

Università degli Studi di Firenze

SCUOLA DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

Corso di Laurea Triennale in Chimica

Reattività indotta dalla pressione
nel cristallo di triazina

Pressure induced reactivity
of crystalline triazines

Candidato: **Lorenzo Tesi**

Relatore: **Prof. Roberto Bini**

Anno Accademico 2011-2012



Indice

Introduzione	4
Capitolo 1 - Proprietà strutturali, vibrazionali ed elettroniche della triazina	14
Capitolo 2 – Strumentazione e Metodo	24
2.1 Membrane Diamond Anvil Cell	24
2.2 Gasket	28
2.3 Preparazione della cella e caricamento del campione	28
2.4 Misura della pressione	30
2.5 Spettrofotometro FTIR	33
2.6 Misure di assorbimento	35
2.7 Fluorescenza a due fotoni	36
2.8 Set up e misurazione della fluorescenza	39
Capitolo 3 – Risultati Sperimentali	43
3.1 Misure d'infrarosso	43
3.2 Misure di assorbimento e fluorescenza	63
Capitolo 4 – Discussione	69
Conclusioni	79
Bibliografia	81

Introduzione

La comprensione dei processi chimici e fisici che avvengono in condizioni estreme di pressione, come quelle che ad esempio caratterizzano il nostro pianeta ($10^5 - 10^9$ Pa), non può prescindere da studi di laboratorio e quindi dallo svilupparsi di nuove tecniche che solo negli ultimi anni hanno permesso di studiare il comportamento di composti variando molto il parametro pressione.

Per la generazione delle alte pressioni possono essere presi in considerazione due approcci: uno statico e l'altro dinamico. Il primo consiste nel produrre un'alta pressione statica ad opera di una Cella a Incudine di Diamanti (DAC) che può generare fino a 3Mbar (300 GPa). Il secondo avviene tramite la compressione ad Onda d'Urto [1]. Questo processo dinamico produce un incremento di pressione dovuto all'attraversamento di un'onda d'urto nel campione. L'onda è generata meccanicamente o tramite impulsi laser ad

altissima potenza e permette di raggiungere pressioni e temperature elevatissime (10Mbar = 1 TPa) ma non permette di mantenere stabili questi valori, né di variarli indipendentemente tra loro e con continuità. La durata di pochi microsecondi dell'urto determina l'intervallo temporale in cui può essere studiato il composto, per questo motivo il metodo statico è più vantaggioso per la capacità di far variare con continuità la pressione in maniera indipendente dalla temperatura, riuscendo inoltre a mantenerla stabile per un tempo indefinito. Questo approccio, abbinato ad altri metodi non distruttivi e non interferenti, come ad esempio FTIR o Raman o misure di fluorescenza, rende possibile analizzare il campione via via che se ne aumenta la pressione e di conseguenza vedere come esso evolva all'aumentare di quest'ultima. Si possono così ottenere informazioni dettagliate sugli effetti della pressione e, ad esempio, sui meccanismi di reazioni chimiche e come queste siano modificate dalla pressione [2].

Dal punto di vista della sintesi il grande vantaggio nell'uso della pressione come attivatore, iniziatore o regolatore della reazione chimica sta nell'alta selettività delle reazioni, nell'assenza di solvente e nella capacità di permettere percorsi di reazione apparentemente inusuali. In questo contesto hanno destato particolare interesse studi di reattività indotta dalla pressione di composti aromatici ed eteroaromatici, grazie alla possibilità di sintetizzare nuovi materiali idrogenati amorfi con particolari e inusuali proprietà [2].

La pressione è infatti un parametro termodinamico di grande importanza per gli equilibri chimici e cinetici e il suo effetto più rilevante è di ridurre il volume del sistema. Nel caso di sistemi molecolari, questo effetto comporta una diminuzione della distanza tra le molecole del composto con un conseguente aumento della forza repulsiva intermolecolare che può arrivare ad essere comparabile con la forza intramolecolare. In queste condizioni il sistema è termodinamicamente instabile e l'energia libera minima è raggiunta attraverso una totale riorganizzazione dei legami chimici del materiale ad opera di processi quali ionizzazione, polimerizzazione, metallizzazione, ecc. La reattività dei composti molecolari ad alte pressioni può essere equivalentemente vista considerando che con la drastica riduzione del volume disponibile, la densità elettronica $\rho(r)$ aumenta fortemente e l'energia cinetica degli elettroni coinvolti nel legame chimico predomina sull'interazione attrattiva. Questo effetto si verifica soprattutto quando sono presenti nel composto legami insaturi. Il sistema reagirà sostituendo i legami multipli ed i deboli legami intermolecolari con una distribuzione di nuovi legami singoli [2].

Il ruolo fondamentale che ricoprono gli stati elettronici delle molecole nelle reazioni ad alta pressione è stato discusso da molti autori [3-5]. La compressione del composto porta ad una sovrapposizione degli orbitali molecolari delle molecole adiacenti che determina la delocalizzazione

elettronica. In termini di stati elettronici, questo generalmente corrisponde ad una riduzione della differenza di energia tra lo stato fondamentale e gli stati eccitati con un loro possibile mescolamento. Questo processo può essere estremamente importante per quanto riguarda la reattività che può essere favorita in quanto le caratteristiche di non legame danno luogo a specie maggiormente instabili e quindi reattive. Questo è vero soprattutto per i legami π che risentono della pressione più dei legami σ che hanno una minore sovrapposizione a pressione ambiente. Una verifica sperimentale è data dal fatto che in generale le transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ risentono molto della compressione. A causa della complessità del sistema, però, spesso è difficile sapere nel dettaglio come gli stati elettronici risentiranno della pressione, ad esempio quantificando la differenza di energia che si verrà ad avere con l'incremento della pressione [6].

Questa importanza degli stati elettronici eccitati nell'innescare reazioni chimiche ad alta pressione è stata evidenziata e sfruttata utilizzando eccitazioni selettive che hanno permesso di abbassare anche di molto le pressioni di reazione [5]. La fotoinduzione inoltre aiuta molto lo studio dei meccanismi di reazione, oltre a portare vantaggi quali l'alta selettività e l'alta qualità dei materiali polimerici ottenuti partendo da idrocarburi semplici, e ciò dimostra il potenziale di questo approccio per la sintesi di nuovi materiali [6-10].

Infine, poiché alcuni di questi processi sono reversibili, una questione fondamentale concerne la via per portare il prodotto a condizioni ambiente anche in una forma metastabile, per usarlo, ad esempio, come materiale energetico, nel caso di composti azotati, o come materiale con elevata resistenza nel caso del monossido di carbonio [11, 12].

Ad oggi sono molti gli studi riguardanti reazioni di idrocarburi che ad alte pressioni danno prodotti quali polimeri, nel caso dell'acetilene [13], dell'etilene [10] e del butadiene [7], oppure amorfi come nel caso del benzene [2, 6]. I sistemi aromatici in questo ambito sono di particolare interesse. La stabilità dell'anello aromatico impedisce la reazione, se non in condizioni drastiche di pressione, mentre l'alta simmetria delle molecole e l'elevata delocalizzazione elettronica non permettono l'identificazione di percorsi di reazione preferenziali. Il benzene è il sistema aromatico il cui comportamento ad alta pressione è stato più studiato. A 23 GPa e temperatura ambiente il benzene inizia a reagire ed è stata osservata, tramite misure di assorbimento infrarosso, che a tale pressione inizia ad apparire una banda nella regione degli stretching C-H saturi indicante l'apertura dell'anello [14]. La reazione si completa però solo durante il rilascio della pressione a causa dell'alta densità del sistema. Il prodotto è un materiale disordinato che deriva dall'apertura dell'anello benzenico e contenente legami C-C saturi ed insaturi. L'analisi del recuperato solido tramite raggi X dimostra che il campione è completamente amorfo. La

verifica dell'assenza di perdita di idrogeno, così come tutte le osservazioni precedenti, suggeriscono che il prodotto di reazione consista in una forma di carbone idrogenato amorfo a-(C:H) [15-17]. Questo materiale è interessante da un punto di vista tecnologico poiché possiede un'elevata resistenza all'usura, un basso coefficiente di attrito, una costante dielettrica bassa ed una grande resistenza alla rottura e potrebbe essere usato in ottica, elettronica, meccanica e anche come coating per applicazioni biomediche [15].

Preziose informazioni riguardanti il meccanismo di reazione sono state ottenute dalla caratterizzazione delle proprietà elettroniche [6]. Lo spettro di fluorescenza a due fotoni mostra un complesso cambiamento di struttura con la pressione a causa della simultanea emissione del monomero e dell'eccimero. Lo shift di pressione della fluorescenza del monomero rivela una diversa compressione tra lo stato elettronico fondamentale e quello eccitato. La formazione dell'eccimero strutturale avviene con l'incremento della pressione, aumentando velocemente sopra i 5 GPa, coinvolgendo molecole sui siti equivalenti del cristallo che sono favorevolmente arrangiati in una configurazione parallela. Queste specie rappresentano i siti centrali per la trasformazione del benzene in carbone idrogenato amorfo. Questo comportamento, che è insolito per la reattività degli idrocarburi sotto pressione, può essere spiegato con l'emergere di una progressiva stabilizzazione del dimero all'aumentare della pressione. Dall'analisi risulta

evidente che la reazione avviene non per la presenza di difetti nel cristallo, ma è intrinsecamente dipendente dalla struttura del cristallo [6]. La formazione di questi dimeri strutturali è, in linea teorica, sempre possibile in sistemi con legami π . La stabilità e la concentrazione di queste specie possono fortemente modificare le proprietà ottiche e rappresentare un sito preferenziale per le trasformazioni chimiche. Quanto precedentemente detto conferma l'importanza della caratterizzazione degli stati elettronici per comprendere il coinvolgimento e l'influenza della variazione della struttura elettronica nella reattività ad alta pressione dei sistemi molecolari.

Lo studio della reattività fotoindotta ad alta pressione delle molecole eteroaromatiche è una nuova frontiera in questo campo. Queste ultime sono molecole con proprietà simili al benzene che possono portare a nuovi importanti sviluppi nella ricerca di materiali con particolari proprietà chimico-fisiche e nella conoscenza dei sistemi aromatici. I composti eterociclici aromatici sono strutture cicliche che presentano carattere aromatico, costituite non solo da atomi di carbonio, ma anche da atomi di azoto, zolfo ed ossigeno. Alcuni esempi di molecole rappresentanti questa branca di composti sono il tiofene, il furano, il pirrolo, la piridina. La nostra attenzione si è rivolta soprattutto a sistemi aromatici con presenza di atomi di N. Infatti composti di carbonio (azoto) idrogenato amorfo α -(C:N:H) mostrano promettenti proprietà tribologiche (ovvero proprietà legate all'attrito) [18-20]. Inoltre, comparando il

carbone idrogenato amorfo con il carbone (azoto) idrogenato amorfo notiamo un cambiamento nelle proprietà come ad esempio un incremento della durezza e resistenza meccanica che superano quelle del diamante, una grande ripresa elastica e un aumento della conduttività [18]. Tutte queste particolari proprietà, unite al possibile impiego di questi composti per scopi energetici, sono alla base dell'interesse per le proprietà chimiche, fisiche ed elettroniche e per come esse vengano modificate dalla pressione. La piridina è particolarmente interessante dal punto di vista del suo ricco polimorfismo simile al benzene e dovuto a fasi cristalline metastabili che si formano ad alta pressione. Infatti la piridina possiede tre diverse fasi: la fase I, la fase II ed una fase vetrosa. Per quanto riguarda invece la reattività, la piridina reagisce quando compressa a 18 GPa per dare un composto carbone (azoto) idrogenato amorfo. Da analisi infrarosso e di fluorescenza a due fotoni, è però stato osservato che la reazione avviene sui difetti strutturali della piridina e non ha quindi un'origine strutturale come nel caso del benzene. Questa differenza è attribuita alla rigidità della struttura cristallina, dovuta alla rete di legami a idrogeno, che non permette la sovrapposizione delle densità π delle molecole vicine. Da un punto di vista elettronico questo si verifica con l'assenza della formazione di eccimeri, che è dimostrato essere lo step iniziale necessario a far partire la reazione, come nel caso del benzene [21, 22].

In questo lavoro la nostra attenzione si è concentrata su un sistema

eteroaromatico con più atomi di azoto, la s-triazina. Lo studio della reattività e delle proprietà elettroniche della triazina ha lo scopo di verificare se questa sia più reattiva della piridina, e come le proprietà elettroniche varino all'aumentare della pressione. Inoltre questo sistema possiede un'uguale concentrazione di C ed N rappresentando perciò un materiale di partenza potenzialmente molto interessante per l'alto contenuto in azoto. Per quanto riguarda le proprietà chimico-fisiche, abbiamo già visto che generalmente la presenza di atomi di azoto modifica le proprietà del carbone idrogenato amorfo aprendo le porte a nuovi materiali con particolari caratteristiche. Inoltre i composti poliazotati rivestono un grande interesse per scopi energetici. Questi composti possono rivelarsi di grande utilità grazie alla loro capacità di immagazzinare energia e quindi ad un loro possibile impiego come combustibili. Abbiamo perciò scelto la triazina e ne abbiamo valutato il comportamento ad alte pressioni attraverso misure di assorbimento infrarosso e misure di fluorescenza a due fotoni. Tutte le misure sono state effettuate su cristalli di triazina (solida). La pressione è stata variata con un metodo statico, ovvero ad opera della Cella a Incudine di Diamanti (DAC).

Il presente lavoro di tesi è organizzato nel seguente modo. Nel primo capitolo è stata fatta una breve introduzione sulle proprietà della triazina dal punto di vista strutturale, vibrazionale ed elettronico, in base a quanto riportato in letteratura, per inquadrare meglio la molecola che abbiamo scelto di studiare.

Nel secondo capitolo è riportata la descrizione degli strumenti utilizzati nel corso del nostro studio e le tecniche mediante cui l'analisi è stata effettuata. Tutti i risultati sperimentali che abbiamo ottenuto sono esposti nel capitolo 3 e la loro discussione, con un confronto con la piridina, è argomento del quarto capitolo. Nel quinto capitolo, infine, sono riportate le conclusioni al nostro lavoro di tesi.

Capitolo 1

Proprietà strutturali, vibrazionali ed elettroniche della triazina

La 1,3,5-triazina, anche chiamata s-triazina è un composto organico di formula $(\text{HCN})_3$. Questo è un anello eteroaromatico che appartiene alla famiglia delle azine.

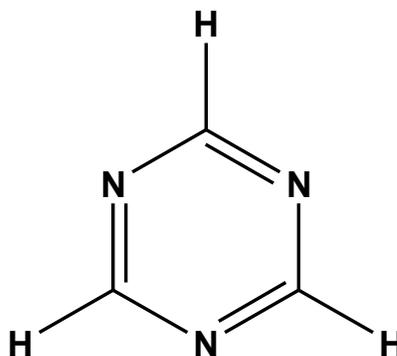


Figura 1.1 - S-triazina

La molecola di triazina ha un totale di 21 modi di vibrazione. La molecola isolata di triazina appartiene al gruppo di simmetria D_{3h} . Da analisi infrarosso

e Raman sulla triazina in fase di vapore e liquida sono stati assegnati tutti i modi alle corrispettive vibrazioni [23].

