penetrante [9]. La struttura della cella cristallografica, mostrata in figura Fig.1.5, è il risultato dalla simulazione con metodo MC della silicalite compressa con mezzo penetrante (CO_2) [8].

Interpolando attraverso l'equazione di stato di Birch-Murnaghan (Eq.1.1) i dati di volume in funzione della pressione, ottenuti dalle misure condotte con mezzo

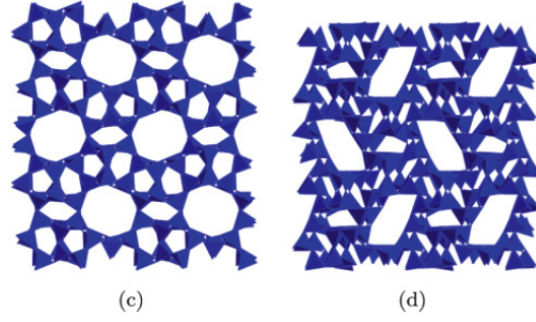


Figura 1.5: Simulazione della cella cristallografica con canali riempiti di CO_2 a pressione di 3.5 GPa (c) e di 17.7 GPa (d) [8]

penetrante e non penetrante, [8]

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-7}{5}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-5}{3}} \right] \left\{ 1 + 0.75(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (1.1)$$

si ottengono i valori del *Bulk Modulus*. Per la silicalite pura B_0 vale 13.6 GPa, diventando 35.9 GPa quando si inserisce CO_2 o Ar all'interno dei canali. Quest'ultimo valore è paragonabile a quello dell' α -quarzo [9].

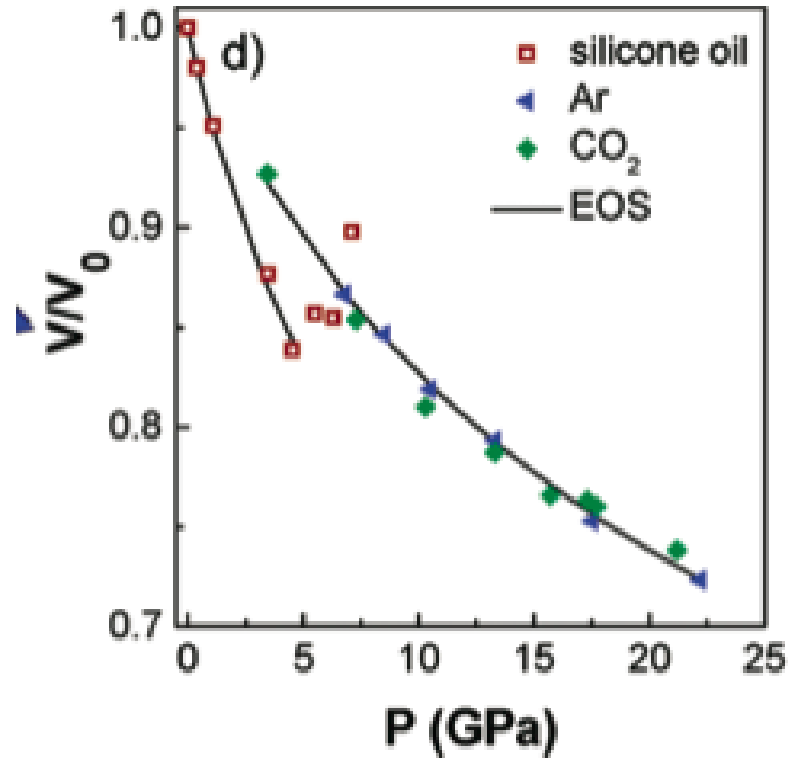


Figura 1.6: Volume relativo della silicalite in funzione della pressione; dati interpolati con Birch-Murnaghan EOS. [9]

Capitolo 2

Polietilene

Il polietilene é un polimero sintetico costituito da numerose unit  di $(-C_2H_4-)$.   una resina termoplastica che si presenta come un solido trasparente, se in forma amorfa, o bianco, se cristallino, con ottime propriet  isolanti e di stabilit  chimica. Queste caratteristiche lo rendono un materiale molto versatile ed una delle materie plastiche pi  economiche ed utilizzate.   comunemente impiegato come:

- isolante per cavi elettrici;
- film per l'agricoltura;
- borse e buste di plastica e contenitori di vario tipo;
- tubazioni;
- strato interno di contenitori asettici per liquidi alimentari Tetra Brik Aseptic.

Il processo di polimerizzazione dell'etilene   l'esempio pi  significativo di reazioni chimiche attivate da catalizzatori o iniziatori radicalici. Tramite processi fisici, luce e pressione, si pu  ottenere lo stesso prodotto di reazione della sintesi chimica. Il processo foto-attivante   dovuto all'assorbimento di due fotoni da parte dell'orbitale anti-legante π^* dell'etilene che provoca una variazione della geometria della molecola favorendo la polimerizzazione [10]. Anche con questo metodo si possono ottenere due prodotti con caratteristiche diverse:

- il polietilene a bassa densit  (LDPE)   caratterizzato da molte ramificazioni (il 2% dei carboni sono ramificati) che conferiscono buona elasticit , resistenza e ottima impermeabilit .
- Il polietilene ad alta densit  (HDPE)   formato da polimeri lineari, pi  opaco del precedente ma con prestazioni meccaniche superiori.
Se il peso molecolare della catena   dell'ordine $3 - 5 \cdot 10^6$ *ua* prende il nome UHMW (UltraHighMolecularWeight); questo particolare polimero   caratterizzato da un'elevata cristallinit  e viene utilizzato per applicazioni speciali

quali indumenti anti-proiettile, vele, cordami; risulta essere due volte piú resistente del kevlar e quindici volte piú dell'acciaio a paritá di peso. L'UHMW rappresenta il materiale piú leggero e resistente in commercio.

Soltanto recentemente si é riusciti ad ottenere il polimero puro di polietilene con reazione foto-indotta a pressione comprese tra 0.2 e 1.8 GPa.

2.1 Polimerizzazione ad alta pressione

Sono state condotte misure della polimerizzazione dell'etilene a temperatura ambiente e pressioni di 0.7, e 3.3 GPa monitorando l'avanzamento della reazione tramite spettro IR in funzione del tempo di irraggiamento. L'etilene a pressione di 0.7 GPa é in fase liquida, mentre a 3.3 GPa si trova in fase solida; in quest'ultima fase la reazione di polimerizzazione é spontanea, mentre nel caso dell'etilene liquida si deve irradiare con radiazione UV per ottenere il polimero. Pressurizzando il campione a 0.7 GPa, irraggiandolo con lunghezza d'onda e potenza per i tempi riportati in Fig.2.1 si vede quale sia la migliore λ da utilizzare.

É stata scelta la radiazione multi-UV cioé con λ di 351 e 364 nm. Dalla Fig.2.2 si nota l'avanzamento della polimerizzazione; i picchi dovuti all'etilene, mostrati nella zona inferiore dell'immagine, all'umettare del tempo di irraggiamento, scompaiono quasi totalmente, mentre quelli relativi all'assorbimento dei legami C-H (picco a frequenze inferiori a 3000 cm^{-1}) aumentano, fino ad essere fuori scala. Si osserva anche un calo della pressione interna alla DAC a conferma dell'avvenuta reazione. É stato anche notato che usando etilene liquida in un intervallo di pressione tra 0.2 e 1.8 GPa, sottoposta a radiazione multi-UV, si ottiene lo stesso grado di avanzamento della reazione di polimerizzazione ma in tempi differenti: pressioni maggiori implicano tempi minori.

L'immagine di diffrazione relativa al polietilene sintetizzato ad alta pressione dalla fase liquida, mostrata in Fig.2.3 é stata ottenuta usando la radiazione monocromatica X di sincrotrone. I picchi di Bragg osservati dimostrano il carattere cristallino del polimero e corrispondono ai piani (101) e (200) del reticolo del polietilene. La cella cristallografica é ortorombica (Pnam); i parametri di cella cristallografica ricavati sono in accordo con i dati di letteratura sul polietilene commerciale ad alta densitá (HDPE).

In Fig.2.4 lo spettro IR del polietilene sintetizzato per reazione foto-indotta ad alta pressione dell'etilene in fase liquida (particolare d) viene comparato con il rispettivo polietilene commerciale ad alta (c) e bassa (a) densitá e con quello ottenuto per polimerizzazione ad alta pressione dall'etilene solido (b) .

I doppietti a 731 e 1473 cm^{-1} , dovuti rispettivamente ai modi di *rocking* e al *bending* dei CH_2 , sono caratteristici del cristallo ordinato, infatti risultano essere

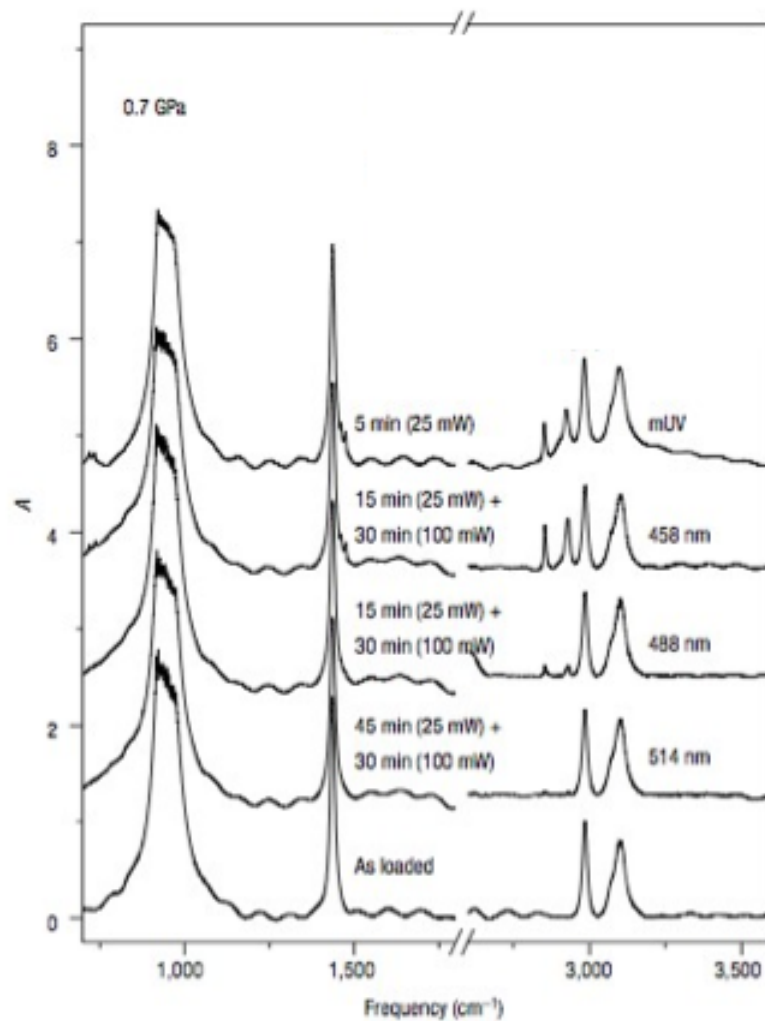


Figura 2.1: Spetti IR del campione di etilene liquida ($P=0.7\text{GPa}$) misurati dopo irraggiamento con λ per il tempo riportato. Soltanto usando λ a 458 nm o multi-UV si assiste alla comparsa dei picchi relativi al polietilene [10].

molto ben risolti nella curva c e d. L'intensa banda a 1379 cm^{-1} nella curva a e b del polimero a bassa densità, identifica il *bending* simmetrico del gruppo metilico. La banda compresa tra 1250 e 1440 cm^{-1} é interamente dovuta alla fase amorfa del polimero. Anche da questa analisi si osserva che il prodotto sintetizzato ad alta pressione da etilene liquido corrisponde al polietilene ad alta densità [10].