Mode (v)	Sym type	Activity	Description of vibration	IR_(gas)	Raman (liq)	Raman (solid)
v ₆	E'	IR, R _d	CH str, out-of-phase	3057	-	-
v ₁	A ₁ '	R _p	CH str, in-phase	-	3042	3043
v ₇	E'	IR, R _d	Quadrant str, ring + CH rk	1557	1555	1548
v ₈	E'	IR, R _d	CH rk+ring semi-circle str	1409	1410	1404
v ₄	A ₂ '	Inactive	CH rk, in-phase	1367	-	1358
v ₉	E'	IR, R _d	Semi-circle str, ring+CH rk	1172	1176	1171
v ₂	A ₁ '	R _p	C radial, in-phase	-	1132	1123
v ₁₃	E''	R _d	CH wag, out-of-phase	-	1031	1031
v ₃	A ₁ '	R _p	N radial, in-phase	-	992	991
v ₅	A ₂ '	Inactive	Sextant stretch, ring	938	-	-
v ₁₁	A ₂ ''	IR	Sextant out-of-plane bend+ CH wag	927	-	-
v ₁₂	A ₂ ''	IR	Sextant out-of-plane bend, ring	737	-	-
v ₁₀	E'	IR, R _d	Quadrant in-plane bend, ring	676	676	675
v ₁₄	E''	R _d	Quadrant out-of-plane bend, ring	-	340	338

Tabella 1.1 - Frequenze osservate e calcolate per lo spettro vibrazionale della triazina con relativo assegnamento dei modi e descrizione della vibrazione

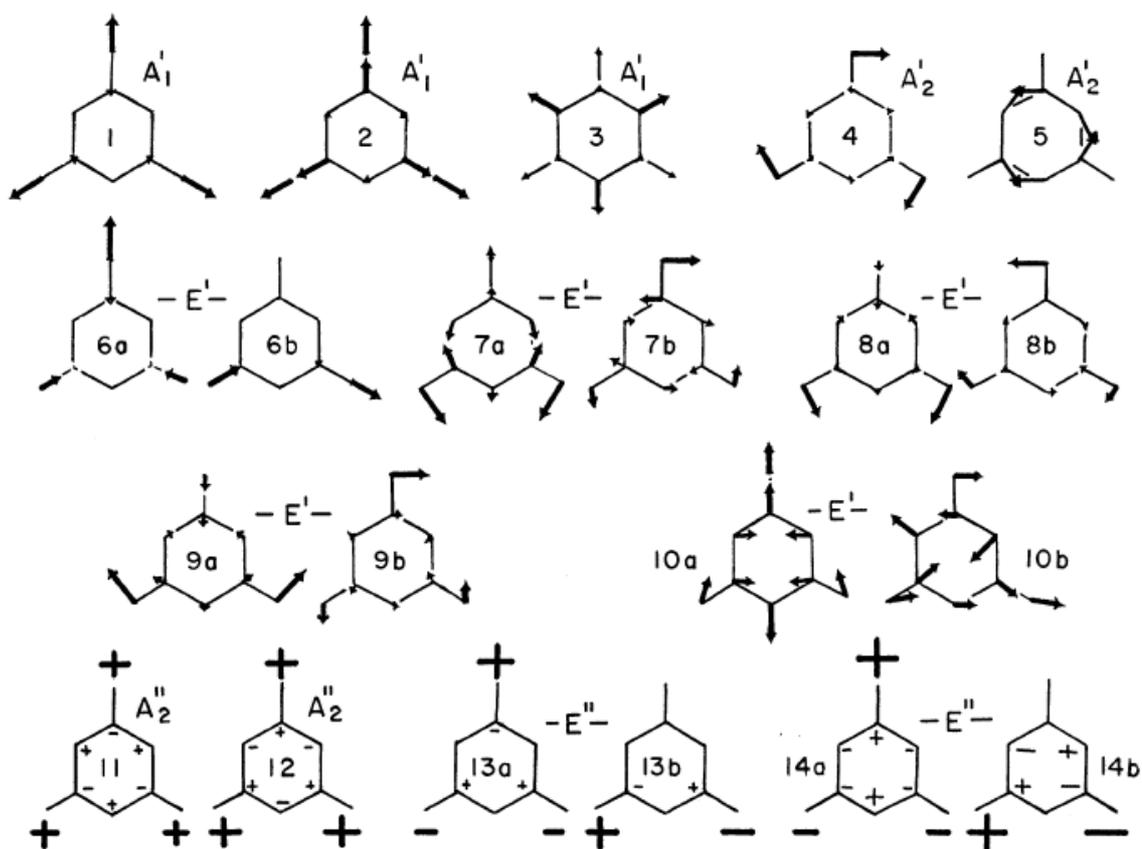


Figura 1.II – Descrizione dei vari modi di vibrazione della triazina

La triazina a pressione e temperatura ambiente ha una struttura romboedrica $R\bar{3}c$ di simmetria del cristallo D_{3d} di sito D_3 . Abbassando la temperatura si ha una transizione di fase con il passaggio dalla forma romboedrica a quella monoclina di simmetria del cristallo C_{2h} e di sito C_2 . La soglia della transizione è stimata a 198 K [24, 25].

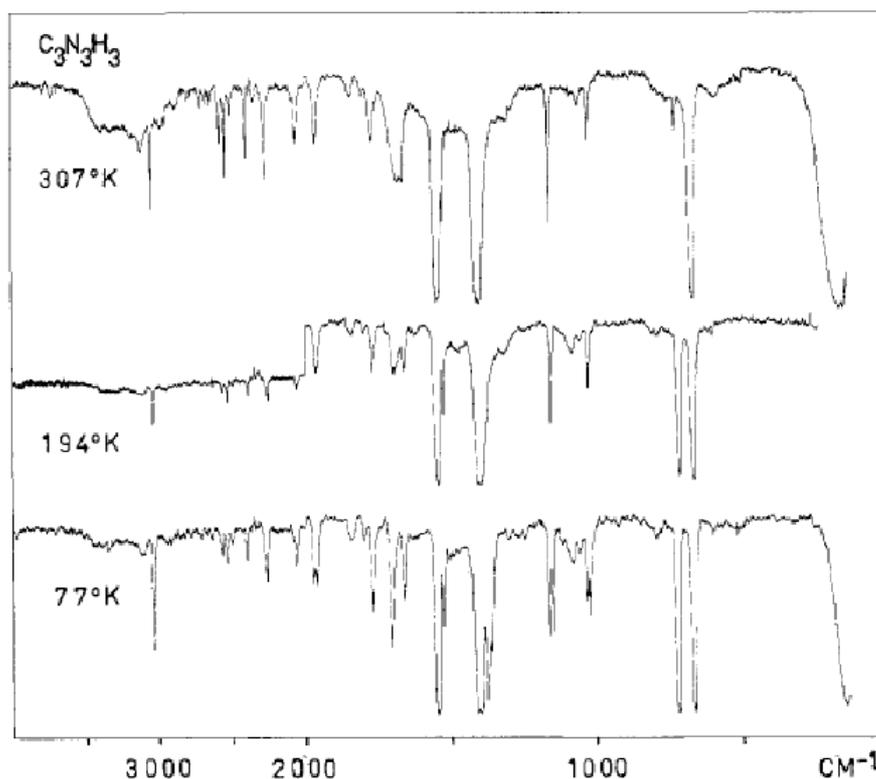


Figura 1.III – Spettri di assorbimento infrarosso della triazina solida a 77 K, 194 K (fase monoclina) e 307 K (fase romboedrica)

La fase romboedrica ha due molecole per cella centrate sui siti di Wyckoff di tipo $\bar{a}(D3)$, con i nuclei 3C, 3N e 3H sui siti $\bar{c}(C2)$ dell'unità di cella [24].

La fase monoclina ha sei molecole per cella unitaria e sempre due per cella primitiva [25]. In questa fase c'è una contrazione delle dimensioni dell'unità di cella. Infatti a temperatura ambiente le dimensioni della cella esagonale sono $a = 9.65 \text{ \AA}$ e $c = 7.28 \text{ \AA}$, mentre a -133°C si ha $a = 9.51 \text{ \AA}$ e $c = 7.06 \text{ \AA}$.

La tabella mostra i valori delle bande per la fase romboedrica (307 K) e monoclina (77 K) per gli spettri infrarosso e Raman con l'assegnamento dei modi e la simmetria.

Infrared		Raman		Assignment
307 K	77 K	300 K	30 K	
3121,8	3124,6	3109,8	3115,2 3104,6 3096,1	$2\nu_7(A_1' + E')$
3050,6	3051,6	3051,1	3052,7	$\nu_6(E')$
-	-	3042,9	3042,8	$\nu_1(A_1')$
-	-	2946,3	2948,6	$\nu_7 + \nu_8(A_1' + E')$
1554,3	1561,7 1557,2 1550,0	1549,6	1554,4 1547,7	$\nu_7(E')$
1532,9	1534,8 1530,7	-	-	$\nu_9 + \nu_{14}(E'')$ or $\nu_{10} + \nu_{11}(E')$
1410,0	1423,9 1409,6 1386,0 1370,7	1409,9	1417,6 1410,3	$\nu_8(E')$
1166,8	1173,2 1160,3	1175,7	1178,4 1171,8	$\nu_9(E')$
-	-	1124,5	1123,2	$\nu_2(A_1')$
-	-	1112,8	1111,7	$\nu_2(^{13}C^{12}C_2N_3H_3)$
1066,8	-	-	-	$\nu_2 + \nu_{14}(E'')$
1032,9	1040,7 1031,8	1033,5	1043,5 1030,4	$\nu_{13}(E'')$
-	-	991,5	992,0	$\nu_3(A_1')$
-	-	-	980,0	$\nu_3(^{13}C^{12}C_2N_3H_3)$
737,4	727,8	-	726,5	$\nu_{12}(A_2'')$
678,2	677,7	675,0	675,8	$\nu_{10}(E')$
-	-	338,5	338,5	$\nu_{14}(E'')$

Tabella 1.2 – Valori delle frequenze per gli spettri vibrazionali infrarosso e Raman della triazina nelle due relative fasi con assegnamento dei modi di vibrazione

Come esempio della modificazione dello spettro nel passaggio da una fase all'altra si riporta l'evoluzione del modo ν_9 [24].

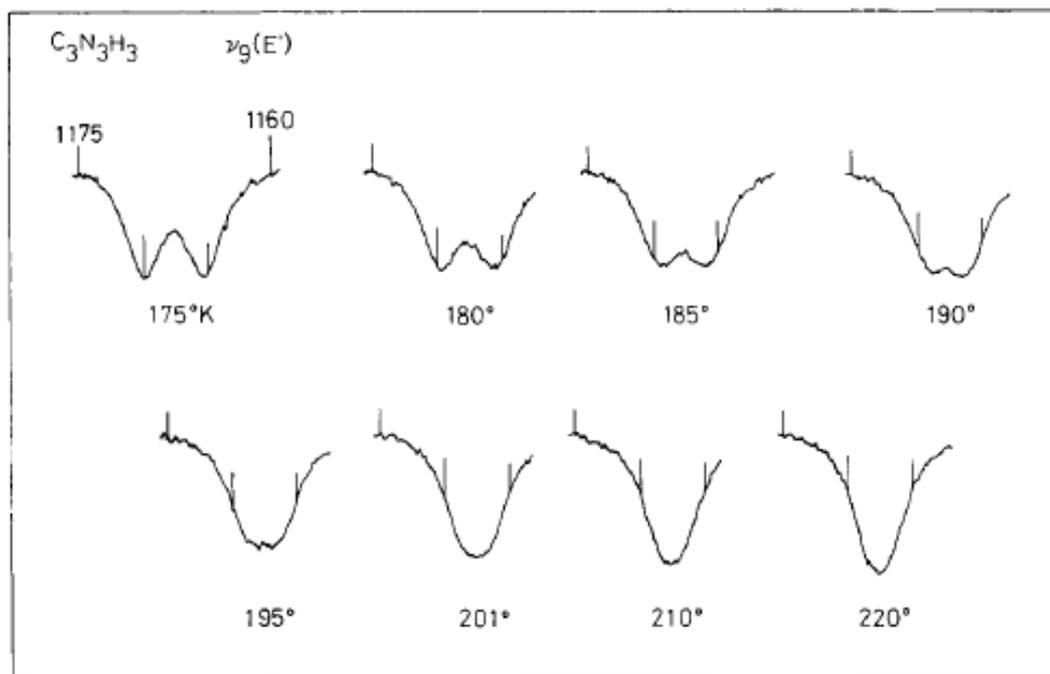


Figura 1.IV – Misure infrarosso sull'evoluzione del modo ν_9 durante la transizione di fase $C2/c \rightarrow R\bar{3}c$ dovuta all'aumento di temperatura. (Risoluzione $0,9\text{ cm}^{-1}$)

Passando alla descrizione delle proprietà elettroniche della triazina, si mostra nella seguente figura lo spettro di assorbimento ad un fotone della triazina in soluzione.

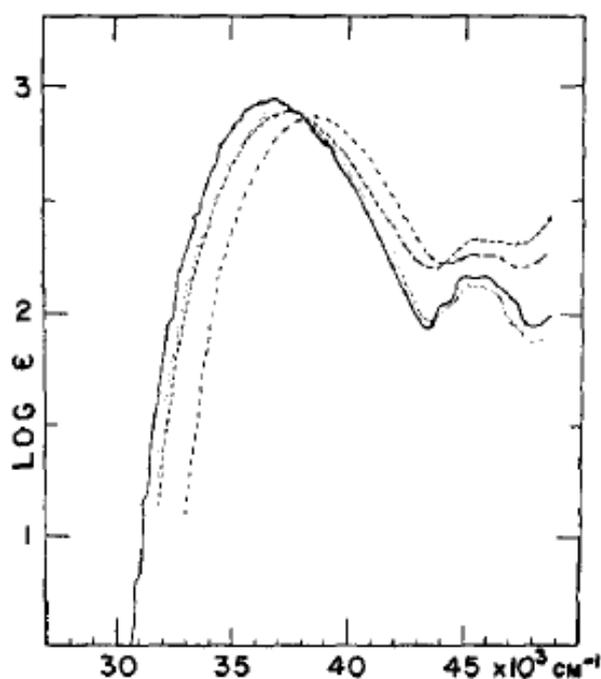


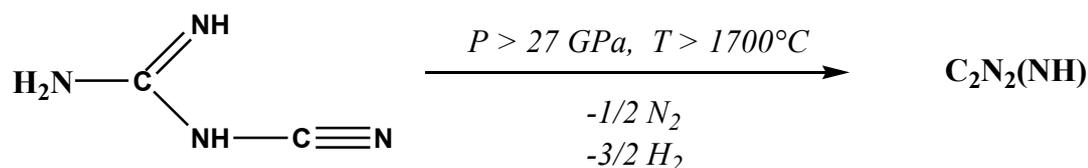
Figura 1.V – Spettro di assorbimento della triazina in soluzione di cicloesano (—), di acetonitrile (...), di metanolo (-----) e di acqua (-·-·-·). ϵ è il coefficiente di assorbività molare

La banda più intensa centrata a 36780 cm^{-1} (in cicloesano) corrisponde alla transizione $n\pi^*$ ed è dovuta a quattro stati di singoletto a bassa energia. Questi stati nascono dal passaggio di popolazione dai due orbitali molecolari di tipo n , di simmetria a_1' ed e' , all'orbitale π^* di più bassa energia, ed hanno simmetria E'' , E'' , A_1'' e A_2'' . Invece quella più debole e centrata a 45350 cm^{-1} è dovuta alla transizione $\pi\pi^*$ di simmetria A_1' , A_2' ed E' [26, 27].

Riguardo alla fluorescenza, un'informazione utile è che l'origine dell'assorbimento è stimato essere a 333 nm e la resa quantica di fluorescenza è dell'ordine di 10^{-4} [28, 29].

Infine, può essere interessante vedere il comportamento di composti simili alla triazina in reazioni innescate dalla pressione. Si riporta di seguito due esempi di reazione a partire da questo tipo di precursori.

Generalmente composti di tipo C_xN_y ottenuti tramite alte temperature e pressioni hanno struttura amorfa o nanocristallina. La prima sintesi di questi composti con struttura cristallina è stata fatta partendo da dicyandiimide (DCDA, $C_2N_4H_4$) sotto alte pressioni e temperature raggiunte irraggiando il campione, posto in una cella DAC, con un laser. Il prodotto ottenuto è un composto in fase solida densa con stechiometria C_2N_3H o $C_2N_2(NH)$.



Mediante varie tecniche diffrattometriche è stato trovato che la struttura è di tipo wurtzite difettata [30].

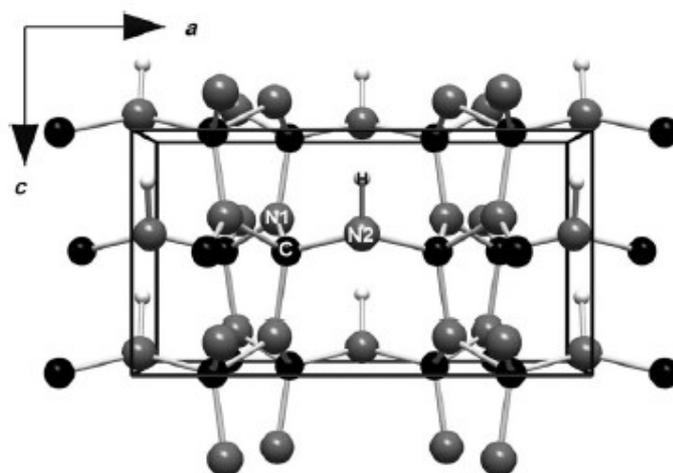


Figura 1.VI – Struttura a wurtzite difettata (dwur) del $C_2N_2(NH)$

Il secondo esempio che riportiamo coinvolge la 2,4,6-triammino-1,3,5-triazina, meglio conosciuto come melamina e la triclورو-1,3,5-triazina, chiamato anche cloruro di cianuro che sono i derivati più comuni della s-triazina.

È stato dimostrato possibile sintetizzare diverse strutture ordinate tipo grafene a partire dal trattamento da questi composti aromatici eterociclici attraverso l'impiego di moderate pressioni e temperature (e.g., $P = 0,5-3$ GPa; $T = 400-600^\circ\text{C}$). In un recente studio è stato infatti sintetizzato un composto con struttura grafenica di composizione $C_6N_9H_3 \cdot xHCl$ ($x < 1$) preparato facendo reagire insieme melamina e cloruro di cianuro a $P = 1,5$ GPa e $T = 550^\circ\text{C}$.

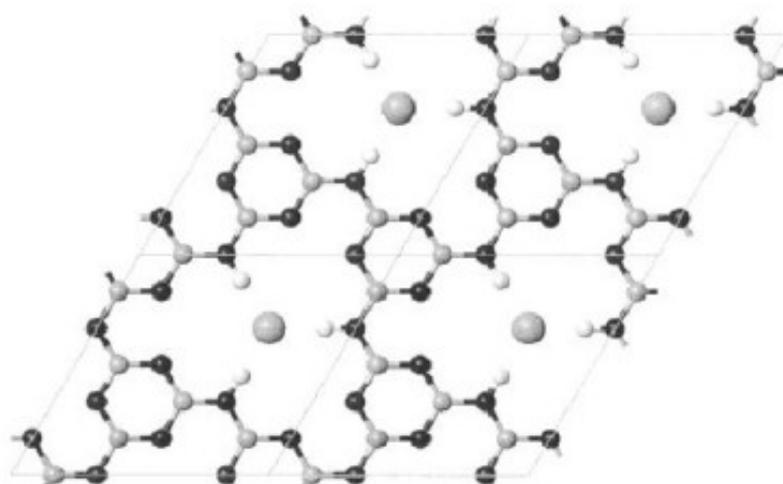


Figura 1.VII – Struttura tipo grafene del prodotto di reazione tra melamina e cloruro di cianuro

Comprimendo ulteriormente a pressione ambiente il campione, è stato visto che a 21 GPa si perde la struttura cristallina e si ottiene un prodotto completamente amorfo. Questa amorfizzazione può essere dovuta al collasso dei vari strati che porta alla formazione di nuovi legami tra gli strati e alla formazione di un denso polimorfo C_xN_y [31].

Capitolo 2

Strumentazione e Metodo

2.1 Membrane Diamond Anvil Cell (MDAC)

Le alte pressioni sono state raggiunte grazie alla DAC, ovvero la Cella ad Incudine di Diamante. Questo dispositivo permette di variare la pressione in modo statico e continuo spaziando da 0,1 fino a 300 GPa. Il metodo è continuo e statico perché permette di scegliere la quantità di forza da imprimere di volta in volta e di mantenerla per un tempo indefinito.

Il funzionamento della DAC è complesso e delicato, non solo perché bisogna operare con movimenti di estrema precisione, essendo l'intero apparato miniaturizzato, ma anche perché ogni DAC è ottimizzata per ottenere un certo risultato, costituendo quindi uno strumento a sé stante. Infatti, in alternativa ai diamanti è possibile usare incudini di acciaio inossidabile, zaffiri o zirconi

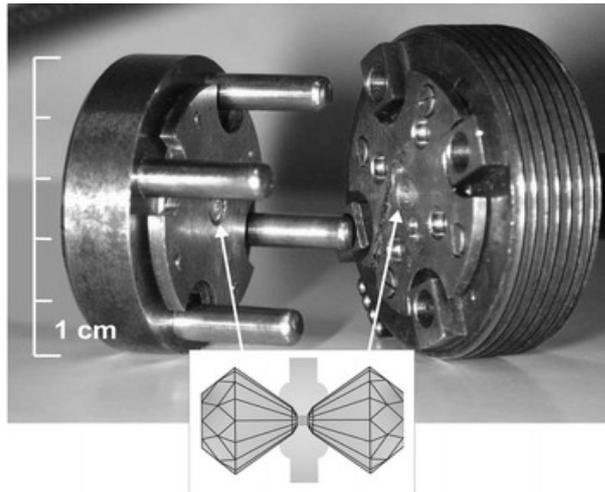


Figura 2.1 – Cella ad incudine di diamante

cubici, carburi di tungsteno o boro, cambiando completamente le condizioni operative.

La cella è composta da due semicelle circolari, ognuna delle quali contenente un diamante con la faccia più piccola rivolta verso l'interno e quella più grande fissata in una piattaforma di acciaio. Quest'ultima è adagiata su una semisfera di carburo di tungsteno che è sistemata in un'apposita guida scavata nel corpo della semicella. Dalla semicella superiore partono quattro spine che scorrono su quattro guide della semicella inferiore. Alla chiusura delle due semicelle, ad opera dell'incastro delle quattro spine, i due diamanti si vengono a trovare con le facce più piccole contrapposte parallelamente e perfettamente l'una contro l'altra. Nella cella è inoltre presente un diodo a Si fissato vicino al diamante, così da permettere un'accurata misura della temperatura all'interno di essa.

Il campione è posto in un foro praticato in una lastrina di metallo interna alla

cella, detto *gasket*, e il tutto è collocato tra le facce piccole dei diamanti. L'imprimere una forza sulla faccia superiore del diamante fa sì che questa venga massimizzata tra le due facce più piccole. È così possibile raggiungere pressioni elevate proprio dove è localizzato il campione.

Lo svantaggio di questo metodo è il basso quantitativo (compreso tra $\sim 10^{-3}$ mm³ a 10 GPa e $\sim 10^{-6}$ mm³ a 100 GPa) di campione analizzabile, essendo le superfici delle facce dei diamanti molto piccole.

L'uso dei diamanti è dovuto alla loro particolare durezza e al fatto che garantiscono 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 suscettibilità magnetiche. I diamanti impiegati in questa tecnica sono sintetici poiché non devono avere impurezze nel reticolo cristallino, e questo si traduce in un basso livello di birifrangenza ed una bassa fotoluminescenza. I tipi più comunemente usati sono l'Ia ed il IIa. Quest'ultimo è il più puro (e costoso) ed adatto in modo particolare per l'IR in quanto caratterizzato da un basso assorbimento infrarosso. I diamanti hanno taglio standard a 16 lati con facce piane e parallele di 2,4 mm di altezza. La faccia più piccola ha un diametro variabile da 50 a 600 μm , mentre la faccia superiore arriva ad avere anche 4 mm di diametro, infatti, la massimizzazione della pressione, esercitata dall'esterno, è dovuta al rapporto tra le dimensioni delle facce superiori ed inferiori del diamante. Maggiore è questo rapporto e

maggiore sarà la massimizzazione della pressione sul campione. La variante di cella ad incudine di diamante con cui abbiamo lavorato è la MDAC, ovvero *membrane diamond anvil cell*. La cella è chiusa all'interno di una membrana metallica collegata tramite un capillare ad una bombola di He e la forza viene prodotta riempiendo di gas tale membrana. Gonfiandosi la membrana, spinge la semicella mobile verso quella fissa, con l'ovvia conseguenza di aumentare la pressione sul campione. Il flusso di He immesso nella membrana è regolato in maniera fine e remota tramite una microvalvola che fa scorrere il gas dalla bombola alla membrana. La pressione generata esternamente può essere visualizzata con l'ausilio di misuratori di pressione, invece quella effettivamente presente all'interno della cella non può essere misurata se non in maniera indiretta una volta completata la procedura di caricamento.

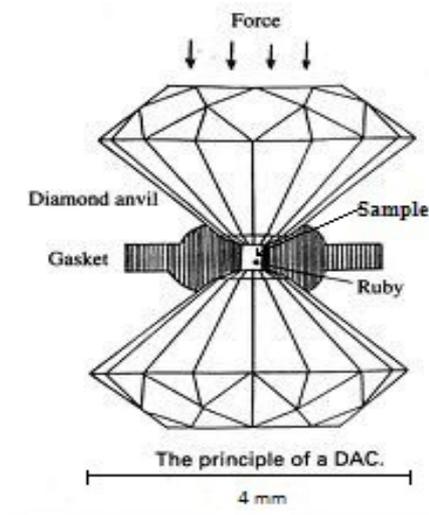


Figura 2.II – Il principio di funzionamento della DAC

2.2 *Gasket*

Il *gasket* è una guarnizione di metallo deformabile di dimensione 12x5 mm e spessore circa 200 μm inerte rispetto al campione usato nell'esperimento (acciaio o renio). Il *gasket* avvolge ad anello le due facce dei diamanti sulle quali si pone il materiale da comprimere e gli impedisce di fluirne fuori, impedendo al tempo stesso un eccessivo avvicinamento dei diamanti che ne porterebbe la rottura. Prima del suo utilizzo viene trattato tramite due processi: l'*indenting* e la foratura. L'*indenting* è un processo atto ad imprimere la forma dei diamanti schiacciando il *gasket* tra di essi. Lo scopo è di ottenere un'area con lo spessore desiderato in corrispondenza delle facce piccole. Infine, tramite un elettroerosore, viene praticato un foro al centro di tale area in cui verrà successivamente deposto il campione. Alla fine del trattamento il *gasket* avrà uno spessore compreso tra 50 e 80 μm ed il foro sarà largo dai 50 ai 300 μm a seconda dell'uso previsto per tale lamina.

2.3 *Preparazione della cella e caricamento del campione*

Per prima cosa si deve allineare i diamanti. Facendo scorrere la semicella superiore rispetto a quella inferiore si avvicinano i diamanti e si osserva al microscopio se le due facce sono sovrapposte. Inoltre si deve controllare che

non vi siano presenti frange d'interferenza, ovvero bande alternativamente buie e luminose dovute all'interferenza, rispettivamente distruttiva e costruttiva, della luce passante attraverso i diamanti. Quando non saranno presenti queste frange saremo sicuri che le facce piccole dei diamanti sono effettivamente parallele tra di loro, altrimenti dovremmo allineare i diamanti tramite quattro viti micrometriche posizionate sulle piattaforme di acciaio delle semicelle. Fatto ciò si procede con la preparazione del *gasket* vista precedentemente. Si effettua quindi la pulitura della cella tramite cartine ottiche imbevute di acetone ed, infine, si mette il *gasket* in un piccolo becker contenente acqua e sapone, prima, ed acetone poi, e si attua la pulizia tramite ultrasuoni. Fissato il *gasket* nella semicella grazie a delle viti micrometriche, si deposita un rubino di diametro generalmente compreso tra 5 e 10 μm all'interno della cella. Per evitare che vada perso durante il caricamento del campione è meglio disporlo il più possibile al centro della faccia del diamante. Il rubino serve a misurare la pressione del campione con un metodo che vedremo in seguito. Arrivati a questo punto si carica il campione. Nei nostri esperimenti è stata usata s-triazina pura al 97,0% comprata da Aldrich. Questa è stata caricata nel *gasket* scegliendo un cristallino dal barattolo tramite un ago. È molto importante scegliere un cristallo pulito in quanto la triazina è igroscopica e reagisce con acqua anche in condizioni ambiente. Dopo aver depositato una piccola quantità di campione nel *gasket* si chiude velocemente la cella in modo da

incastrare il campione fra i due diamanti. Già ad opera della chiusura manuale, all'interno della cella si arriva a 0,5-0,7 GPa. In seguito si chiude la cella nella membrana e si immette He fino a raggiungere la pressione desiderata.

2.4 *Misura della pressione*

In questo tipo di esperimenti è fondamentale la conoscenza della pressione effettiva all'interno della cella. D'altra parte, a causa dell'isolamento dell'interno della cella, l'unico modo per pervenire a tale conoscenza è mediante l'impiego di metodi indiretti. Nel nostro caso la misura della pressione è stata effettuata con l'ausilio della fluorescenza del rubino. Questo è un cristallo di allumina (Al_2O_3) drogato con ioni Cr^{3+} che vanno a sostituire atomi di alluminio in alcuni punti del cristallo. L'emissione di fluorescenza mostra due bande molto intense e strette corrispondenti alla transizione tra lo stato ${}^2\text{E}(\text{t}32)$ ed il ${}^4\text{A}_2(\text{t}32)$ dello ione Cr^{3+} . L'importanza di questa emissione di fluorescenza risiede nel fatto che le due bande si spostano notevolmente con la pressione [32, 33]. Questa caratteristica può essere sfruttata per avere una misura accurata della pressione a cui è sottoposta la nostra sostanza. Il valore della pressione è quindi verificato mediante il rapporto tra la lunghezza d'onda alla pressione P da misurare con quella a pressione ambiente.

Il valore di P, secondo Mao e Bell [34], è calcolabile con la seguente formula:

$$P = (1904 / B) [(\Delta\lambda / \lambda_0 + 1)^B - 1]$$

dove: P è la pressione in GPa,

B è una costante che vale 7,665,

λ_0 è la lunghezza d'onda in nm del picco a P e T ambiente,

$\Delta\lambda$ è lo spostamento in lunghezza d'onda rispetto a λ_0 .