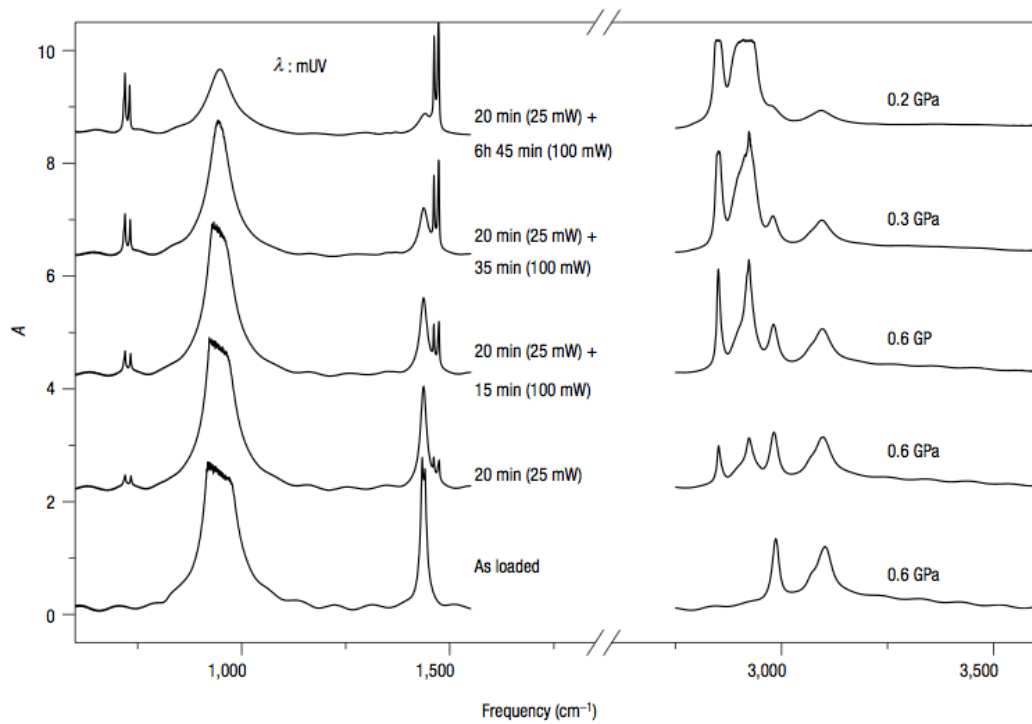


Figura 2.2: Spettro IR ottenuto irradiando con λ multi-UV il campione di etilene, pressurizzato a 0.6 GPa per i tempi mostrati [10].

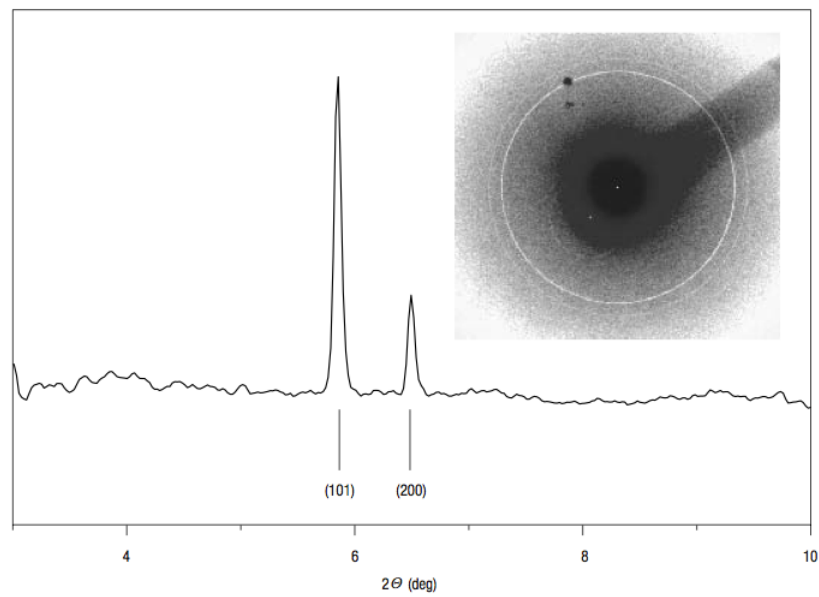


Figura 2.3: Immagine e profilo di diffrazione ai raggi X del polietilene ottenuto per reazione foto-indotta dell'etilene liquida ad alte pressioni [10].

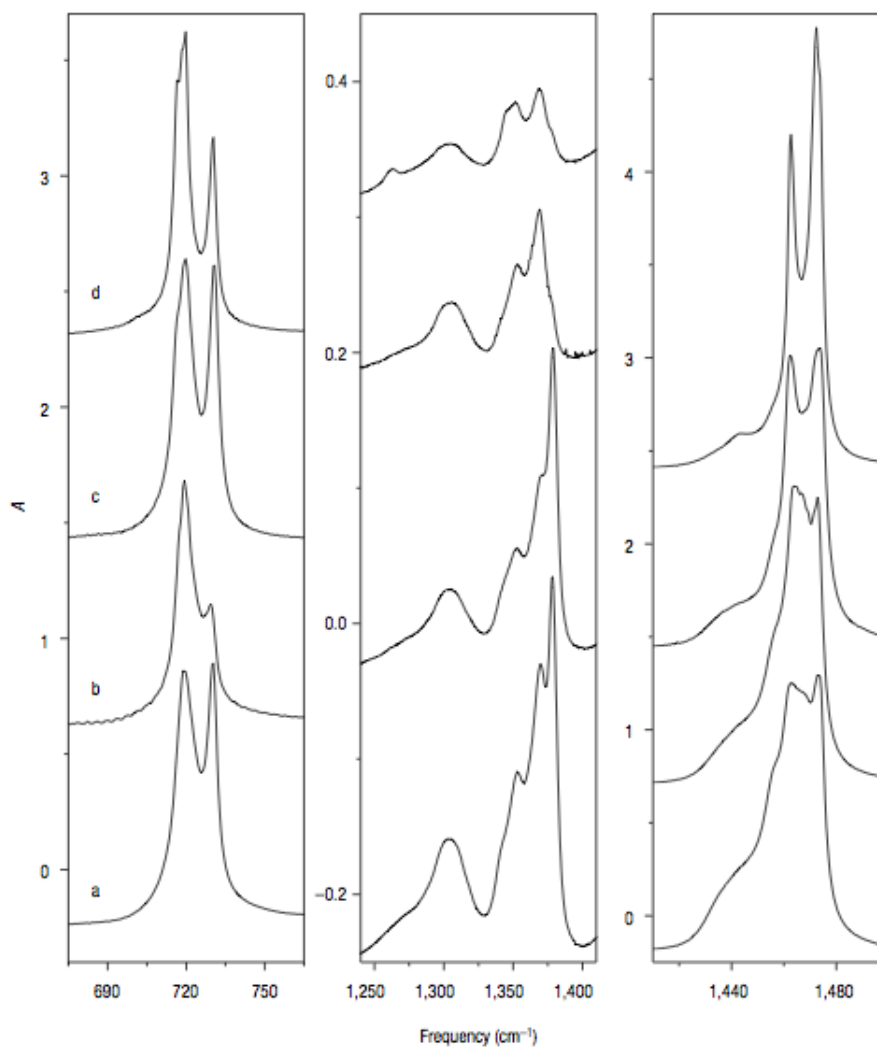


Figura 2.4: Comparazione degli spettri IR del polietilene commerciale ad alta e bassa densità e il polietilene prodotto per polimerizzazione foto-indotta ad alta pressione dell'etilene liquido. Spettri a) Polimero a bassa densità (0.922 gcm^{-1}) secondo Aldrich, b) polimero dalla reazione ad alta pressione dell'etilene in fase solida, c) polimero ad alta densità (0.962 gcm^{-1}) secondo Aldrich, d) polimero ottenuto con reazione ad alta pressione dell'etilene in fase liquida [10].

Capitolo 3

Principi della diffrazione

La diffrazione é un fenomeno che si osserva quando una radiazione elettromagnetica incontra un ostacolo di dimensione paragonabile alla propria lunghezza d'onda.

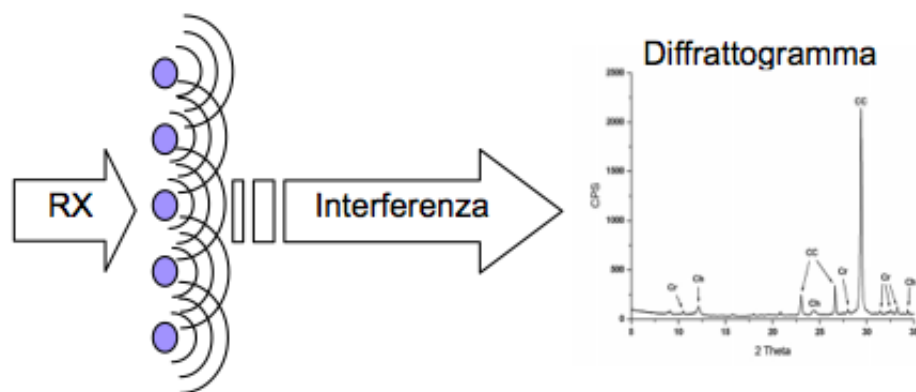


Figura 3.1: Schema della diffrazione. A sinistra diffrazione elastica degli atomi, a destra esempio di un diffrattogramma di un cristallo

Ogni elettrone di ogni atomo (rappresentato dai cerchi in fig.3.1) del campione, sia esso mono- o poli-cristallino, diventa un centro diffusore secondario di raggi X alla stessa λ del fascio incidente (diffusione elastica).

L'interferenza tra le radiazioni diffratte da ogni elettrone risulta costruttiva quando le onde diffuse generate dal reticolo cristallino, sono in coincidenza di fase. Le condizioni geometriche che garantiscono questa interferenza sono state espresse in due forme equivalenti: le equazioni di Laue e la legge di Bragg.

Nei solidi le posizioni dei singoli elementi costitutivi (atomi, ioni o molecole) sono praticamente invariati nel tempo, salvo vibrazioni intorno alla posizione d'equilibrio che producono piccole variazioni relative delle mutue distanze. In piú se le posizioni nello spazio sono definite con grande regolaritá allora si parla di un *solido cristallino*; al contrario si definisce *solido amorfo* quello con regolaritá limitata.

Il cristallo infinito é un modello teorico ottenuto dalla ripetizione periodica indefinita

nelle tre direzioni di una cella fondamentale che contiene un certo numero di atomi (o ioni o molecole). Tale struttura tridimensionale prende il nome di reticolo di Bravais

Lo studio ai raggi X dei solidi cristallini fu iniziato nei primi anni del '900 da W.L.Bragg, figlio di W.H.Bragg formulatore dell'omonima legge. Sono stati individuati 14 reticoli di traslazione mostrati in Fig.3. Ciascuna cella elementare é caratterizzata dai vettori elementari r_1, r_2, r_3 e dagli angoli α, β, γ .