Inoltre $\Delta\lambda$ dipende dalla temperatura secondo l'equazione:

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

dove $\Delta\lambda_T$ è la variazione a pressione ambiente tra la λ misurata a temperatura ambiente e quella misurata alla temperatura a cui viene svolto l'esperimento. Il suo andamento al variare di T è dato dalla seguente espansione:

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

dove T_0 è la temperatura di riferimento e, fermandosi al terz'ordine, i valori dei tre coefficienti sono:

$$C_1 = 0,0963 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad C_2 = 9,03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad \text{e} \quad C_3 = -1,95 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-3}.$$

La frequenza dei due picchi R_1 ed R_2 a pressione ambiente e 300 K è

rispettivamente di 694,25 e 692,74 nm.

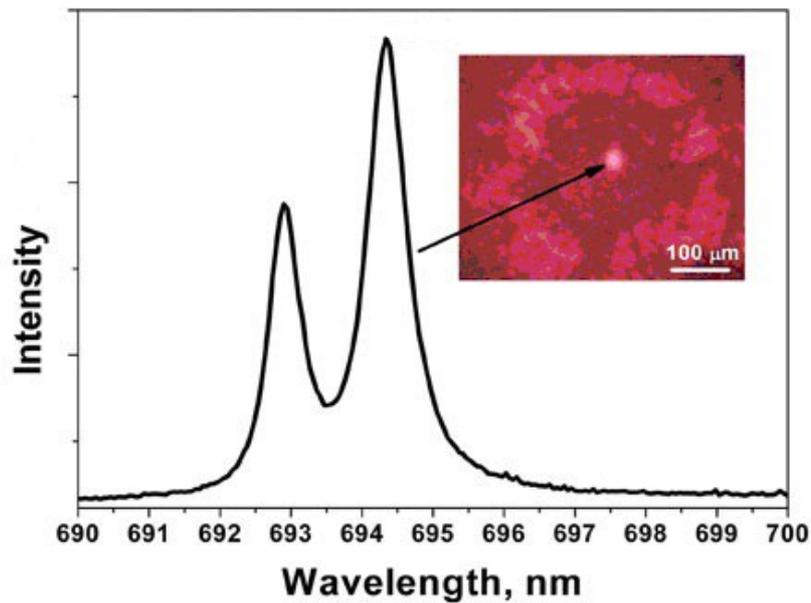


Figura 2.III – Spettro di emissione del rubino a P e T ambiente

L'errore sulla misura della pressione dipende dall'intervallo di pressione a cui stiamo lavorando, infatti fino a 50 GPa l'errore è stanziato intorno al 5%, mentre a 250 GPa l'errore diventa preponderante, variando tra il 10 e il 20%.

Questa tecnica non è utilizzabile durante misure di fluorescenza, in quanto le bande del rubino costituirebbero un'interferenza per la nostra misura. Per sapere il valore della pressione durante tale esperimento si fanno quindi spettri IR alternati a misure di fluorescenza. In questo modo è possibile seguire l'andamento di una banda vibrazionale, adeguatamente selezionata, all'aumentare della pressione e calibrata tramite le misure IR precedentemente fatte.

2.5 *Spettrofotometro FTIR*

Lo spettrofotometro utilizzato nelle misure infrarosse è un interferometro in trasformata di Fourier, prodotto dalla ditta Bruker, modello IFS-120 HR. L'interferometro in trasformata di Fourier è dotato di un condensatore ottico a specchi ellissoidali di alluminio (che riflette molto bene l'infrarosso), in grado di focalizzare il fascio infrarosso di una sorgente Glowbar sulla MDAC.

Lo strumento è stato modificato per permettere l'alloggiamento della cella e per fare sì che la variazione della pressione, così come la sua misura, possano essere gestite esternamente, senza bisogno di rimuovere ogni volta la cella della zona campione. Infatti la pressione è variata tramite l'apertura della microvalvola che permette di immettere He nella membrana della cella, collegata alla bombola di He mediante un capillare che arriva direttamente nel banco ottico. Anche quest'ultimo è stato modificato per rendere il fuoco del fascio infrarosso comparabile alle dimensioni del campione (50-300 μm), così da permettere la focalizzazione della maggiore quantità possibile di radiazione sul campione.

Un'altra particolarità dello spettrofotometro usato nel corso dei nostri studi è la presenza di un microscopio integrato nella zona campione. Questo microscopio, congiuntamente 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° 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 computer che misura la lunghezza d'onda della fluorescenza del rubino e, attraverso le formule precedentemente presentate, calcola la pressione all'interno della cella.

Il rivelatore utilizzato per l'infrarosso è di tipo semiconduttivo MCT (Mercurio-Cadmio-Tellurio), con raffreddamento ad azoto liquido per limitare il rumore di fondo. L'intervallo di rivelazione è nel medio infrarosso (MIR): $500-6000\text{ cm}^{-1}$. Infine, tutte le misure sono state effettuate sotto vuoto a causa delle molecole presenti nell'aria (acqua, anidride carbonica) che interferirebbero nello spettro IR.

Nella figura è riportato lo schema a blocchi dello spettrofotometro IR senza le modifiche sopra citate e riferito al modello successivo il nostro, ma che presenta ben poche differenze.

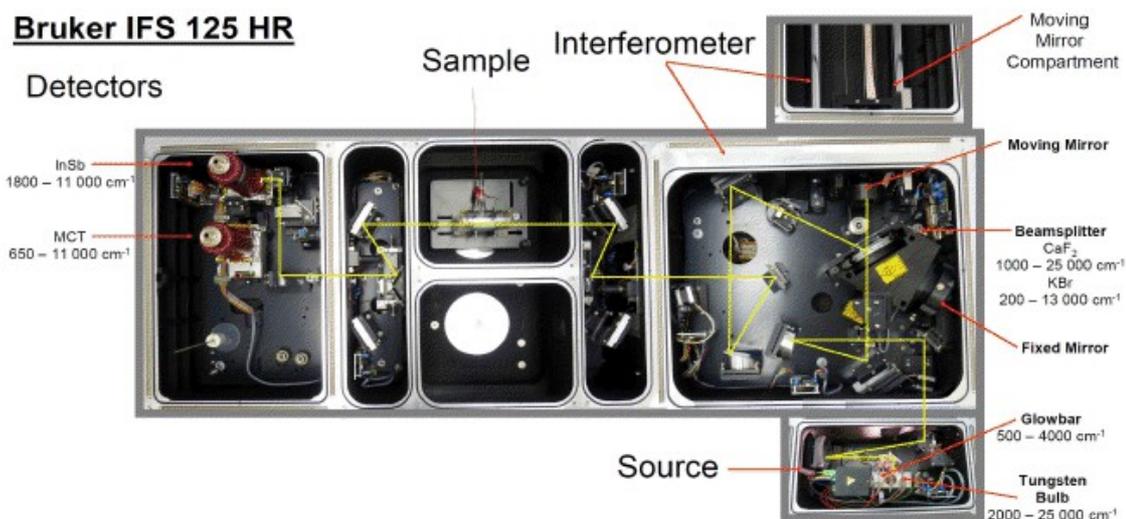


Figura 2.IV – Schema a blocchi dell'interferometro IR

2.6 Misure di assorbimento

Le misure di assorbimento ad un fotone sono state realizzate tramite uno spettrofotometro UV-Vis (PERKIN ELMER LAMBDA 950). Il campione è stato caricato in una cella di quarzo e posto nel porta-cella all'interno dello strumento. Contemporaneamente abbiamo caricato il bianco, ovvero un'altra cuvetta di quarzo contenente il solvente, nel secondo alloggiamento all'interno dello spettrofotometro e abbiamo eseguito la misura. Tutte le misure sono state fatte con una risoluzione di 1 nm.

2.7 Fluorescenza a due fotoni

Le misure di fluorescenza sono state effettuate mediante esperimenti di assorbimento a due fotoni (TP, *two photon*). Si parla di fluorescenza a due fotoni quando si ha l'assorbimento simultaneo di due fotoni a identica o differente frequenza per eccitare una molecola dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato, cui segue l'emissione di un unico fotone a lunghezza d'onda inferiore a quella dei fotoni incidenti. La differenza di energia tra gli stati coinvolti nella transizione è uguale alla somma delle energie dei due fotoni. L'assorbimento a due fotoni differisce dall'assorbimento lineare nel fatto che la sua forza dipende dal quadrato dell'intensità dell'irraggiamento e per questo è un processo ottico non lineare.

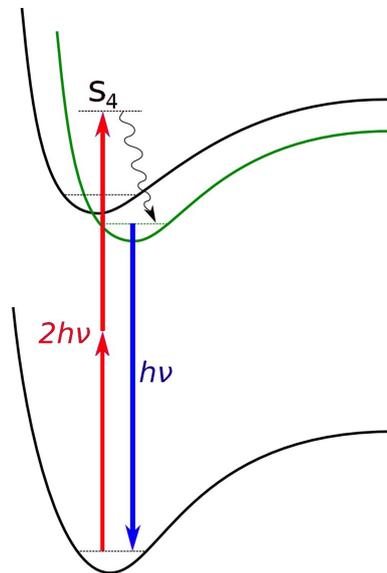


Figura 2.V – Assorbimento a 2 fotoni

In termini statistici, è stato dimostrato che la probabilità di eccitare la fluorescenza a due fotoni in una molecola è proporzionale alla probabilità che essa incontri il secondo fotone nel brevissimo intervallo temporale in cui risulta eccitata dal primo. La sostanza fluorescente viene attivata in modo significativo solo dove c'è “abbondanza” di fotoni, quindi in prossimità del fuoco. Le sorgenti utilizzate devono essere laser ad impulsi ultracorti, che assicurano un'intensità di radiazione sufficientemente elevata da eccitare la risposta non lineare senza però bruciare il campione (cosa che avverrebbe se la radiazione fosse continua). Il sistema allora possiede un'importante proprietà: la fluorescenza è confinata nella regione del fuoco, dove l'intensità della radiazione è più elevata.

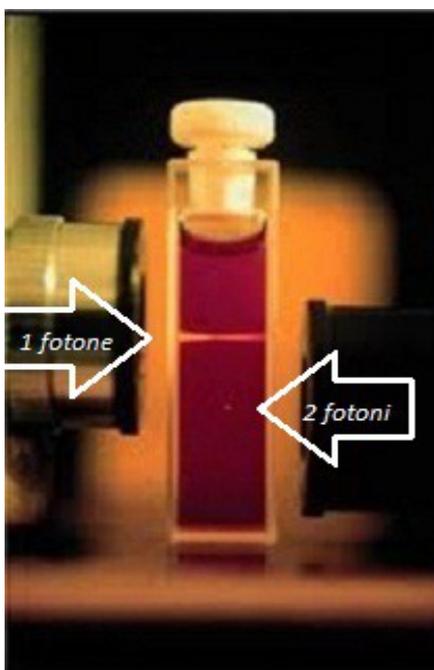


Figura 2.VI – Confronto tra la regione illuminata a 1 fotone ed a 2 fotoni

Un vantaggio è determinato dal fatto che per eccitare una fluorescenza nell'ultravioletto-visibile la radiazione incidente è nella regione dello spettro corrispondente al rosso o all'infrarosso. Lunghezze d'onda elevate per la radiazione incidente assicurano danni inferiori, una profondità di penetrazione della radiazione incidente più elevata e la possibilità di osservare le transizioni a più alta energia senza che avvenga assorbimento di interferenti come i diamanti. Quest'ultimi assorbono a lunghezze d'onda inferiori a 240 nm e si riscontra uno shift verso il rosso all'aumentare della pressione. Senza questo metodo sarebbe quindi preclusa la possibilità di osservare transizioni comprese tra 200 e 300 nm. Un altro vantaggio è che il confinamento della fluorescenza in una zona molto limitata del campione riduce il fenomeno del *photobleaching* alla sola regione del fuoco, senza coinvolgere tutta la zona del campione attraversata dal fascio incidente, come succede nel caso di fluorescenza a un fotone.

Così come i vantaggi anche gli svantaggi sono dovuti alla bassa sezione d'urto. Infatti, la fluorescenza a due fotoni è caratterizzata da una bassa resa quantica e dall'impossibilità di effettuare una misura diretta dello spettro di assorbimento. Il profilo di eccitazione deve essere ricostruito indirettamente mediante la fluorescenza del campione, assumendo che la resa quantica di fluorescenza resti la stessa per tutte le lunghezze d'onda di eccitazione.

2.8 Set up e Misurazione della Fluorescenza

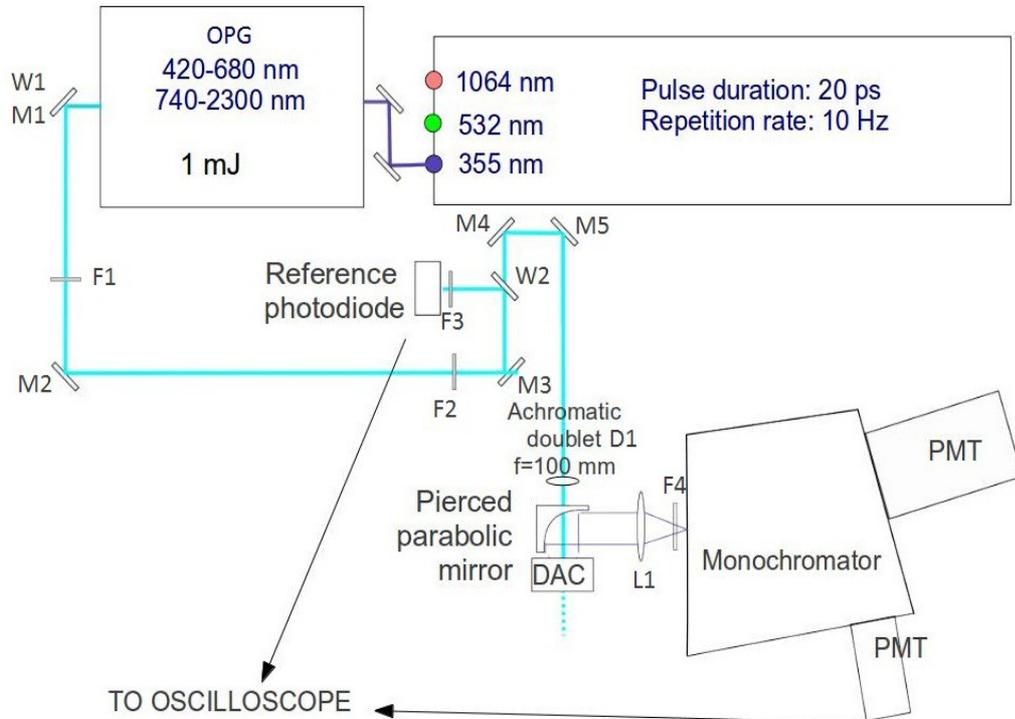


Figura 2.VII – Schema a blocchi del set up per le misure di fluorescenza

Delle due (532 e 355 nm) armoniche presenti si sfrutta la seconda a 355 nm di un laser pulsato (20-30 picosecondi) Nd-YAG (EKSPLA, PL3143A) che pompando un oscillatore parametrico (OPG 400-2400 nm) (EKSPLA, PG410A) con cristallo di litio triborato (LBO) ci permette di ottenere la lunghezza d'onda desiderata. La polarizzazione (orizzontale) del fascio in uscita dall'OPG viene cambiata attraverso una doppia riflessione sul cuneo W1 (un comune vetro BK7) e lo specchio M1. Gli specchi denominati dalla sigla

M sono specchi di alluminio che riflettono molto bene il visibile. La riflessione sul cuneo di vetro W1, che ha una riflettività nel visibile del 3%, serve ad attenuare il fascio. Infatti il fascio uscente dall'OPG ha un'intensità troppo elevata e rischierebbe di danneggiare il campione. L'intensità del fascio viene quindi ridotta con l'ausilio di vari cunei e specchi, dall'ordine di grandezza dei mJ a quello dei nJ. Continuando la descrizione dello schema, F1 è un filtro long-pass che taglia completamente le lunghezze d'onda al di sotto dei 360 nm eliminando il residuo della terza armonica del laser Nd:YAG in uscita dall'OPG. Con F2 sono indicati una serie di filtri a densità neutra che servono ad attenuare il fascio in modo variabile, a seconda della necessità. Il cuneo W2, posto a 45°, riflette il 3% del fascio sul fotodiodo che serve come riferimento per permettere la normalizzazione del segnale di fluorescenza misurato. I filtri F3 davanti al fotodiodo sono filtri a densità neutra ed anch'essi servono ad attenuare il fascio per non saturare il fotodiodo, riportando il segnale in scala. Il doppietto D1 focalizza il fascio sul campione, facendolo passare dal foro centrale dello specchio bucato parabolico Pm (pierced parabolic mirror) che, in seguito, raccoglie e collima la fluorescenza del campione inviandola verso il monocromatore (Newport, Oriel Cornerstone 260, ¼ m, 74100). La radiazione emessa, così collimata, attraversa la lente L1 che focalizza il fascio sulla fenditura di entrata del monocromatore, davanti alla quale è presente il filtro short-pass F4 (UG11) che serve a tagliare la

lunghezza d'onda eccitatrice residua nell'apparato ottico.