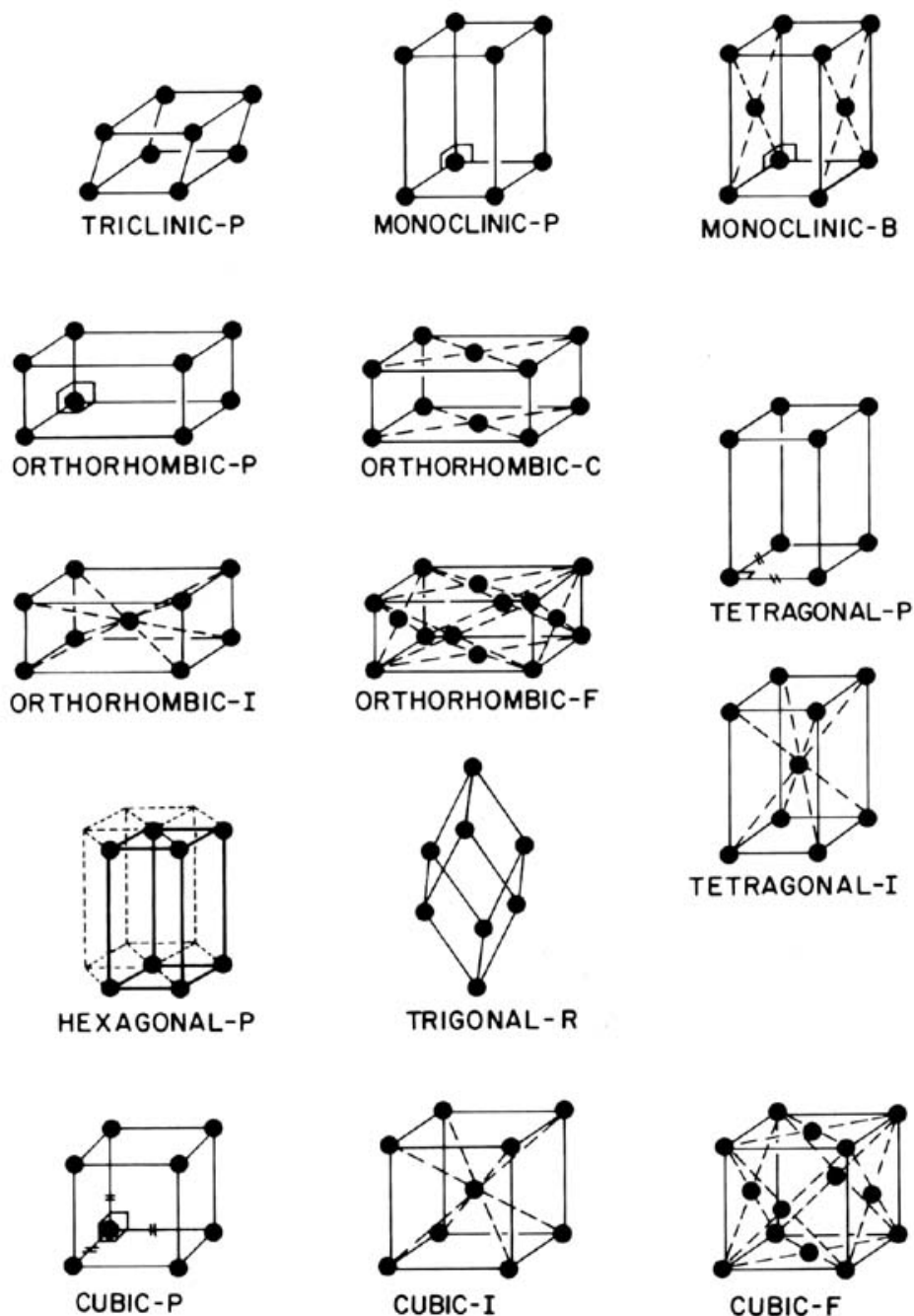


Figura 3.2: Reticoli *Bravais*

3.1 Leggi che regolano la diffrazione

Una struttura cristallina é definita quando si conoscono i parametri di cella (i vettori elementari e gli angoli), il gruppo spaziale e le posizioni degli atomi all'interno della cella elementare. Per ottenerli si elaborano i diffrattogrammi associando ad ogni picco di diffrazione la giacitura del reticolo cristallino che la ha generata. Questa operazione diventa piú agevole se si usa il reticolo reciproco.

3.1.1 Reticolo reciproco

Ad ogni reticolo di Bravais é associato un solo reticolo reciproco, cioé un insieme di vettori \vec{h}_n che generano un reticolo di Bravais nello spazio dei momenti. Come per il reticolo diretto, \vec{h}_n é definito dalla combinazione lineare con coefficienti interi dei tre vettori di traslazione \vec{h}_j della cella elementare del reticolo reciproco. Si ha in generale:

$$\vec{h}_n = l\vec{h}_1 + m\vec{h}_2 + n\vec{h}_3 \quad (3.1)$$

dove \vec{h}_n é un generico vettore del reticolo reciproco, \vec{h}_j sono i vettori elementari suddetto reticolo e l,m,n numeri interi. La cella elementare del reticolo reciproco é definita dalla condizione:

$$\vec{h}_i \cdot \vec{r}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.2)$$

dove δ_{ij} vale 1 se $i = j$ o 0 se $i \neq j$, \vec{h}_i é il vettore elementare nel reticolo reciproco e \vec{r}_j é il vettore elementare nel reticolo reale.

Dalle definizioni date risulta pertanto che il prodotto scalare di un vettore \vec{r}_n del reticolo diretto ed un altro \vec{h}_n del reticolo reciproco é pari ad un multiplo intero di 2π [13]. Infatti:

$$\begin{aligned} \vec{r}_n \cdot \vec{h}_n &= (n_1\vec{r}_1 + n_2\vec{r}_2 + n_3\vec{r}_3) \cdot (l\vec{h}_1 + m\vec{h}_2 + n\vec{h}_3) \\ &= n_1l\vec{r}_1 \cdot \vec{h}_1 + n_2m\vec{r}_2 \cdot \vec{h}_2 + n_3l\vec{r}_3 \cdot \vec{h}_3 \\ &= 2\pi(n_1l + n_2m + n_3n) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Si puó inoltre dimostrare facilmente che un vettore del reticolo reciproco é ortogonale ad una particolare giacitura di piani cristallini del reticolo diretto; le componenti (l,m,n) di tale vettore costituiscono pertanto la terna di numeri (indici di Miller) che identifica una determinata giacitura cristallina. Dalle definizioni date fino ad ora risulta immediatamente che se \vec{h} é un vettore del reticolo reciproco e d é la distanza tra i piani contigui della giacitura identificata da \vec{h} , fra il vettore e la distanza d sussiste la seguente relazione, utile in seguito:

$$|\vec{h}| = \frac{2n\pi}{d} \quad \text{con } n \text{ numero intero} \quad (3.4)$$

3.1.2 Ampiezza di diffrazione, legge di Laue e di Bragg

Quando un fascio di raggi X interagisce con la materia, gli atomi si comportano come sorgenti X secondarie producendo onde sferiche prodotte che danno luogo a interferenze.

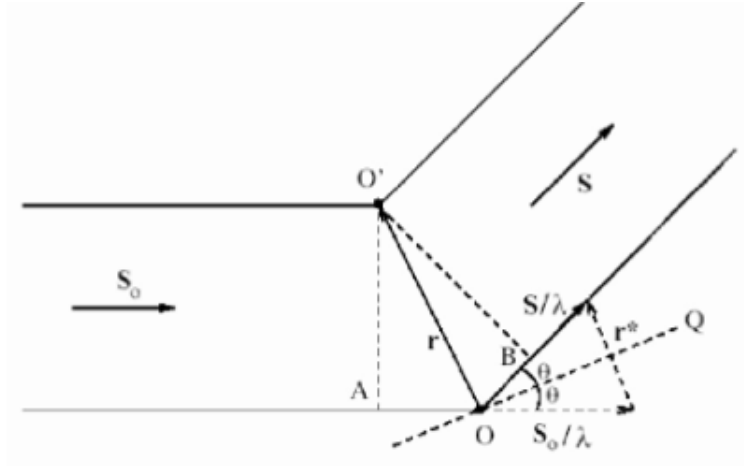


Figura 3.3: Due onde elettromagnetiche diffuse da due atomi, posti ad una distanza r , rispettivamente nella posizione O e O' .

Riferendosi alla Fig.3.3 \vec{S}_0 è il vettore d'onda unitario incidente mentre \vec{S} quello della radiazione diffusa.

Le due onde diffuse da O e O' sono sfasate di δ a causa del diverso cammino ottico; si ricava la differenza di fase attraverso la formula:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r} \quad (3.5)$$

dove $(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r} = AO + OB$ è la differenza di cammino.

Scrivendo

$$\vec{r}^* = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \quad (3.6)$$

l'equazione 3.5 diventa:

$$\delta = 2\pi \vec{r}^* \cdot \vec{r} \quad (3.7)$$

Indicando con A_0 ed A'_0 le ampiezze del campo elettromagnetico diffuso rispettivamente dall'atomo O ed O' , si ha:

$$A_{O'} = A_O e^{2\pi i \vec{r}^* \cdot \vec{r}} \quad (3.8)$$

Per N atomi diffondenti tutti uguali si può scrivere l'ampiezza diffusa complessiva:

$$\begin{aligned}
 F(\vec{r}^*) &= \sum_{j=1}^N A_0 e^{2\pi i \vec{r}^* \cdot \vec{r}_j} \\
 &= A_0 \sum_{j=1}^N e^{2\pi i \vec{r}^* \cdot \vec{r}_j}
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

dove \vec{r}_j é la posizione del j-iesimo atomo.

La sommatoria dell' Eq.3.9, nel caso di un cristallo di dimensioni macroscopiche, cioé contenente un numero molto grande di fattori di fase, si annulla a meno che non valga:

$$e^{2i\pi \vec{r}^* \cdot \vec{r}_j} = 1 \tag{3.10}$$

Ricordando a questo punto che \vec{r}_j é il vettore del reticolo cristallino diretto, si osserva che l'Eq.3.10 é soddisfatta unicamente per i vettori $2\pi\vec{r}^*$ appartenenti al reticolo reciproco (condizione di Laue). L'interpretazione geometrica della condizione di Laue é molto semplice con riferimento alla Fig.3.3: La diffrazione della radiazione incidente é equivalente ad una riflessione geometrica sui piani cristallini (vedi piano Q in figura) individuati dai vettori $2\pi\vec{r}^*$ del reticolo reciproco.

La legge di Laue puó essere trasformata nella legge di Bragg. Se applichiamo il teorema di Carnot al triangolo isoscele identificato dai vettori $\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$, $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ (vedi Fig.3.3) e \vec{r}^* si ottiene la relazione:

$$2\pi|\vec{r}^*| = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2\sin\theta \tag{3.11}$$

dove θ é il semi-angolo di diffrazione. D'altra parte $2\pi\vec{r}^*$ é un vettore del reticolo reciproco, per la legge di Laue, e dunque se indichiamo con d la distanza fra i piani cristallini ortogonali a tale vettore (inserendo l'Eq.3.4), risulta pertanto che [13]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.12}$$

L'interpretazione fisica della legge di Bragg é che gli angoli θ per cui si ha diffrazione (angoli di Bragg) sono quelli per i quali la differenza di cammino $2d\sin\theta$ fra due raggi elettromagnetici diffusi da due atomi corrispondenti, posizionati su due piani cristallini paralleli distanti d , é pari ad un multiplo intero della lunghezza d'onda. Solo in questa situazione i campi elettromagnetici di due raggi diffusi si sommano in fase, in modo da dar luogo ad interferenza costruttiva.

Si vede poi come λ debba essere dello stesso ordine di grandezza della distanza fra i piani al fine di dar luogo a diffrazione.

Capitolo 4

Apparato sperimentale: diffrattometro ad alta pressione a raggi X per polveri.

Esistono due tipologie di diffrattometro a raggi X a dispersione angolare: a cristallo singolo e a polveri. Nella prima tipologia il cristallo viene posizionato su una testina goniometrica, che consente di muoverlo con elevata precisione nelle varie posizioni. La rotazione é indispensabile al fine di attivare tutte le varie riflessioni di Bragg. Nei diffrattometri a raggi X dedicati alle misure di polveri, il campione non viene ruotato in quanto l'orientazione casuale dei vari cristalli garantisce in ogni caso l'attivazione delle riflessioni di Bragg

Lo strumento utilizzato per lo studio delle proprietà strutturali del campione di silicalite e polietilene é un diffrattometro a raggi X ottimizzato per la misura di campioni ad alte pressioni, realizzato al *LENS*. Lo strumento é costituito dalle seguenti parti come mostrato in Fig.4.1:

- Generatore di raggi X, PI-SCX:4300 Princeton.
- *X-ray pin diode detector system* (non presente in Fig.4.1).
- Image detector per raggi X.
- Microscopio+monocromatore+CCD (per visualizzazione del campione e misura ottica della pressione)
- Cella ad incudine di diamante (DAC) (per campioni ad alte pressioni).

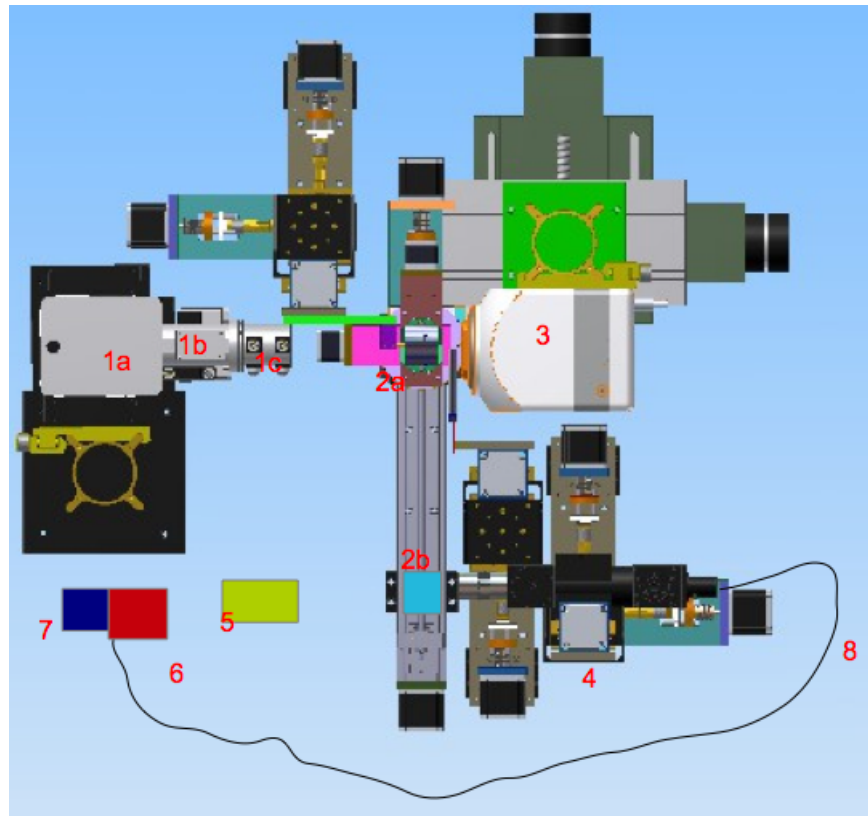


Figura 4.1: Schema dell' apparato sperimentale. 1a Generatore di raggi X; 1b Ottica focalizzante; 1c PinHole; 2a cella (a) allineata con fascio X (b) allineata con laser e microscopio a fluorescenza; 3 Image detector per raggi X; 4 microscopio a fluorescenza; 5 laser; 6 monocromatore; 7 CCD microscopio; 8 fibra ottica.

4.1 Generatore di raggi X.



Il generatore di Xray contiene 3 parti fondamentali: il tubo radiogeno, l'ottica di focalizzazione, il Pinhole.

4.1.1 Tubo radiogeno

Attraverso un circuito elettrico viene alimentato il filamento metallico del catodo che, per effetto termoionico, emette elettroni. Generalmente viene utilizzato Tungsteno la cui elevata temperatura di fusione (3400°C) lo rende particolarmente adatto allo scopo. All'interno del tubo di vetro é stato creato il vuoto per isolare il catodo dall'anodo. La presenza del vuoto, oltre ad evitare che si bruci il filamento, é

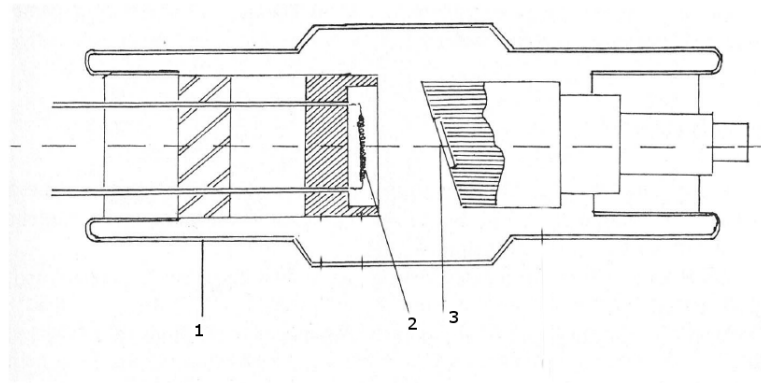


Figura 4.2: Tubo radiogeno. 1) tubo di vetro, 2) catodo, 3) target (anodo) di molibdeno nel nostro caso

fondamentale al fine di facilitare il flusso di elettroni.

Gli elettroni prodotti dal catodo vengono accelerati contro il target(anodo) dalla d.d.p. di 50 KV tra gli elettrodi. All'urto fra gli elettroni catodici e gli atomi del target si generano due tipi di radiazione X :

- Bremsstrahlung: radiazione emessa da una carica accelerata (o decelerata). In questo caso é dovuta al frenamento degli elettroni liberi causato dalla forza coulombiana esercitata dai nuclei bersaglio. Si ottiene, in questo caso, una radiazione ad ampio spettro.
- Radiazione caratteristica: in seguito alla rimozione di un elettrone interno, a causa dell'urto anelastico con un elettrone catodico incidente, viene a crearsi una lacuna che un elettrone esterno andrà ad occupare emettendo così una radiazione di frequenza determinata dalla legge di Mosley:

$$\nu = K \cdot (Z - \sigma)^2 \quad (4.1)$$

dove ν é la frequenza della radiazione emessa, K é una costante che dipende dalla riga della transizione mentre $(Z - \sigma)$ é la carica nucleare efficace che dipende da Z (numero atomico).

Tale radiazione é caratteristica dell'atomo bersaglio, mentre la radiazione di Bremsstrahlung dipende soltanto dall'energia media degli elettroni catodici.

Il generatore da noi utilizzato ha un bersaglio di Molibdeno. La radiazione emessa ha una lunghezza d'onda $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (media pesata sulle intensità delle due K_α).

Come si vede in figura (fig.4.2) la superficie del bersaglio non é perpendicolare all'asse catodo-anodo, questo fa sí che la radiazione emessa si diriga verso l'ottica X di focalizzazione.

4.1.2 Ottica X di focalizzazione.

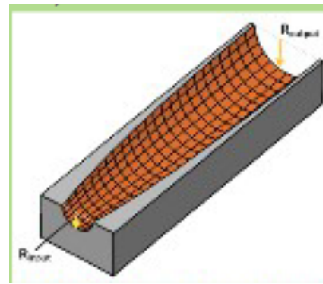


Figura 4.3: Schema dell'ottica focalizzante. All'interno del generatore sono presenti due ottiche tra loro perpendicolari, in modo da focalizzare il fascio nei due rispettivi piani ortogonali.

Viene utilizzata una coppia di riflettori multilayer per focalizzare il fascio di raggi X sul campione. Ogni singolo riflettore (fig.4.3) è stato realizzato depositando film metallici ad alta densità (assorbitore) alternati ad altri a bassa densità (spaziatore) su un sostegno di opportuna geometria. Le varie onde riflesse si sommano dando luogo ad interferenza. In particolari condizioni di interferenza costruttiva soddisfano la legge di Bragg; per tale ragione un riflettore di questo tipo deve accordarsi con la lunghezza d'onda X che si intende utilizzare. Per realizzare tale accordo occorre scegliere opportunamente lo spessore e il materiale dei vari *films* costituenti e l'angolo di incidenza θ , ovvero la geometria macroscopica del riflettore.

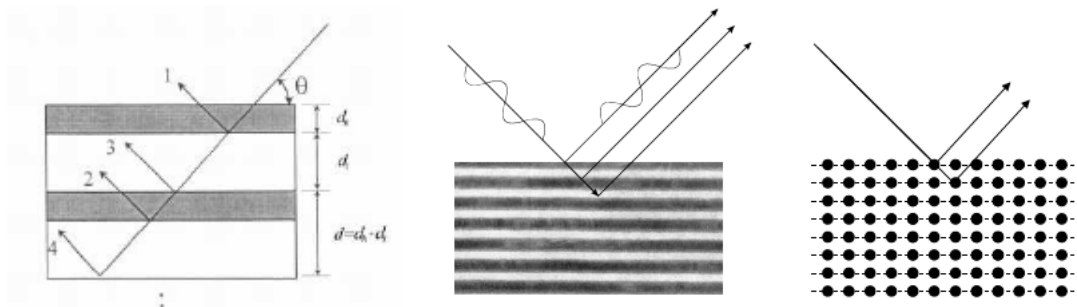


Figura 4.4: Funzionamento del multilayer (sinistra). Analogie tra il multistrato (centro) e il reticolo cristallino (a destra)

Come si vede in fig.4.4, l'analogia tra il riflettore da noi utilizzato (a sinistra) ed un reticolo cristallino ideale (a destra) è evidente; lo è ancor di più se si immagina di sostituire lo spaziatore con il vuoto e di ridurre lo spessore dell'assorbitore fino a raggiungere le dimensioni atomiche.

Tali ottiche presentano però, oltre a difficoltà di realizzazione, due importanti limitazioni:

- parte della radiazione viene assorbita dai materiali di cui è composta la lente causando una riduzione dell'intensità della radiazione riflessa;

- si verifica uno sfasamento della radiazione riflessa, rispetto a quella incidente, dovuto al diverso indice di rifrazione dei due strati.

Per rendere minimi questi effetti si usano riflettori multistrato a spaziatura costante in modo da ottenere elevata riflettività in una banda abbastanza ristretta intorno al picco di Bragg.

I riflettori hanno un profilo ellissoidale e producono la focalizzazione della sorgente di $60 \mu m$ in uno spot, sul campione, di $160 \mu m$, con una divergenza di 0.2° ; per questo motivo si parla di ottica *magnificante*.

4.1.3 PinHole

Il *PinHole* serve a selezionare, tramite una fessura circolare di diametro opportunamente scelto, solo la parte centrale del fascio in modo da ridurre le imperfezioni, le dimensioni dello spot X sul campione e da aumentare la risoluzione angolare dei picchi di Bragg.