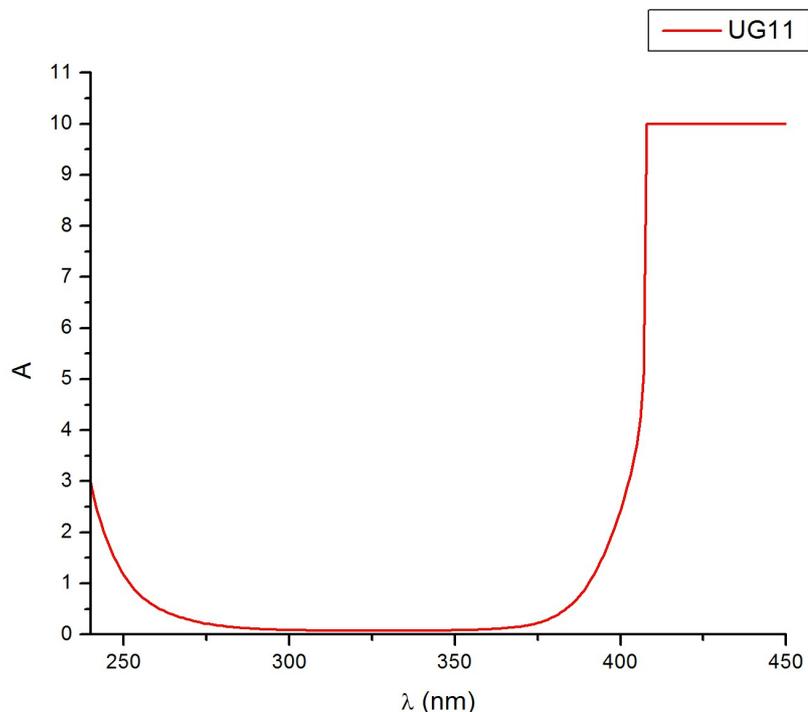


Figura 2.VIII – Spettro di assorbimento del filtro UG11

Il monocromatore disperde tramite un reticolo di diffrazione olografico (campo di utilizzo 180-700 nm, 2400 linee/mm, dispersione di 1,6 nm/mm a 250 nm) la radiazione da analizzare che arriva infine al rivelatore. Quest'ultimo è un fotomoltiplicatore (ET Enterprises, 9235QB) che converte la potenza del fascio incidente sul catodo fotosensibile in segnale elettrico, il quale viene inviato all'oscilloscopio (Le Croy, LC564A) contemporaneamente al segnale del fotodiode.

Lo spettro di fluorescenza viene registrato fissando la λ eccitatrice e ruotando

il reticolo a step di 1 nm, così da riportare la fluorescenza del sistema al variare delle lunghezze d'onda di emissione. La misura del segnale di fluorescenza è registrata come area del picco mediata su 150 impulsi del laser. Lo spettro di eccitazione è invece costruito registrando l'area del segnale di fluorescenza, anch'essa mediata su 150 impulsi, fissando il monocromatore sulla λ del massimo di fluorescenza e variando la lunghezza d'onda eccitatrice. La scansione della λ eccitatrice ha sempre un passo di 1 nm e la fenditura del monocromatore è tenuta aperta per raccogliere la maggior parte di radiazione emessa. Per quanto riguarda la probabilità di transizione a due fotoni, questa è proporzionale al prodotto delle intensità dei due fotoni assorbiti e sarà anche proporzionale al quadrato della potenza del laser che incide sul campione. La verifica di quadraticità deve essere sempre effettuata al fine di accertarsi che l'assorbimento sia a due fotoni, attenuando il fascio incidente ed andando a verificare che la variazione di intensità del segnale di emissione sia quadratica. In questo modo saremo sicuri che la fluorescenza derivi proprio dal nostro campione, eliminando ogni possibile interferente che avremmo, invece, nel caso di fluorescenza ad un fotone. Infine, la verifica della quadraticità è necessaria anche per appurare che non vi siano processi competitivi di assorbimento a singolo fotone o a più di due fotoni.

Capitolo 3

Risultati Sperimentali

3.1 Misure di assorbimento infrarosso

Nel nostro esperimento IR abbiamo caricato nella DAC un cristallo di triazina ed il rubino per misurare la pressione. In seguito abbiamo registrato gli spettri per la triazina in compressione da 0 fino a 20 GPa ed in decompressione da 17.5 a 2.3 GPa. Tutte le misure sono state fatte a temperatura ambiente.

Il campione appena caricato nella cella appare in questo modo (*Figura 3.1*).

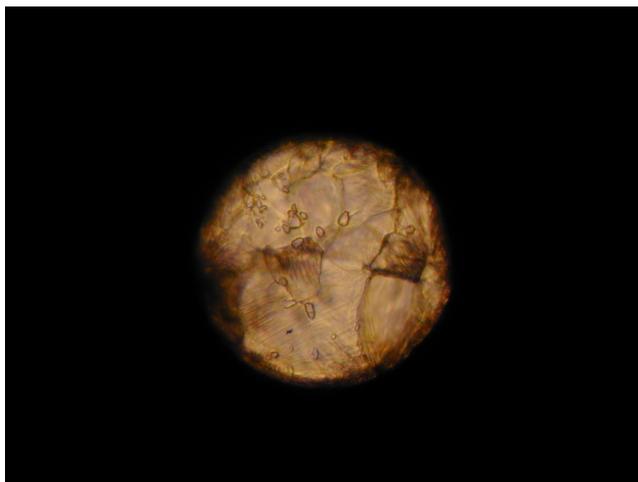


Figura 3.I – Campione appena caricato nella cella DAC

Lo spettro infrarosso della triazina registrato a pressione ambiente, e mostrato nella figura successiva, coincide con lo spettro della forma romboedrica della triazina riportato in letteratura [24].

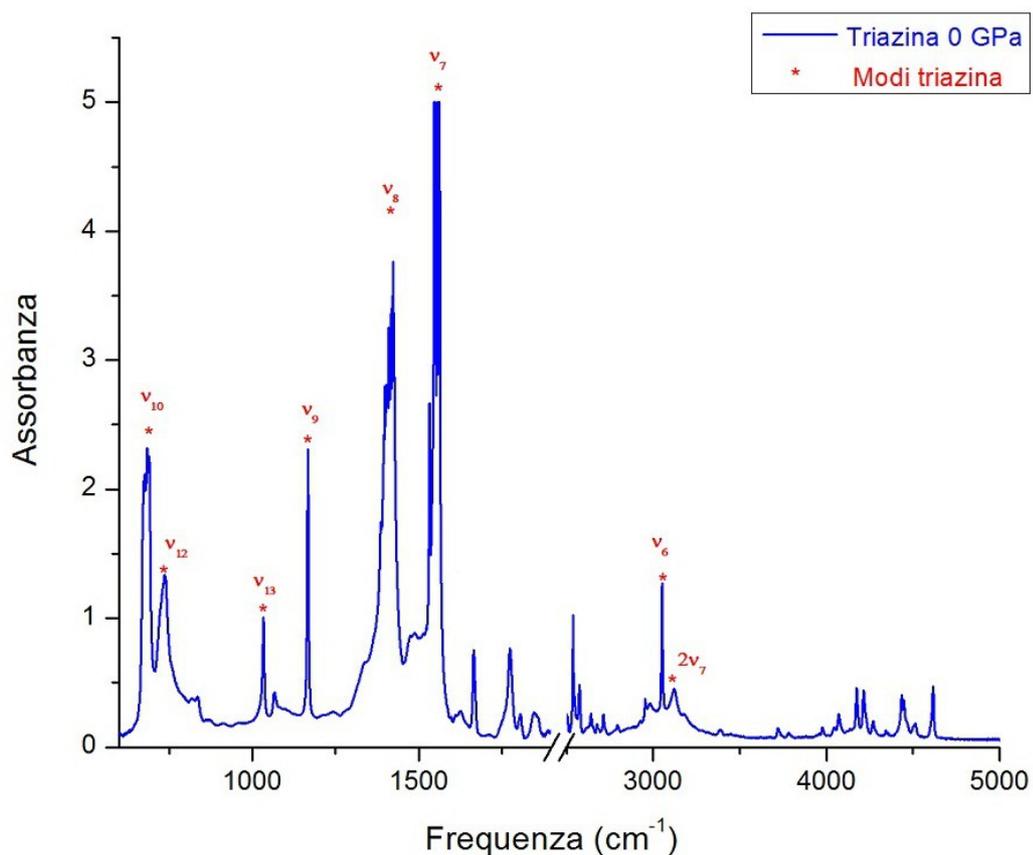
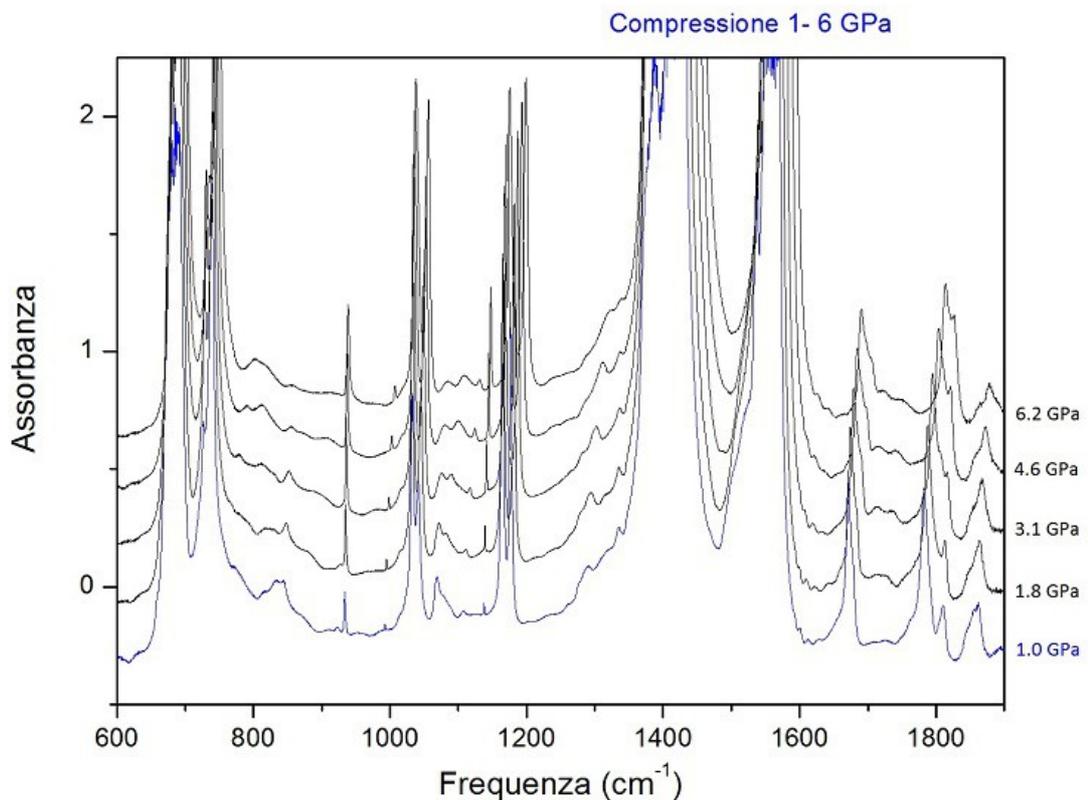


Figura 3.II – Spettro della triazina registrato a 0 GPa

Nella figura 3.II sono inoltre riportati gli assegnamenti delle varie bande. Da notare che le bande a circa 1550 cm^{-1} sono fuori scala.

Si riporta di seguito (*Figura 3.III*) gli spettri in compressione da 1 GPa fino a 6.25 GPa. La scala delle ascisse la frequenza va da 500 a 1900 e da 2600 a 5000 cm^{-1} , infatti nella zona compresa tra 1900 e 2600 cm^{-1} si ha l'assorbimento dei fononi del diamante che impediscono la rivelazione di assorbimento del campione in questa zona. Le assorbanze sono inoltre traslate in modo arbitrario per facilitare la visualizzazione degli spettri.



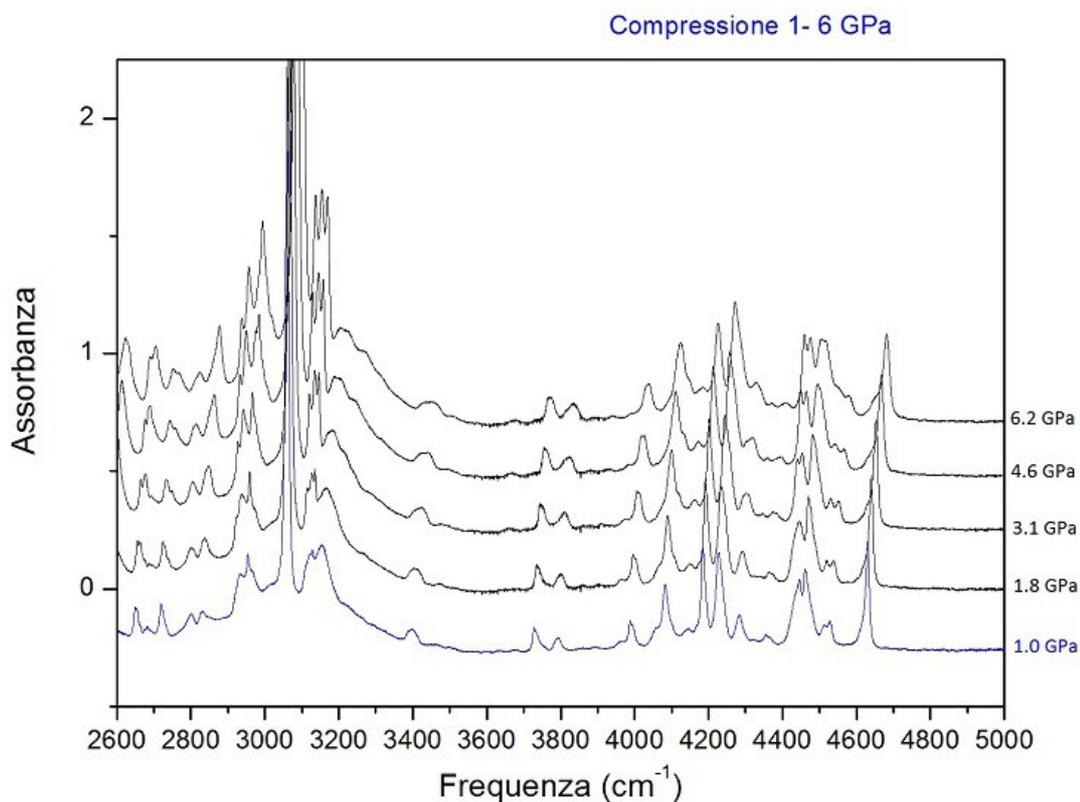


Figura 3.III – Spettri di assorbimento infrarosso della triazina in compressione da 1 a 6 GPa

Dagli spettri riportati si nota semplicemente come le bande di assorbimento IR si spostino gradualmente verso le alte frequenze all'aumentare della pressione. L'aspetto del campione compresso non mostra grande differenza con quello appena caricato, se non una maggiore omogeneità derivante dall'aver aumentato la pressione (*Figura 3.IV*).