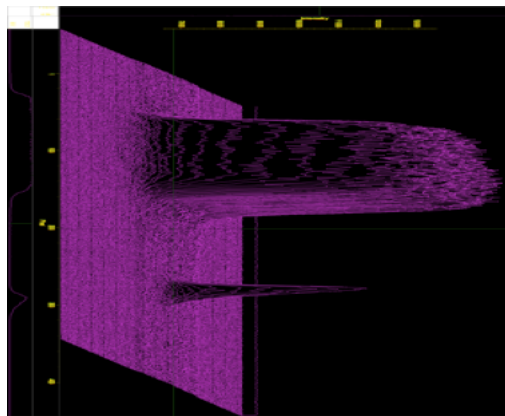


Figura 4.5: Profilo 3D del fascio X uscente dai riflettori

Come si vede in fig.4.5 se il fascio non passa dal *PinHole* vi sono due picchi:

- un picco primario, dovuto alla radiazione K_α , molto largo e molto intenso (tanto da essere fuori scala);
- un picco secondario di intensità relativa trascurabile dovuto alle aberrazioni dei riflettori e della sorgente.

Applicando il *PinHole* da $100 \mu m$ si registra il fascio mostrato in fig.4.6. Si nota immediatamente come l'intensità del picco sia notevolmente ridotta.

La scelta della dimensione del *PinHole* dipende dal rapporto intensità/risoluzione desiderata, infatti, diminuendo il diametro del foro si aumenta la risoluzione angolare dei picchi di Bragg del campione ma, allo stesso tempo, si diminuisce la radiazione incidente. Nella nostra misura si è scelto di lavorare con un *PinHole* di $100 \mu m$ esponendo il campione per circa 30 minuti, in questo modo si è ottenuto un segnale di Bragg sufficientemente intenso e con una buona risoluzione angolare.

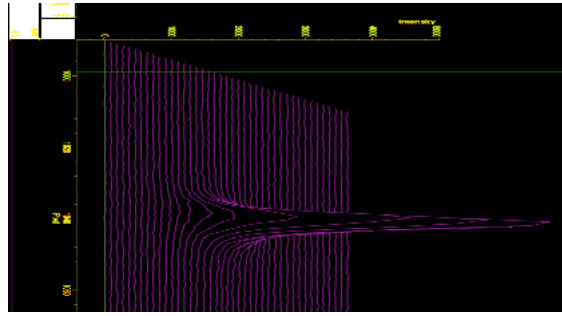


Figura 4.6: Profilo dopo l'applicazione del **pin hole** da $100\mu m$

4.2 X-ray pin diode detector system

L'*X-ray pin diode detector* é un rivelatore di fotoni X che viene utilizzato per due motivi:

- Centrare il *PinHole* sul fascio X;
- Centrare il campione con il raggio uscente dal *PinHole*.

Entrambe le operazioni sono indispensabili per ottimizzare le condizioni di misura.

Il rivelatore é composto di due parti:

- pin-diode ricoperto da un film di Germanio e Indio per selezionare l'energia minima che il fotone incidente deve avere per generare foto-corrente. In questo modo si rilevano soltanto i raggiX eliminando il rumore di fondo dovuto alle radiazioni visibili;
- voltmetro, per misurare i segnali di buio e di eccitazione del fotodiode.

L'*X-ray pin diode detector* funziona come segue: viene fatta passare corrente continua all'interno del diode. Quando i fotoni superano il film protettivo provocano una variazione della resistenza del semiconduttore e, come conseguenza, il voltmetro registra un potenziale elettrico differente da quello che misurerebbe in assenza di radiazione incidente. Il numero di fotoni incidenti per unitá di tempo F é proporzionale alla differenza di potenziale misurata ed é dato dalla formula:

$$F = \frac{[5013109 * (V_{out} - V_{in}) * 100 * 2,8 * 3.1622]}{G}$$

dove V_{out} é il potenziale che si registra quando si ha irraggiamento del diode, V_{in} é il potenziale a corrente continua in assenza di radiazione incidente, G é il fattore di guadagno (1000 nel nostro caso).

Per allineare le componenti(il *PinHole* o la DAC) rispetto al fascio di radiazione X si misura la *ddp* in uscita dall'*X-ray pin diode detector* in funzione della loro posizione

lungo la perpendicolare all'asse ottico; il componente si considera allineato quando si registra il massimo per V_{out} (fig.4.7). Nel nostro caso il *PinHole* é allineato quando $V_{out} = 0.53V$, mentre quando si inserisce il campione nel suo supporto si ha un abbassamento di intensitá, esso é perció allineato quando $V_{out} = 0.30V$ come si puó vedere in fig.4.7.

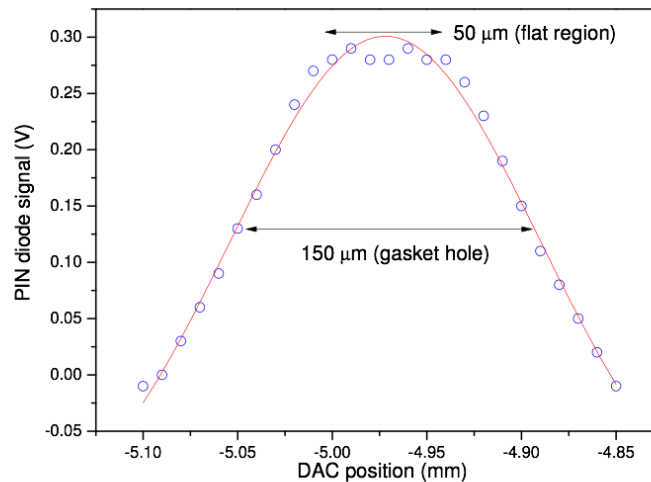


Figura 4.7: Grafico di allineamento della cella DAC rispetto al *PinHole* in una direzione ortogonale al fascio X

4.3 Rivelatore di raggi X ad immagine bidimensionale

Il rivelatore di raggi X si basa su un sistema CCD accoppiato ad un piatto di fosforo tramite fibre ottiche. Il CCD, Charge-Couple Device, é costituito da numerosi elementi fotosensibili reciprocamente isolati depositati su uno strato di silicio e disposti secondo una matrice bidimensionale di righe e colonne. É applicata una *ddp* agli estremi delle righe. Il processo di acquisizione puó essere descritto nei seguenti eventi:

- il fotone visibile colpisce l'elemento fotosensibile creando, al suo interno, una coppia elettrone-lacuna. La lacuna viene rimossa mentre gli elettroni rimangono intrappolati nel pixel. La quantitá di elettroni é proporzionale al numero di fotoni incidenti nel tempo di integrazione;
- memorizzazione temporanea;
- lettura e creazione dell'immagine bidimensionale.

Per eliminare il rumore termico il CCD viene raffreddato a $-50C$ attraverso un sistema Peltier.

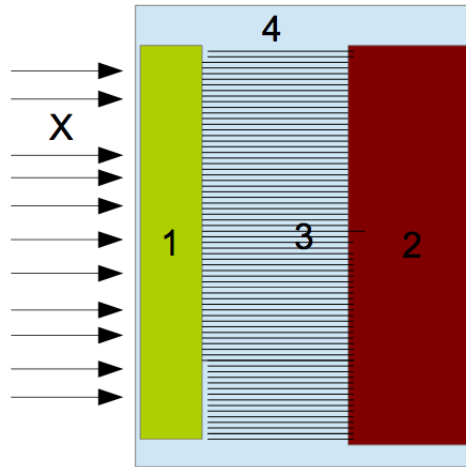


Figura 4.8: Schema dell' image detector. 1)Piatto dei fosfori, 2)CCD, 3)Fibre ottiche con rapporto 1:1 pixel schermo fosfori- pixel CCD, 4) Camera a vuoto, X fascio diffranto dal campione.

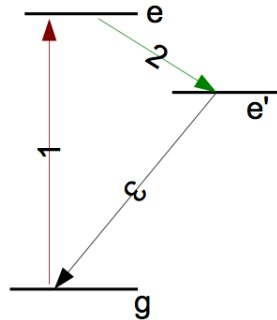


Figura 4.9: Schema della fosforescenza dello schermo di fosfori. g stato ground; e stato eccitato; e' stato metastabile; 1 assorbimento; 2 emissione non radiativa; 3 emissione radiativa a λ di $550nm$

Come mostra lo schema in fig.4.8, ogni pixel del piatto di fosfori é collegato ad un pixel della CCD tramite una singola fibra ottica. La CCD é sensibile soltanto alla radiazione visibile, quindi si ha bisogno di questo *escamotage* per rivelare i raggi X.

Il fascio X, colpisce lo schermo ai fosfori di $Gd_2O_2S : Tb$, i suoi elettroni, attraverso il sistema di fosforescenza mostrato in fig.4.9 assorbono la radiazione X, passando dallo stato *ground* allo stato *eccitato*, quindi allo stato metastabile e' con perdita di energia non radiativa. Da qui gli elettroni tornano allo stato *ground* radiativamente. In particolare, gli elettroni dello schermo applicato alla CCD decadono emettendo una $\lambda = 550nm$ nel verde. Il numero di fotoni emessi nel visibile é lineare nell'energia

dei raggi X incidenti secondo la relazione:

$$N_{ph} = \frac{E}{\beta * E_g} * SQ \quad (4.2)$$

dove N_{ph} = numero di fotoni emessi nel visibile

E = energia della radiazione incidente

E_g = differenza di energia fra lo stato ground e quello eccitato

S, Q = costanti di trasparenza del cristallo per la radiazione visibile emessa

Con l'aumentare dei raggi X incidenti, si ha una maggiore emissione di luce di scintillazione e quindi una maggiore produzione di coppie elettrone-lacuna nel CCD. Per effettuare la misura di diffrazione X occorre calibrare il rivelatore bidimensionale, ovvero cercare la relazione tra il raggio della figura di diffrazione e la distanza fra rivelatore e campione (Fig.4.10)

4.3.1 Calibrazione della distanza fra il rivelatore bidimensionale dei raggi X e il campione

Lo standard di calibrazione é, in questo caso, una polvere di LaB_6 . Si effettua, quindi, una misura di diffrazione di LaB_6 inserito nella zona campione della cella DAC, con un tempo di integrazione tipico di 10 minuti. Si misurano quindi i raggi dei cerchi corrispondenti ai differenti angoli di diffrazione noti del LaB_6 e si ricava la distanza d fra il campione e il rivelatore dalla relazione:

$$\tan 2\theta = \frac{r}{d}$$

dove:

2θ é l'angolo di diffrazione noto per un certo picco di Bragg;

r = raggio misurato del corrispondente anello di diffrazione [?].

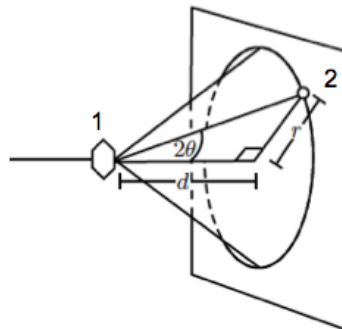


Figura 4.10: Schema per ricavare la distanza fra il rivelatore bidimensionale di raggi X (2) ed il campione (1). Le misure di diffrazione avvengono nel medesimo modo [15]

Basandosi sull'osservazione di cinque picchi di Bragg del LaB_6 si ottiene: Distanza campione-CCD=43.269 mm

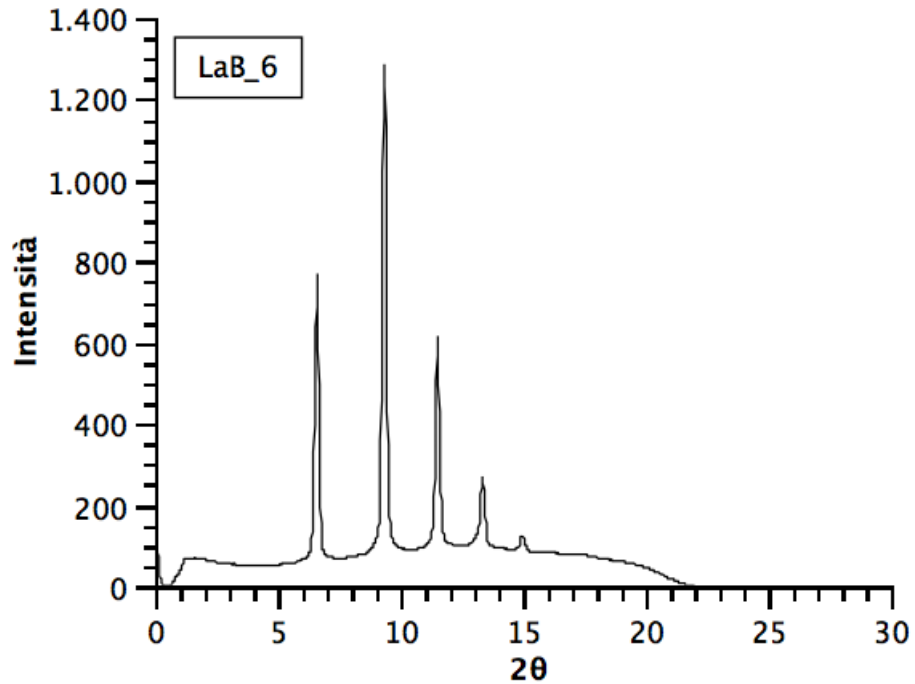


Figura 4.11: Profilo di diffrazione del LaB_6 dopo la calibrazione

4.4 Microscopio a fluorescenza

Il microscopio serve a:

- visualizzazione del campione
- misurare la pressione *in situ* tramite la misura dello spostamento delle righe spettrali di un rubino inserito nella DAC. La lunghezza d'onda del rubino dipende, in modo noto, dalla pressione.

La fluorescenza del rubino, ottenuta grazie alla stimolazione con laser verde a $\lambda = 532nm$ e potenza pari a 100 mW, é raccolta da un micro-obiettivo 20x e focalizzata all'ingresso di una fibra ottica. Questa trasporta il segnale di fluorescenza al sistema di misura dello spettro costituito da un monocromatore a reticolo ed un rivelatore ad immagini tipo CCD.

Il microscopio permette anche la visualizzazione ottica del campione.

4.4.1 Calibrazione spettrometro (monocromatore CCD)

Per la calibrazione dello spettrometro si usa una lampada spettrale al neon. I picchi dello spettro misurato sono stati interpolati con delle gaussiane, il cui valore medio corrisponde al pixel relativo alla lunghezza d'onda, nota, della riga considerata.

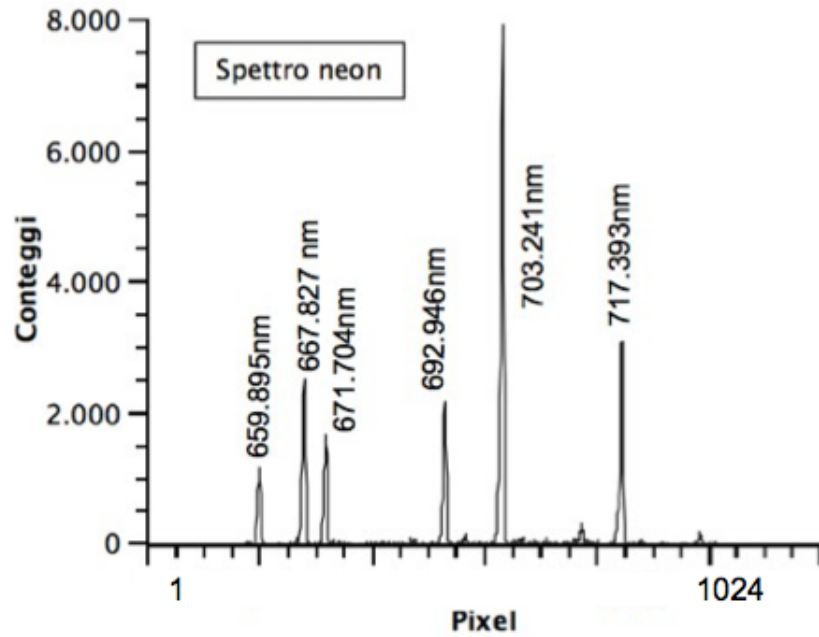


Figura 4.12: Spettro lampada neon; sopra ogni picco é riportato il valore della lunghezza d'onda in nm .

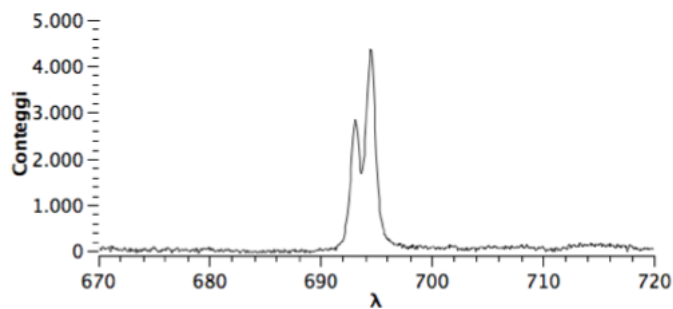


Figura 4.13: Spettro di fluorescenza del rubino a pressione ambiente; $\lambda R1 = 694.28nm$

Lo spettro di fig.4.12 ci permette di trovare la relazione fra pixel e λ , lunghezza d'onda, che ci permetterà di esprimere l'asse delle ascisse in termini di lunghezza d'onda in tutte le misure successive a quella di calibrazione.

A questo punto siamo pronti per misurare lo spostamento le righe di fluorescenza del rubino (Fig.4.13) per ricavare la pressione del campione [16]

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

dove:

P pressione espressa in GPa

λ lunghezza d'onda a $P \neq P_0$

λ_0 lunghezza d'onda a pressione ambiente

$A = 1904$

$B = 7.665$

L'errore che si commette usando questo metodo é inferiore al 5% per $P < 50\text{GPa}$.

4.5 Diamond Anvil Cell (DAC)

La cella ad incudini di diamante (DAC) viene utilizzata per generare una pressione meccanica in modo statico, applicando una forza perpendicolare alla guarnizione (gasket). Il principio di funzionamento é il seguente: quando viene gonfiata la membrana con l'elio, il diamante del pistone comprime il campione, mentre quello del cilindro rimane immobile dalla parte opposta. La pressione viene applicata sulla faccia maggiore del diamante di diametro 3-4 mm, quindi si trasmette a quella piccola di diametro tra $10 - 600\mu\text{m}$. Il campione, compreso perpendicolarmente viene contenuto lateralmente dal gasket. Il tutto avviene all'interno del cappello di serraggio.

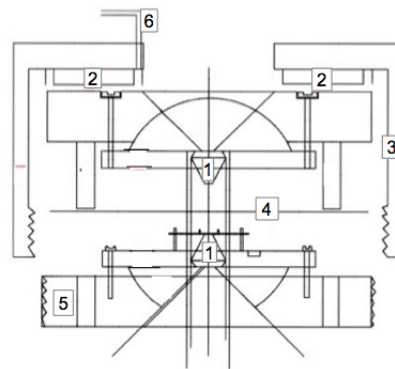


Figura 4.14: Sezione della cella ad incudini di diamante (DAC). 1 diamante; 2 membrana per He; 3 semicella superiore (pistone); 4 gasket; 5 semicella inferiore (cilindro); 6 capillare per He.

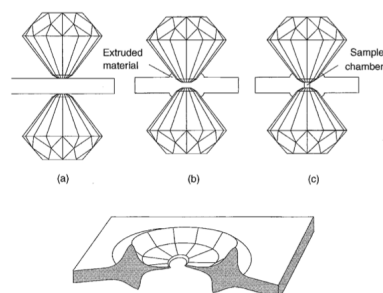


Figura 4.15: Schema della procedura di preparazione del gasket: (a) gasket inserito fra i diamanti; (b) pre-incisione del gasket con diamanti, (c) cella operativa. In basso forma del gasket dove vengono alloggiato il campione e il rubino.

Nel nostro caso abbiamo utilizzato un gasket di Renio che (come mostra Fig.4.15) é stato precedentemente inciso con i diamanti della cella e forato con un elettroerosore (apertura iniziale del foro $150\mu\text{m}$).

Nel foro cosí ottenuto si alloggia il campione, nel nostro caso silicalite e etilene, ed il rubino.

4.6 Caricamento della cella.

Una volta inserita la silicalite in polvere e il rubino all'interno della cella nella zona dedicata al campione, si deve aggiungere l'etilene che viene caricato in fase liquida con tecnica di *cryoloading*. La cella viene inserita all'interno dell'autoclave mostrato in fig.4.16, che a sua volta viene immerso nel liquido refrigerante del chiller a -20°C . Si inserisce nell'autoclave etilene, (C_2H_4) pura al 99 %, a pressione di 30 bar. In queste condizioni l'etilene diventa liquida e in poco tempo sommerge la cella. A questo punto si immette elio nella membrana della DAC ad una pressione di 60-70 bar in modo da sigillare l'etilene nella zona campione ad una pressione tipica di 1-2 GPa. Si elimina quindi l'etilene liquida in eccesso. Per fare questa operazione si diminuiscono simultaneamente la pressione dell'autoclave e della membrana della cella. In questo modo si mantiene la sovrappresione nella membrana ad un valore costante di 30-40 bar. A questo punto la DAC contiene entrambe i reagenti necessari a sintetizzare il PESIL. In particolare l'etilene fluida a 1-1.5 GPa riempie completamente le porosità della silicalite.

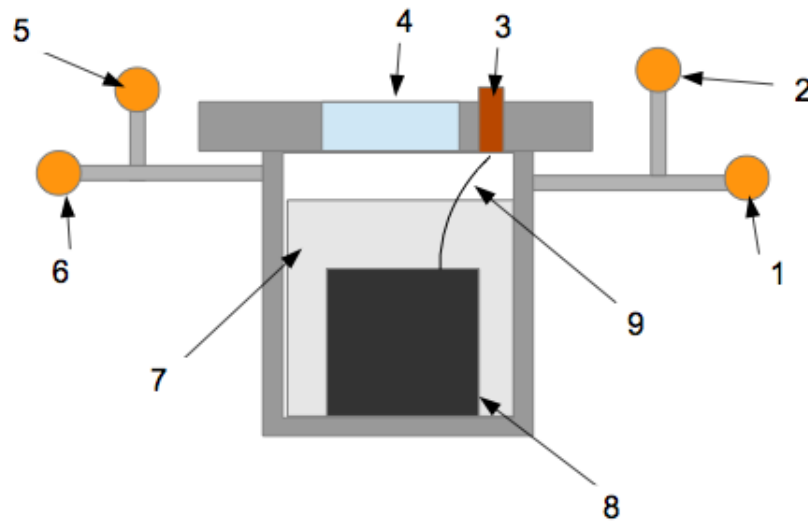


Figura 4.16: Schema dell'autoclave per cryoloading. 1) Valvola pompa di spurgo; 2) Valvola di ingresso C_2H_4 ; 3) Valvola in-out per il capillare della membrana della DAC; 4) Finestra dell'autoclave; 5) Valvola per manometro digitale; 6) Valvola scarico; 7) Etilene liquida; 8) DAC

Capitolo 5

Sintesi e caratterizzazione del PESIL

Polimerizzando l'etilene (liquido) all'interno della silicalite si ottiene un nuovo materiale: il PESIL da PE polietilene e SIL silicalite. Vediamo in dettaglio la sintesi e la caratterizzazione con spettroscopia IR e diffrazione X del nuovo materiale.