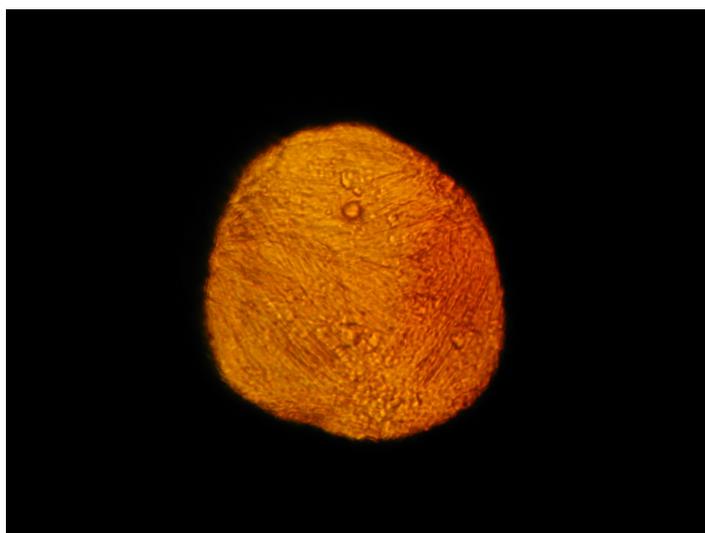


Figura 3.IV – Campione compresso a 6 GPa

Osservando le varie bande all'aumentare della pressione nell'intervallo compreso tra 0 ed 1 GPa (*Figura 3.V*) si vede che avvengono molti cambiamenti nello spettro. Infatti notiamo uno sdoppiamento per i modi ν_7 , ν_{12} , ν_{13} e ν_9 , e l'apparizione di nuove bande nelle regioni corrispondenti ai modi ν_3 , ν_2 e ν_5 . Una possibile spiegazione per questi cambiamenti occorrenti negli spettri è che avvenga una transizione di fase. Gli spettri riportati in figura 3.V sono scalati in assorbanza per facilitarne la visualizzazione.

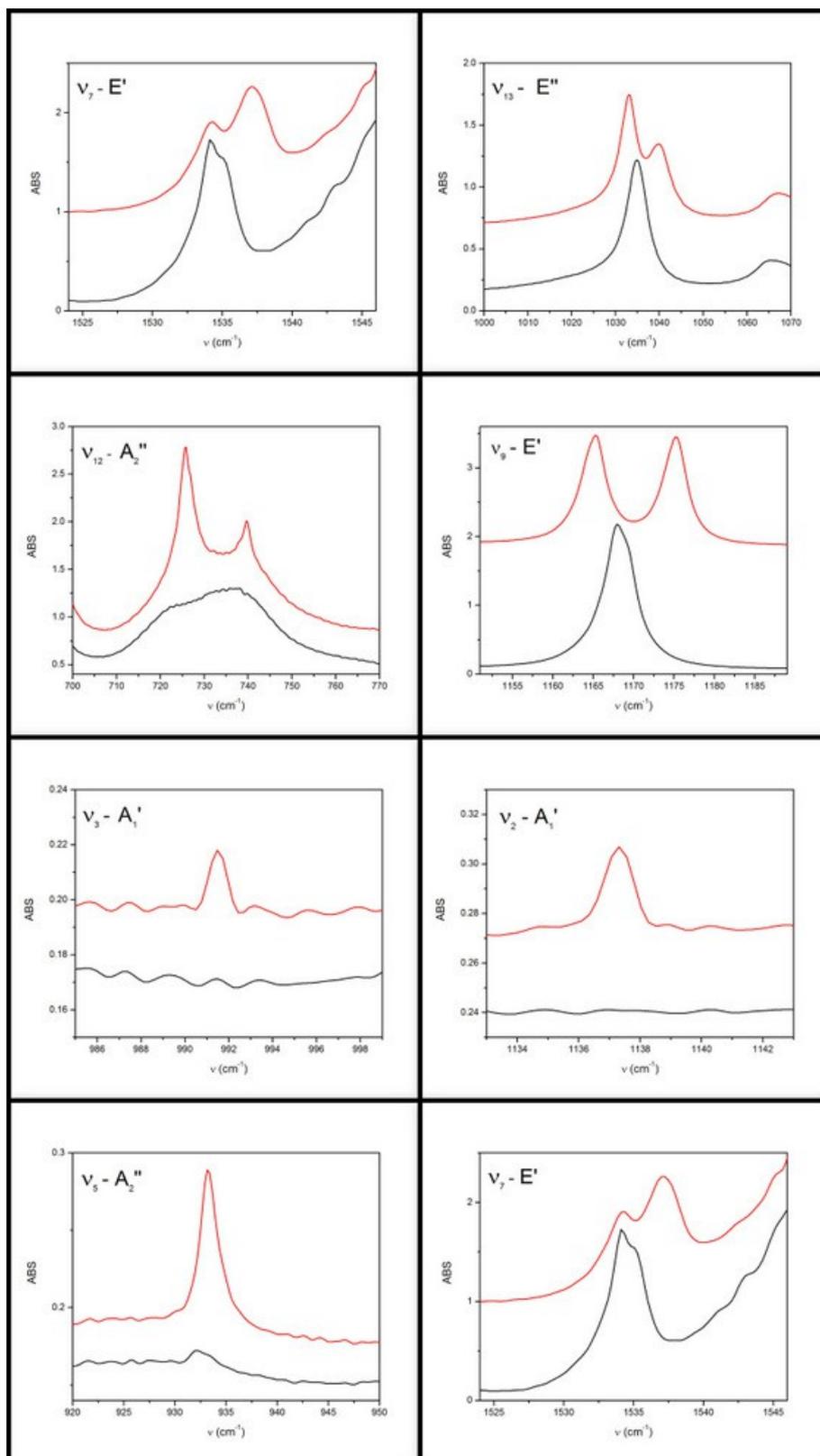


Figura 3. V – Evoluzione delle bande nella transizione di fase

Abbiamo quindi fatto una deconvoluzione delle bande di assorbimento infrarosso tramite profili Voight, come riportato in figura 3.VII, corrispondenti ai modi ν_9 e ν_{13} di simmetria rispettivamente E' ed E". Da questa procedura abbiamo ottenuto le frequenze centrali di picco che sono riportate in funzione della pressione in figura 3.VI. Come si può vedere in figura, si osserva il repentino formarsi di due doppietti a 0.6 GPa e questo conferma l'ipotesi che avvenga una transizione di fase.

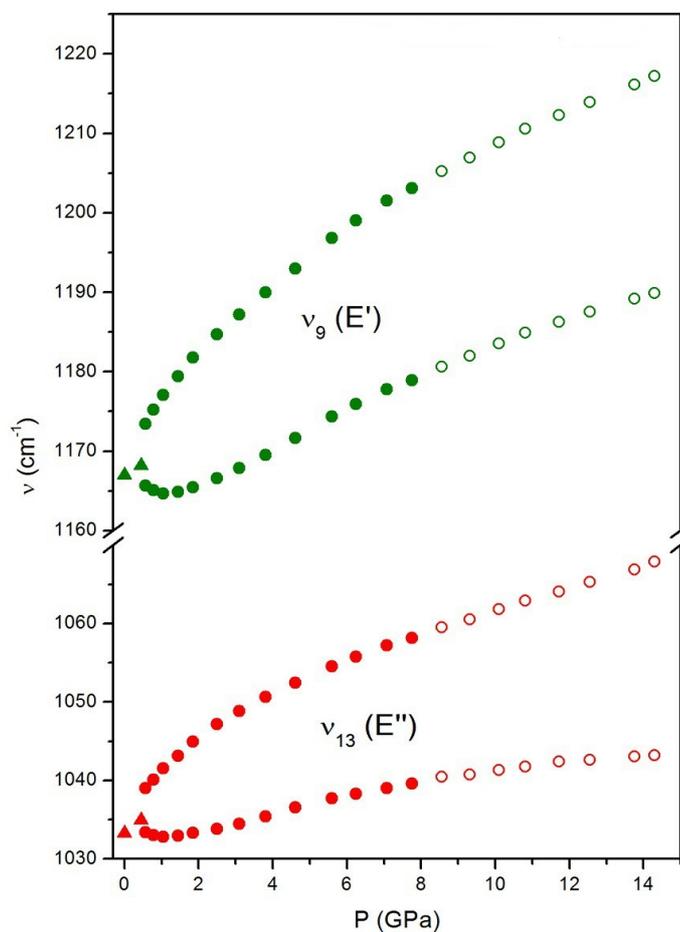


Figura 3.VI – Andamento della frequenza dei modi ν_9 e ν_{13} in funzione della pressione

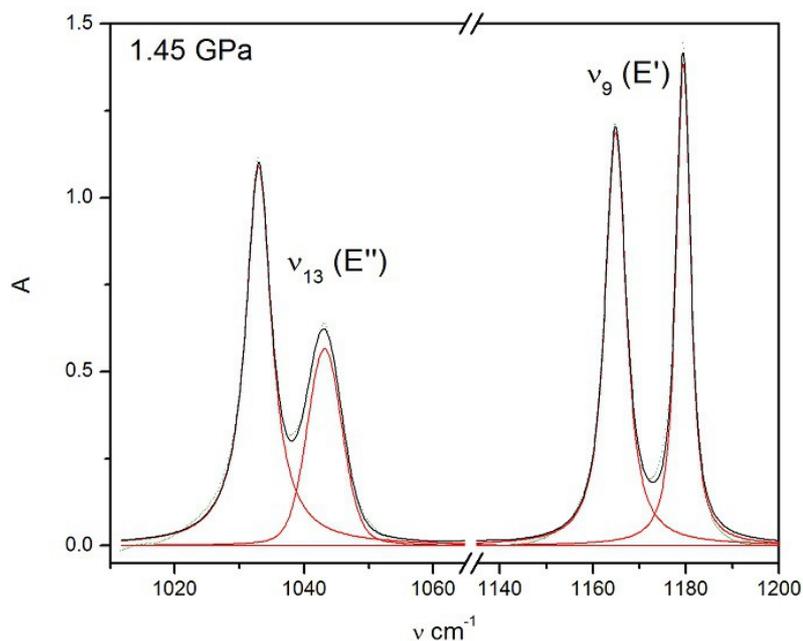


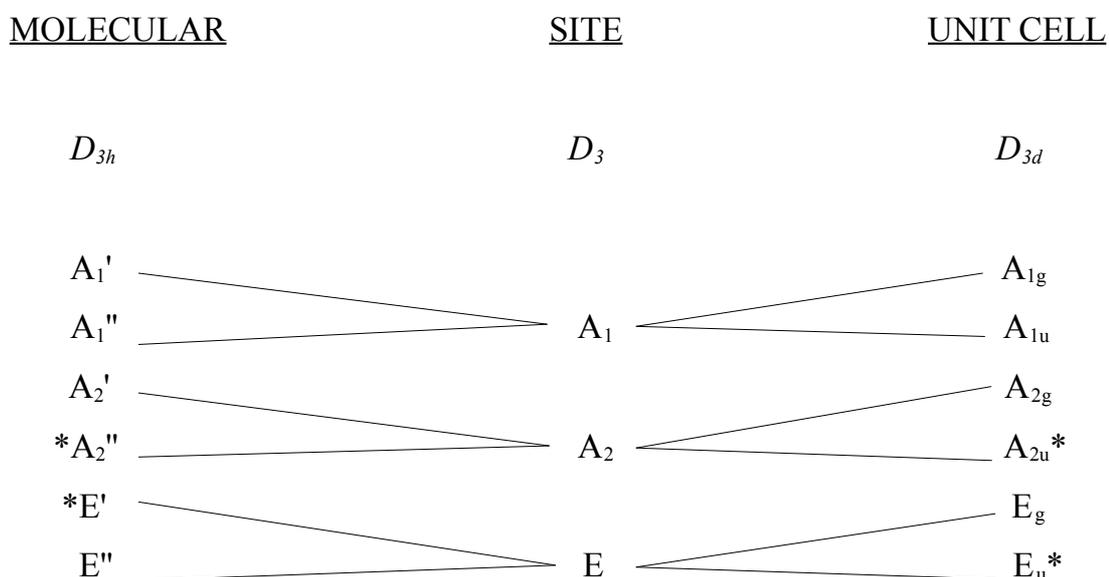
Figura 3.VII – Esempio di deconvoluzione tramite funzioni Voight dei modi ν_{13} e ν_9 a 1.45 GPa

Inoltre, dalla figura 3.VI si vede che non vi sono altre transizioni di fasi all'aumentare della pressione. Sempre nella stessa figura i puntini vuoti stanno ad indicare che al di sopra di 7 GPa il campione reagisce e quindi il nostro campione non sarà formato solo dalla triazina ma anche ad un prodotto che, come vedremo successivamente. Infine, da notare che subito dopo la transizione di fase si vede una diminuzione della frequenza delle componenti inferiori dei due modi che poi successivamente aumentano di nuovo.

Per quanto riguarda la transizione di fase, abbiamo ipotizzato che corrisponda al passaggio dalla fase romboedrica ($R\bar{3}c$) alla fase monoclinica ($C2/c$), proprio come accadeva a causa della temperatura [24].

Usando i diagrammi di correlazione possiamo dedurre come vari la simmetria passando dalla molecola isolata alle due fasi cristalline. In questo modo siamo in grado di verificare se l'ipotesi fatta per la transizione di fase sia corretta o meno, e quindi sapere come saranno gli spettri vibrazionali attesi.

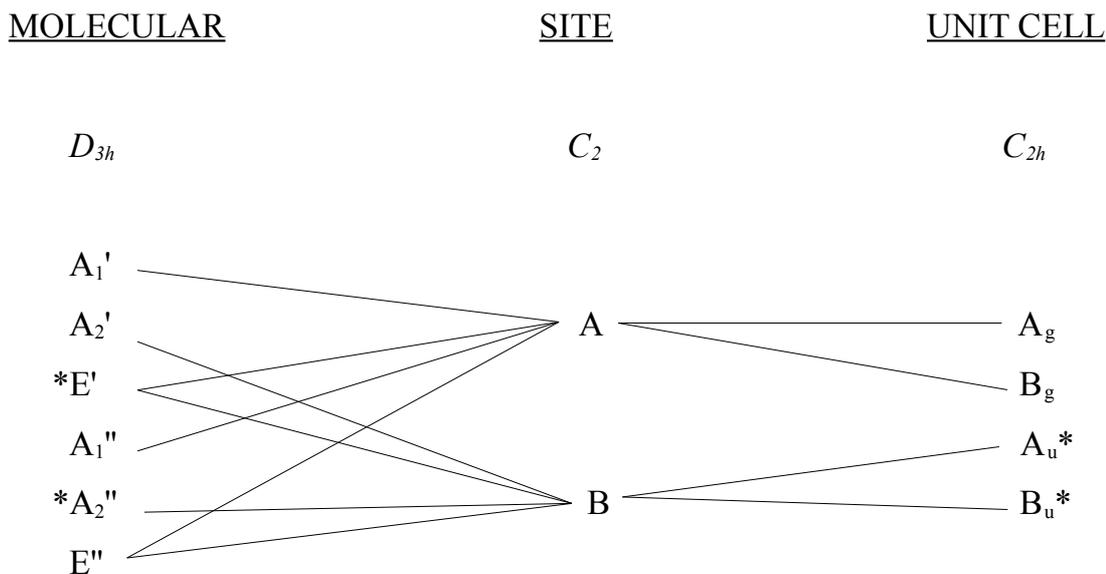
Per la fase romboedrica (gruppo D_{3d}), sapendo che la molecola isolata appartiene al gruppo D_{3h} [23] e il gruppo di sito è un D_3 [24], si ha il seguente diagramma di correlazione:



dove l'asterisco sta ad indicare quale simmetria è attiva all'IR.

Tramite il diagramma di correlazione vediamo che passando dalla molecola isolata alla fase romboedrica si attivano i modi molecolari di simmetria A_2' ed E'' mentre restano attivi E' ed A_2'' .

Per quanto riguarda la fase monoclinica (gruppo C_{2h}) [24] si ha:



e tramite il diagramma di correlazione si vede che tutti i modi si attivano grazie ad una componente A_u o B_u .

Per fare un esempio esplicativo prendiamo il modo ν_{13} . Nella molecola isolata la simmetria di questo modo è E'' ed è inattiva all'IR. Nel cristallo romboedrico dà luogo a due componenti, E_g ed E_u , di cui E_u attiva all'infrarosso. Infine, nel cristallo monoclinio lo stesso modo dà luogo a quattro componenti (A_g , B_g , A_u e B_u) di cui le componenti $A_u + B_u$ sono attive in infrarosso, come visto in figura 3.VII, in cui si ha la presenza di un doppietto.

In base a quanto visto mediante i diagrammi di correlazione, si può dire che la fase finale in cui si passa (partendo da quella romboedrica) è effettivamente la fase monoclinica, come avevamo precedentemente ipotizzato.

La simmetria dei modi ed i valori (cm^{-1}) delle bande della molecola isolata (vapore) [23], della fase romboedrica (307 K e pressione ambiente [24]; 298 K

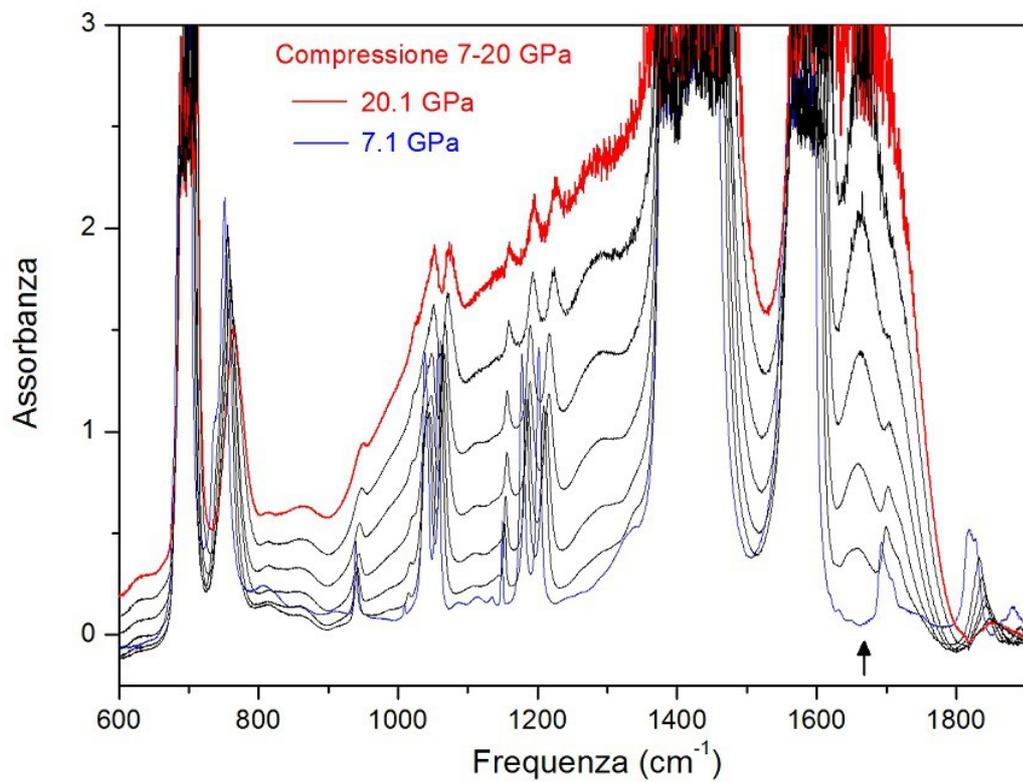
e 0 GPa da noi registrata) e della fase monoclina (77 K e pressione ambiente [24]; 298 K e 1 GPa da noi registrata) sono riportati nella seguente tabella (Tabella 3.1).

Modo (v)	Vapore	IR (vap)	R $\bar{3}c$	IR (307K)	IR (0 GPa)	C2/c	IR (77K)	IR (1 GPa)
$2\nu_7$	$A_1' + E'$	-	E_u	3121,8	3120	$2A_u + B_u$	3124,6	3140
ν_6	E'	3057	E_u	3050,6	3051,6	$A_u + B_u$	3051,6	3059
ν_7	E'	1557	E_u	1554,3	1563,5	$A_u + B_u$	1561,7	1571
					1547,1		1557,2	1550,0
$\nu_9 + \nu_{14}$	E''	-	E_u	1532,9	1533,5	$A_u + B_u$	1534,8	1539
$\nu_{10} + \nu_{11}$							1530,7	
ν_8	E'	1409	E_u	1410	1412	$A_u + B_u$	1423,9	1426
							1409,6	1414
							1386,0	1406
							1370,7	1386
ν_4	A_2'	1367	A_{2g}	-	-	$A_g + B_g$	-	-
ν_9	E'	1172	E_u	1166,8	1166,9	$A_u + B_u$	1173,2	1177
							1160,3	1163
$\nu_2 + \nu_{14}$	E''	-	E_u	1066,8	1065	$A_g + B_g$	-	-
ν_{13}	E''	-	E_u	1032,9	1033	$A_u + B_u$	1040,7	1044
							1031,8	1033
ν_5	A_2'	938	A_{2g}	-	-	$A_g + B_g$	-	-
ν_{11}	A_2''	927	A_{2g}	-	-	$A_g + B_g$	-	-
ν_{12}	A_2''	737	A_{2u}	737,4	736,5	B_u	727,8	740
ν_{10}	E'	676	E_u	678,2	684	$A_u + B_u$	677,7	685
ν_{14}	E''	-	E_g	-	-	$A_g + B_g$	-	-

Tabella 3.1 – Confronto dei valori delle bande e della simmetria della triazina in fase gassosa e solida (romboedrica e monoclina) tra gli spettri da noi registrati e quelli riportati in letteratura

Mediante questa analisi si può collocare con relativa precisione la transizione di fase romboedrica-monoclinica a 298 K intorno alla pressione di 0.6 GPa.

Successivamente si riporta gli spettri delle misure di assorbimento IR fatte aumentando la pressione da 7 a 20 GPa (*Figura 3.VIII*).



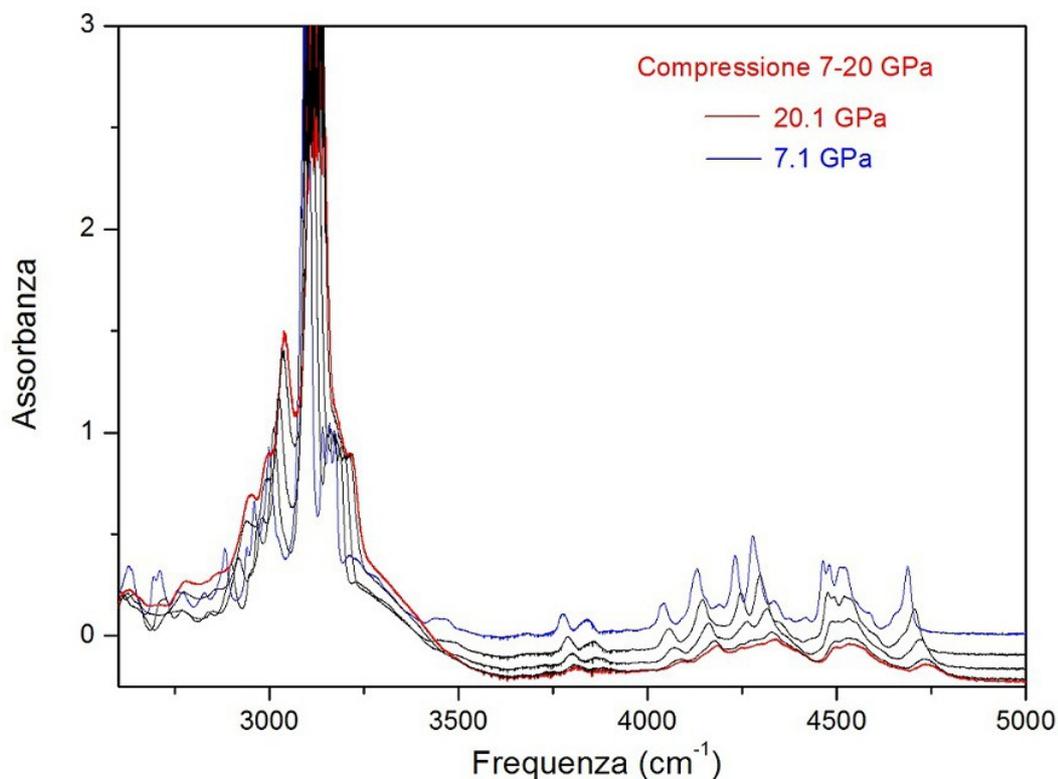
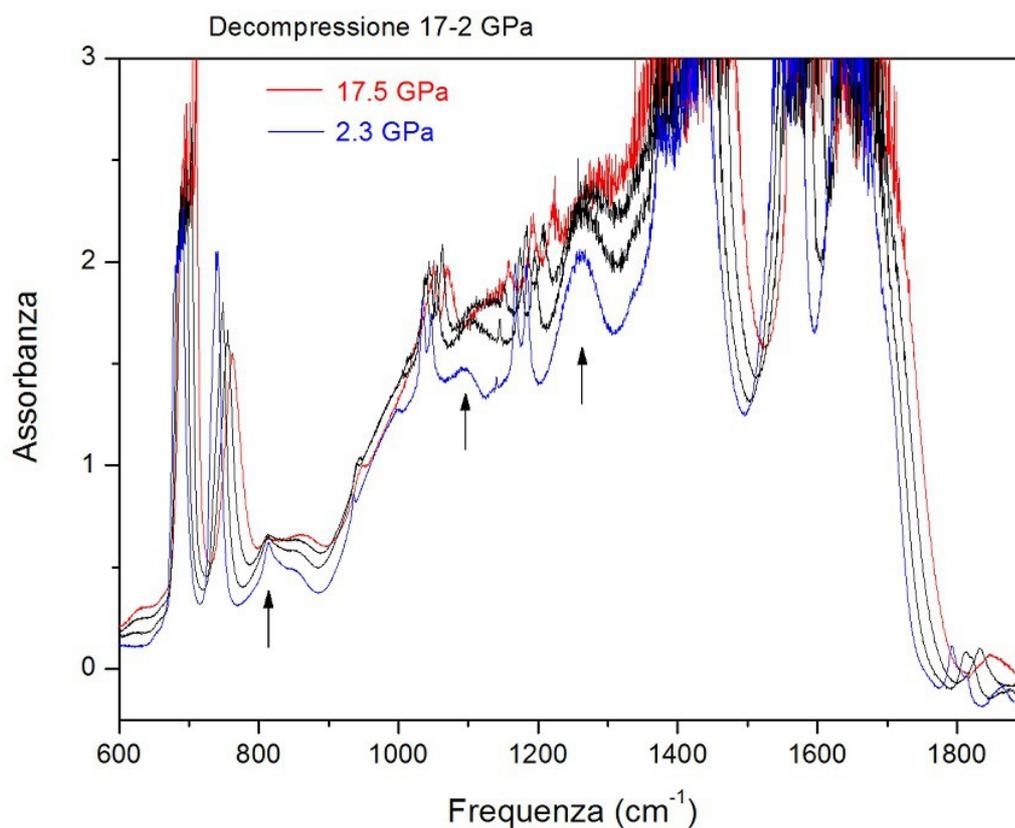


Figura 3.VIII – Spettri di assorbimento infrarosso della triazina in compressione da 7 a 20 GPa

Osservando gli spettri riportati in figura 3.VIII, si vede che questi cambiano molto all'aumentare della pressione. Si osserva infatti la formazione di nuovi assorbimenti mentre le bande della triazina diminuiscono d'intensità, chiara indicazione di una reazione chimica. Gli assorbimenti che si formano sono generalmente molto larghi e stanno probabilmente ad indicare la formazione di un prodotto disordinato dovuto, è facile pensare, alla formazione di legami tra gli anelli. Andando a guardare le varie bande nello specifico, si vede che

aumentando la pressione cresce gradualmente d'intensità la banda a 1667 cm^{-1} indicata dalla freccia e s'intensifica sempre più, fino ad andare fuori scala. Allo stesso modo, anche le bande comprese nella zona tra 900 e 1500 cm^{-1} s'intensificano molto, fino ad andare fuori scala. Per quanto riguarda gli assorbimenti della triazina, vediamo che questi sono ancora tutti presenti. Successivamente abbiamo fatto misure IR in decompressione da 17.5 a 2 GPa, che è la pressione minore che siamo riusciti ad ottenere mantenendo chiusa la cella (*Figura 3. IX*).