5.1 Sintesi del PESIL

Dopo che la silicalite e l'etilene sono stati inseriti all'interno della DAC, mantenuti ad una pressione compresa tra 0.5 e 1.5 GPa, si procede all'irraggiamento con luce UV per alcune ore. La Fig.5.1 mostrata lo schema dell'apparato utilizzato per la

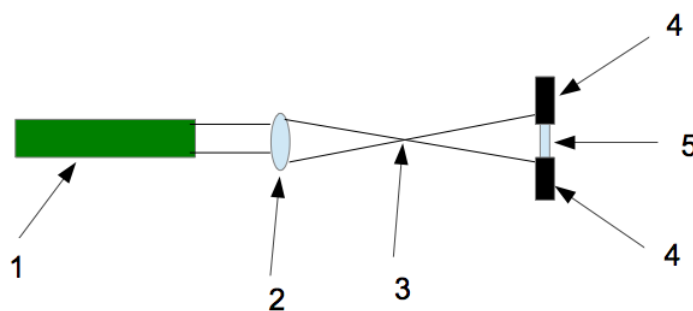


Figura 5.1: Schema dell'apparato utilizzato per la sintesi fotoindotta ad alta pressione del polietilene. Per semplicità è stato riportato soltanto il gasket con il campione invece della DAC completa. 1 Laser ad Argon; 2 Lente focalizzante; 3 Fuoco della lente; 4 Gasket; 5 Campione.

sintesi ottica del polietilene. Viene utilizzato un laser ad Argon con $\lambda = 351$ e 354 nm e potenza di 50 mW. La lente focalizza la radiazione nel fuoco con uno spot di $30 \mu\text{m}$, minore della dimensione del campione ($200 \mu\text{m}$). Per questo motivo si sposta la cella di 17.5 mm fuori fuoco in modo da avere uno spot maggiore e un'irradiazione omogenea. Dopo 30 minuti si osserva un brusco calo della pressione che conferma l'avanzamento della reazione di polimerizzazione. Si ri-pessurizza e si continua ad irraggiare per un'ora. Quando si sgonfia la membrana della DAC, portandola a

pressione ambiente, il polietilene formatosi all'interno dei canali non riesce ad uscire.

5.1.1 Caratterizzazione del PESIL attraverso IR e diffrazione X (XRD)

Da studi precedenti sulla silicalite, che ha subito lo stesso procedimento di caricamento e polimerizzazione in loco dell'etilene, si è registrata la sezione dello spettro IR riportato in Fig.5.2. Si nota immediatamente come il picco a 1437cm^{-1} , dovuto ai *bending* CH_2 dell'etilene, caratteristico del monomero puro, tenda a diminuire all'aumentare del tempo di irraggiamento. Già dopo 30 minuti, l'intensità del picco si è ridotta di ben un fattore cinque (linea blu). Contemporaneamente a tale calo si osserva l'insorgere e l'incremento dei picchi del polietilene. Nella regione fra 1463 e 1473 cm^{-1} si osserva l'intenso doppietto di *bending* CH_2 del polietilene cristallino ortorombico esterno alla silicalite. Tutti gli altri picchi sono relativi al polietilene confinato nei canali della silicalite; l'elevata larghezza spettrale di questi picchi denota una notevole presenza di difetti strutturali delle catene polimeriche confinate.

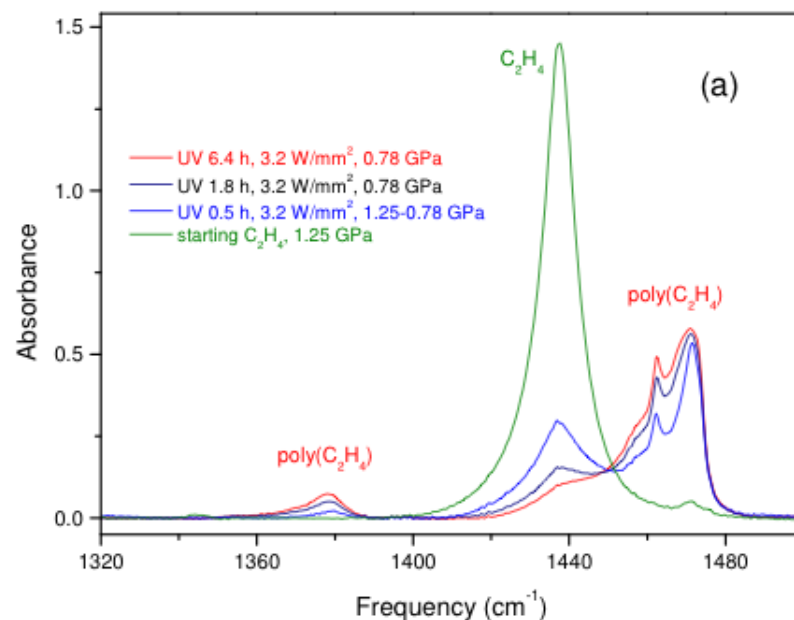


Figura 5.2: Regione di frequenze dello spettro di assorbimento IR registrato su miscela di silicalite ed etilene durante gli *step* di tempo di irraggiamento.

Dallo spettro IR si ottiene la certezza dell'avvenuta reazione di polimerizzazione e alcune informazioni della struttura del PESIL; l'analisi XRD ci ha permesso di conoscere completamente la struttura della cella cristallografica del nostro materiale.

Sono stati analizzati campioni di silicalite pura, di silicalite dopo processo di *cryoloading* e di PESIL; soltanto quest'ultimo é stato studiato al variare della pressione.

Per ogni campione e per ogni pressione applicata, sono state registrate due immagini di diffrazione del campione e una misura del fondo. Operando in questo modo si può facilmente eliminare i raggi cosmici e il rumore di fondo del rivelatore facendo opportune somme e sottrazioni delle immagini registrate. Inoltre Fit2d ha elaborato l'immagine di diffrazione 2-D in una 1-D (profilo di diffrazione) mostrati in Fig.5.3.

L'immagine 5.3, che raggruppa vari diffrattogrammi, ci permette di vedere imme-

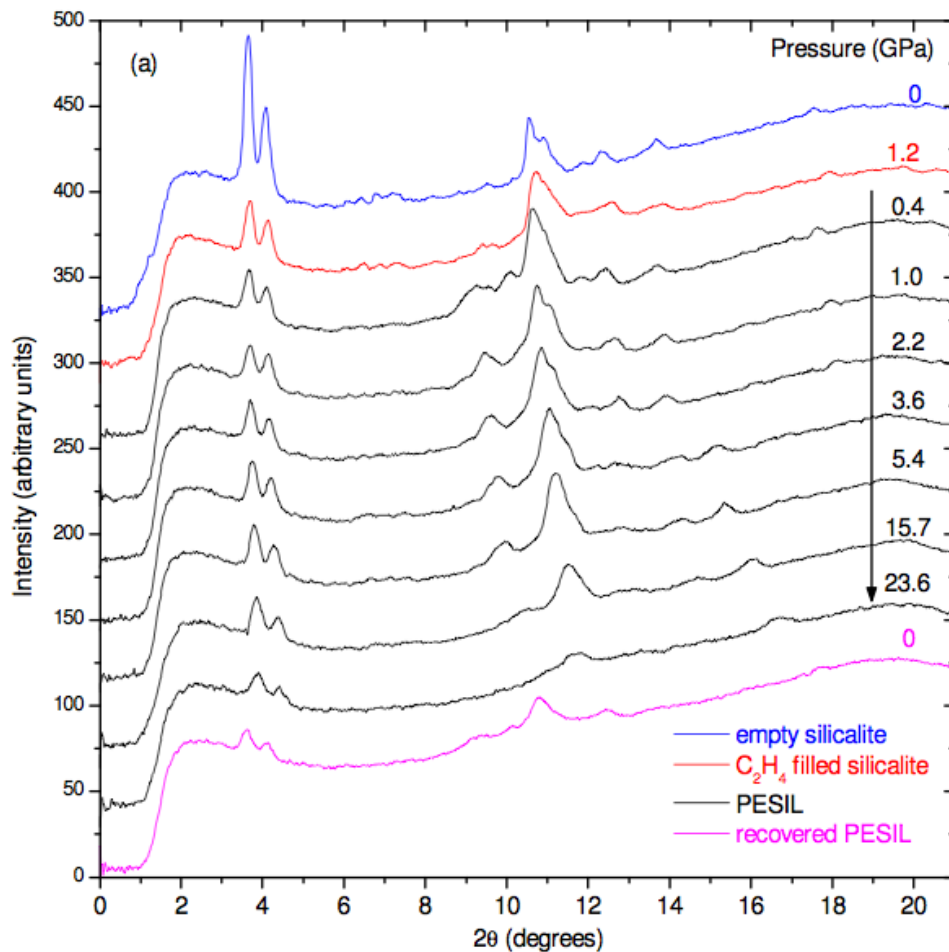


Figura 5.3: Profili di diffrazione 1D della silicalite vuota (blue), della silicalite con canali riempiti di etilene (rossa), del PESIL a varie pressioni (nera), del PESIL dopo compressione (viola). $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$.

diatamente come l'intensità dei picchi di Bragg a bassi angoli, dovuti alla silicalite, si riduce quando vengono riempiti i canali con etilene o polietilene. Questo comportamento é totalmente analogo a quello osservato per la silicalite riempita con CO_2 o Ar.

Il profilo di diffrazione del PESIL a 0.4 GPa presenta nuovi picchi a circa 10° , non presenti nel diffrattogramma della silicalite vuota e in quello relativo alla silicalite

con canali riempiti di etilene. Sono quindi dovuti al polietilene che si é formato esternamente alla silicalite.

La cella cristallografica della silicalite con le cavità saturate di polimero é ortorombica con gruppo spaziale Pnma. Aumentando la pressione applicata al campione, non si genera amorfizzazione della struttura fino a 24 GPa, ma si osserva una successiva diminuzione dell'intensità dei picchi di Bragg.

Non si notano transizioni di fase della struttura.

Ogni picco del diffrattogramma registrato si interpola con una Gaussiana ottenendone il valore medio. Attraverso la legge di Bragg (3.12) si ricava il *d-spacing* del reticolo cristallino reciproco, in quanto si conosce la λ (0.71073 Å) e l'angolo di diffrazione. Viene inserito il valore trovato nel software CheckCell che, data una nota struttura della cella elementare, ortorombica nel nostro caso, opera nel seguente modo:

1. vengono generati i parametri a, b, c della cella elementare;
2. viene calcolato il *d-spacing* relativo ai parametri generati e alla nota struttura della cella diffrattografica;
3. se il valore del *d-spacing* calcolato non coincide con quello sperimentale il processo torna al punto 1, altrimenti le iterazioni terminano e vengono comunicati i parametri a, b, c trovati.

In questo modo, per il PESIL a pressione ambiente, si ricavano i seguenti parametri:

a	20.100 Å
b	20.071 Å
c	13.469 Å
V	5434 Å ³
densità	2.054 gcm ⁻¹
espansione termica	7x10 ⁻⁵ K ⁻¹

L'analisi dei dati di diffrazione alle varie pressioni permette di ricavare il volume della cella cristallografica in funzione della pressione (equazione di stato, EOS mostrato in Fig.5.4). Infine i dati sperimentali di EOS sono stati interpolati con l'Eq.1.1 in modo da ricavare il *Bulk Modulus*: $B_0 = 26.7GPa$.

Dall'elaborazione dell'analisi su cristallo singolo di PESIL, compiuta nel Laboratorio Charles Coulomb dell'Université MontPellier, si ottiene l'immagine della struttura della cella cristallina del materiale studiato (Fig.5.5)

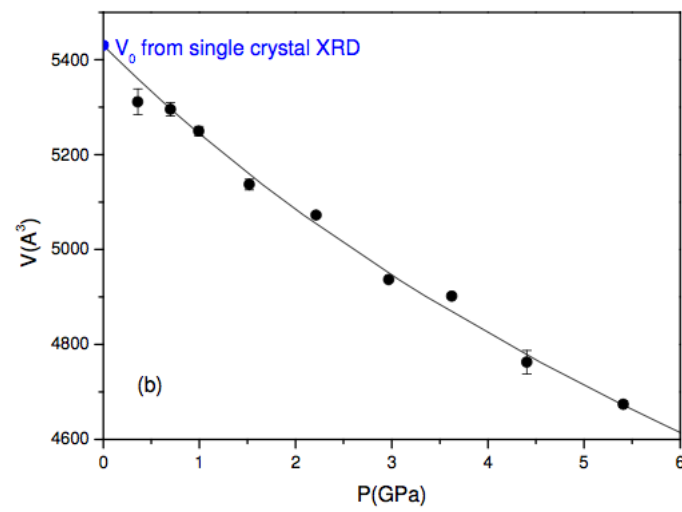


Figura 5.4: Grafico dell' equazione di stato (Eq.1.1): volume della cella cristallografica vs. pressione

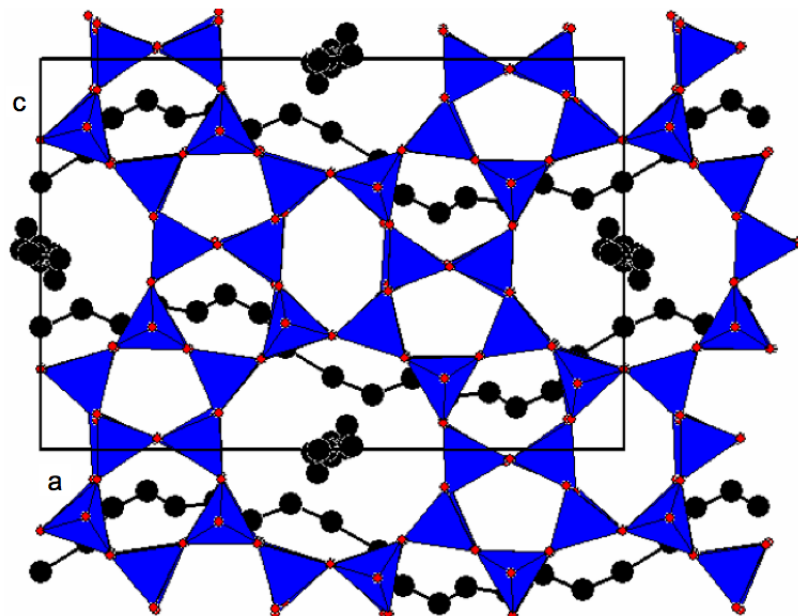


Figura 5.5: Struttura del PESIL ottenuta da misure su cristallo singolo. Gruppo spaziale Pnma. I poliedri blu sotto tetraedri di silicalite. Le circonferenze nere sono gli atomi di C, sono stati omessi gli H.

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro di Tesi si riporta la sintesi e la caratterizzazione strutturale di un nuovo materiale composito, il PESIL. Questo materiale é stato realizzato mediante una polimerizzazione foto-indotta ad alta pressione dell'etilene all'interno delle cavità di una zeolite di sintesi composta da SiO_2 pura, da qui il nome silicalite, elettricamente neutra e non catalitica. Come già studiato precedentemente, inserendo molecole gassose all'interno dei canali della silicalite si migliora la rigidità del materiale, infatti si registra un Bulk Modulus per la silicalite riempita da molecole di CO_2 o Ar di 36.7 GPa, contro un valore di 13.6 GPa ottenuto per la silicalite vuota. Nel caso della silicalite piena, non si osserva amorfizzazione, almeno fino a 24 GPa, mentre nel caso di silicalite vuota la struttura cristallina amorfizza fra 6 e 9 GPa. Il composito non può essere preparato inserendo il polietilene direttamente nei canali della silicalite perché la struttura a zig-zag delle catene, assunta per minimizzare le repulsioni steriche degli idrogeni, fa sì che queste abbiano dimensioni maggiori di quelle del canale. Abbiamo perciò caricato etilene liquida insieme alla silicalite ed applicando pressione abbiamo verificato il riempimento della zeolite tramite spettroscopia Raman. Irraggiando il materiale così prodotto con radiazione UV (350 nm) abbiamo realizzato la polimerizzazione in situ producendo un polietilene lineare. La polimerizzazione é ovviamente guidata dalle caratteristiche strutturali, ovvero dal piccolo diametro dei canali, dove l'etilene può entrarvi in una sola orientazione, parallela all'asse del canale, incontrando un'altra molecola, di monomero o polimero a seconda del grado di avanzamento della reazione, con la stessa orientazione. La formazione del polimero ramificato implicherebbe un avvicinamento perpendicolare tra i due reagenti, ma nessuno dei due é talmente piccolo da poter ruotare all'interno del canale. Soltanto i canali formati da dieci unità tetraedriche contengono al loro interno il polietilene, quelli con dimensioni inferiori, per ovvi motivi sterici, rimangono vuoti. Due catene di polietilene si formano lungo il canale perpendicolare, cioè quello lungo l'asse b della cella cristallografica, e modificano il proprio scheletro. Le catene acquistano una notevole torsione angolare dei legami C-C e C-H

che costringe il polimero a deviare dalla forma a zig-zag acquistandone una meno stabile dove le repulsioni steriche non sono minimizzate. Le due catene polimeriche che giacciono nei canali del piano ac, oltre alla deformazione della geometria dei legami, devono seguire la forma sinusoidale dei canali del materiali che le ospita. La forte denaturazione dello scheletro del polimero in questi ultimi canali viene evidenziata dallo spettro IR che indica la presenza di disordine strutturale delle catene. L'alta forza esercitata dal polimero all'interno della struttura della silicalite, macroscopicamente viene registrata come un aumento del Bulk Modulus che per il PESIL vale 26.7 GPa avvicinandosi a quella dell' α -quarzo. La densità del PESIL è di 2.0541 g/cm³ cioè il 22% più bassa rispetto al quarzo e il 2.0% più elevata di quella della silicalite. È da sottolineare come la fase cristallina della silicalite cambi a seconda del materiale inserito nei canali. In condizioni ambiente, la silicalite vuota è monoclinica, inserendo all'interno dei canali CO₂ o Ar diventa ortorombica, mentre nel PESIL è pseudo-tetragonale (quasi tetragonale) in quanto a e b differiscono solo per lo 0.1%.

Dalle analisi condotte sul cristallo singolo di PESIL, dai colleghi del CNRS nel laboratorio di MontPellier, è emersa una caratteristica particolare di questo materiale: il coefficiente di dilatazione termica, definito come

$$\beta = \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P$$

è quasi nullo. Questo è dovuto al fatto che mentre la silicalite ha espansione termica negativa, al contrario, il polietilene possiede una $\beta > 0$, di modulo quasi uguale. Nel PESIL le due componenti si sommano algebricamente generando un materiale con coefficiente di dilatazione termica $\beta = 7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Le caratteristiche elencate rendono il PESIL un ottimo materiale per usi aerospaziali, come supporto per ottiche di precisione e altre applicazioni tecnologiche dove è necessario un materiale resistente, leggero e con espansione termica nulla. In più la sintesi di questo composto ha dimostrato che si possono ottenere dei nano-materiali con caratteristiche specifiche a seconda del polimero che si inserisce nella silicalite. Quindi in futuro si potrà sfruttare i canali delle zeolite per ottenere materiali utili per applicazioni elettroniche e fotoniche.

Bibliografia

- [1] V. Schettino and R. Bini
Constraining molecules at the closest approach: chemistry at high pressure.
Chem. Soc. Rev. 36, (2007) 869-880.

- [2] L. Ciabini, M. Santoro, R. Bini, and V. Schettino
High pressure photoinduced ring opening of benzene.
Phys.Rev.Lett. 88 (2002) 085505-1:4.

- [3] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, and V. Schettino
High pressure synthesis of crystalline polyethylene using optical catalysis.
Nature Mater. 3 (2004) 470-475.

- [4] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, and V. Schettino
Laser-Induced Selectivity for Dimerization versus Polymerization of Butadiene
under Pressure.
Science 295 (2002) 2058-2060

- [5] Haines, J., Cambon, O., Levelut, C., Santoro, M., Gorelli, F. Garbarino, G.
Deactivation of pressure induced amorphization in silicalite SiO₂ by insertion of
guest species.
J. Am. Chem. Soc. 132, 8860-8861 (2010).

- [6] Coasne, B. et al.
Enhanced mechanical strength of zeolites by adsorption of guest molecules.
Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 20096-20099 (2011).

- [7] Santoro, M., Gorelli, F., Haines, J., Cambon, O., Levelut, C. Garbarino, G.
Silicon carbonate phase formed from carbon dioxide and silica under pressure.
Proc. Natl Acad. Sci. USA 108, 7689-7692 (2011).

- [8] A. Sartbaeva, J. H. and O. Cambon, M. Santoro, F. Gorelli, C. Levelut, G.
Garbarino, S. A. Wells

- Flexibility windows and compression of monoclinic and orthorhombic silicalites.
Phy. Rev. B 85, 2012, 064109
- [9] J. Haines, O. Cambon, C. Levelut, M. Santoro, F. Gorelli, and G. Garbarino
Deactivation of pressure-induced amorphization in silicalite SiO_2 by insertion of
guest species.
J Am Chem Soc. 132, 2009 ,8860-1
- [10] L. Fontana, M. Santoro, R. Bini, Q. Vinh, and S. Scandolo.
High-pressure vibrational properties of polyethylene.
J Chem Phys. 2010 Nov 28;133(20):204502.
- [11] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino.
High-pressure synthesis of crystalline polyethylene using optical catalysis
Nat Mater. 2004 Jul;3(7):470-5.
- [12] F. Bassani, U. M. Grassano.
Fisica dello stato solido
Bollati Boringhieri, 2000.
- [13] A. Guagliardi, N. Masciocchi.
Analisi di Materiali Policristallini mediante Tecniche di Diffrazione;.
Insubria University Press, 2007.
- [14] J. Haines, C. Levelut, A. Isambert, P. Hebert, S. Kohara, D. A. Keen, T.
Hammouda, D. Andrault
Topologically Ordered Amorphous Silica Obtained from the Collapsed Siliceous
Zeolite, Silicalite-1-F: A Step toward "Perfect" Glasses.
J. Am. Chem. Soc. 131, 2009, 12333-12338
- [15] A. P. Hammersley
FIT2D: An Introduction and Overview.
- [16] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg.
Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the
ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar.
J. Appl. Phys. 49, 1978, .
- [17] Schettino V, Bini R.
Constraining molecules at the closest approach: chemistry at high pressure.
Chem. Soc. Rev. 36, 2007, 869-80.
- [18] J. G. Harris, K. H. Yung.
Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as

Predicted by a Simple Molecular Model.

Phys. Chem. 99, 1995, 12021.

[19] B. Coasne, J. Haines, C. Levelut, O. Cambon, M. Santoro, F. Gorelli, G. Garbarino.

Enhanced mechanical strength of zeolites by adsorption of guest molecules.

Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2011, 20096-20099.