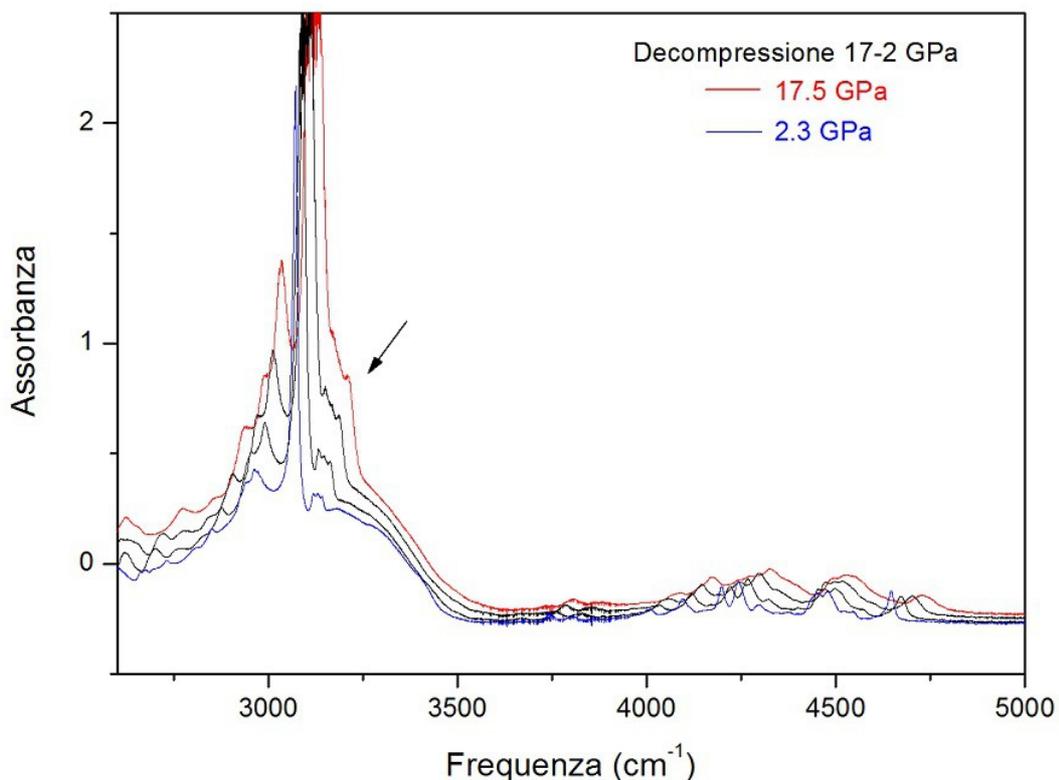
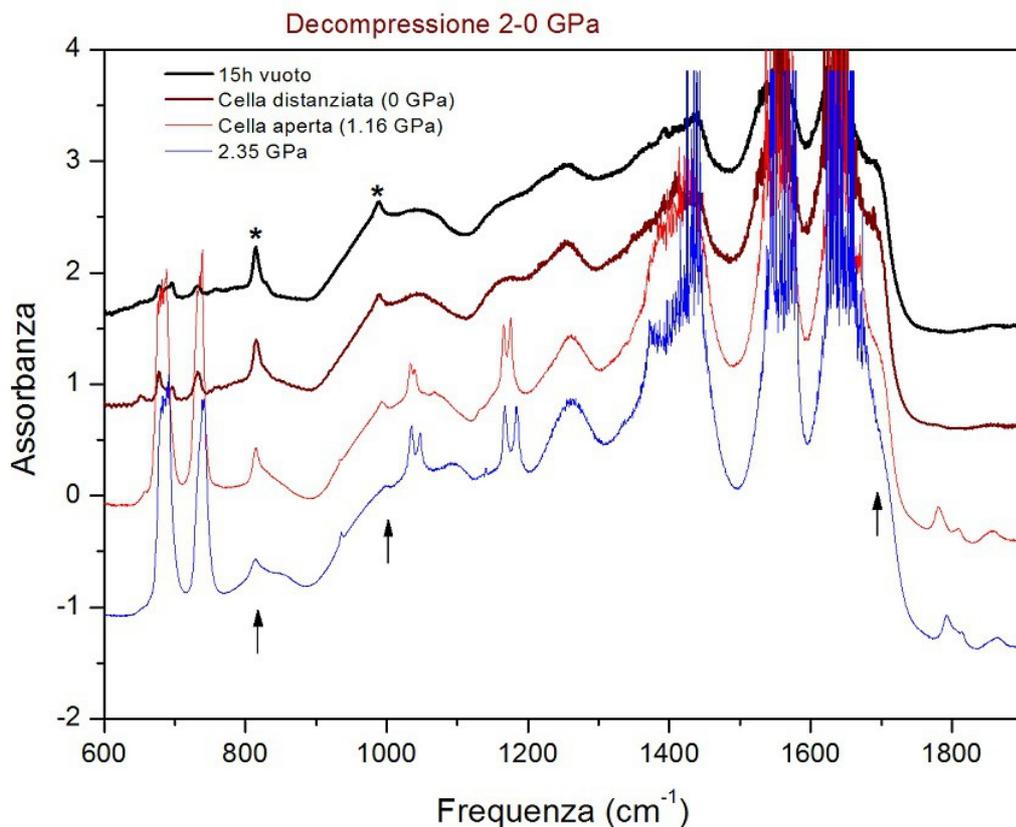


Figura 3.IX – Spettri di assorbimento infrarosso della triazina in decompressione da 17 a 2 GPa

Negli spettri in decompressione (*Figura 3.IX*) si osserva che tutte le bande si spostano verso frequenze più basse, e si restringono, diventando più evidenti, le bande a 815, 1095, 1260 e 3230 cm^{-1} (indicate dalle frecce).

Nei seguenti spettri IR riportati (*Figura 3.X*) è mostrata la decompressione finale da 2 fino a 0 GPa, ovvero quando la cella è stata aperta. L'apertura è avvenuta sotto flusso di azoto in modo da non inquinare il prodotto esponendolo all'aria, ed è subito stata richiusa. Nonostante l'apertura, il rubino

segna una pressione residua di 1.16 GPa, dovuta allo stress del rubino dopo il ciclo di compressione. In seguito a questa misura, la cella è stata riaperta e posta nel banco ottico con i diamanti leggermente distanziati ($P = 0$ GPa). Il vuoto creato all'interno dello spettrofotometro ha fatto sublimare la triazina rimasta nella cella lasciando prevalentemente il prodotto, come si vede nelle ultime due misure. Le ultime due misure sono infatti state fatte nelle stesse condizioni operative della misura precedente ma dopo aver lasciato la cella con i diamanti distanziati per 15 ore nello strumento in vuoto. Gli spettri sono scalati in modo arbitrario per avere una miglior visualizzazione delle bande.



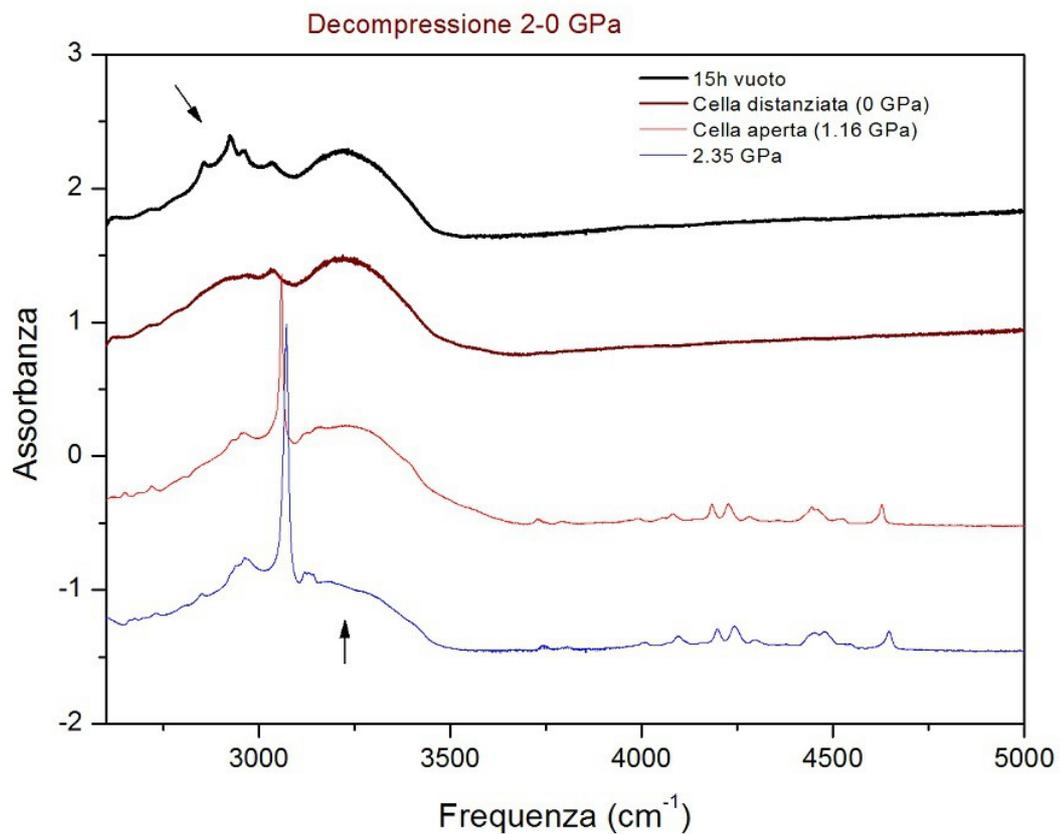


Figura 3.X – Spettri di assorbimento infrarosso della triazina in decompressione da 2 a 0 GPa

Analizzando gli spettri (*Figura 3.X*) osserviamo una progressiva scomparsa dei picchi caratteristici della triazina e un graduale incremento di quelli del prodotto. Questo cambiamento si nota soprattutto nelle ultime due misure, in cui sono sparite tutte le bande della triazina che erano inizialmente in scala e sono rimaste solo quelle che erano molto intense: doppietto a 688 e 730 cm^{-1} , le bande a 1420 e 1550 cm^{-1} (probabilmente grazie anche ad un contributo delle bande del prodotto) e la banda stretta a 3035 cm^{-1} . Le bande del prodotto aumentate sono indicate dalle frecce e sono rispettivamente a 815 , 990 , 3230

cm^{-1} , e un picco a 1695 cm^{-1} coperto dalla banda satura a 1650 cm^{-1} . Inoltre nell'ultimo spettro si strutturano varie bande dei C-H saturi a 2856 , 2925 e 2960 cm^{-1} . Se però guardiamo più attentamente la figura 3.X vediamo che le bande ad 815 e 990 cm^{-1} (indicate dall'asterisco), in contrasto con tutte le altre, sono molto strette. Queste possono essere attribuite ad un prodotto diverso da quello presumibilmente amorfo che da luogo agli assorbimenti molto larghi tra 900 e 1600 cm^{-1} .

La seguente figura 3.XI mostra una foto del prodotto prima di aver aperto la cella, ovvero a 2.3 GPa .

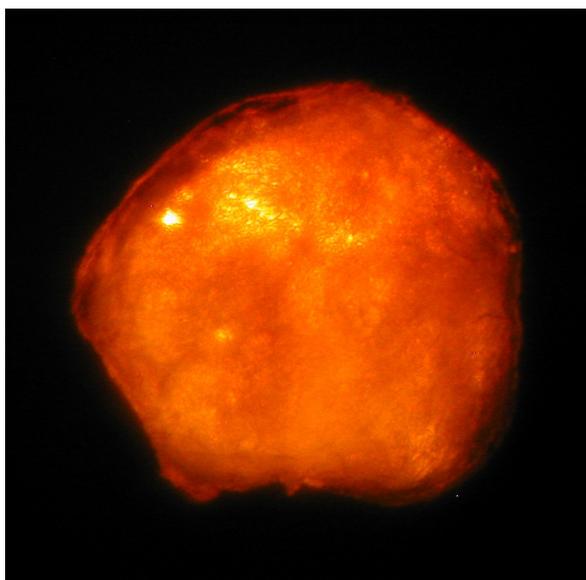


Figura 3.XI – Foto del prodotto finale dentro la cella a $2,3 \text{ GPa}$

Per avere una miglior visione dei cambiamenti che sono occorsi dall'inizio della compressione alla fine della decompressione, abbiamo riportato in grafico due spettri in cui sono presenti la triazina ed il prodotto a pressione ambiente (*Figura 3.XII*).

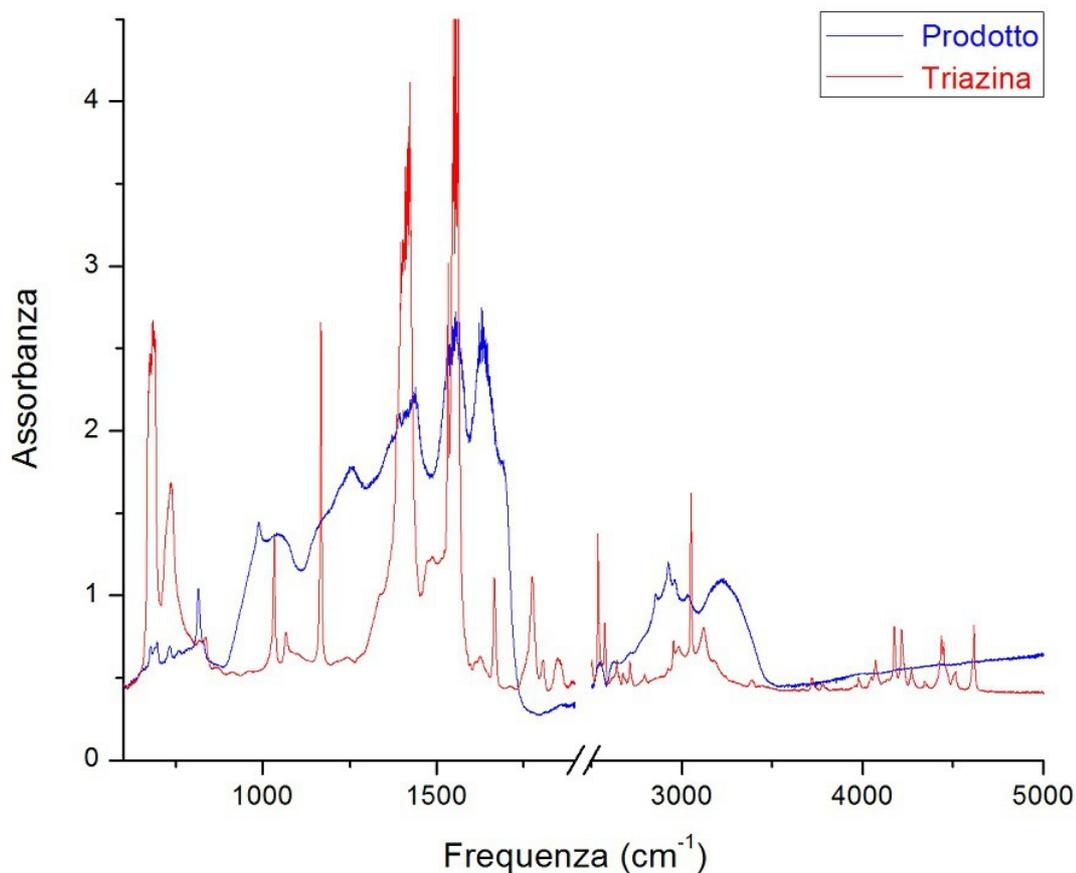


Figura 3.XII – Confronto tra lo spettro del prodotto e della triazina a pressione ambiente

Come si vede, i due spettri sono molto diversi tra loro. Le bande della triazina sono diminuite d'intensità o scomparse, mentre si sono formate nuove bande. Lo spettro del prodotto presenta in generale bande molto più larghe rispetto alla triazina, fatto dovuto al disordine del prodotto, tipico di un carbone (azoto) idrogenato amorfo come ci aspettavamo. Sono però presenti, come precedentemente detto, anche due bande del prodotto strette dovute ad un secondo prodotto, presente in piccole quantità. Probabilmente, le due bande a

815 e 990 corrispondono rispettivamente al wag dell' NH_2 ed allo stretching del C-N. Il secondo prodotto formatosi sarebbe quindi un'ammina primaria ottenuta dalla frammentazione del prodotto esteso, come ad esempio osservato nel nitrometano rilasciando la pressione [35].

Infine si riporta lo spettro del prodotto finale (*Figura 3.XIII*) ottenuto dopo la compressione a 20 GPa, la decompressione fino all'apertura della cella e dopo averlo lasciato sotto vuoto per 15 ore. È stata fatta l'assegnazione delle varie bande dei prodotti e l'indicazione delle bande della triazina che, intrappolata nel prodotto, non ha sublimato.

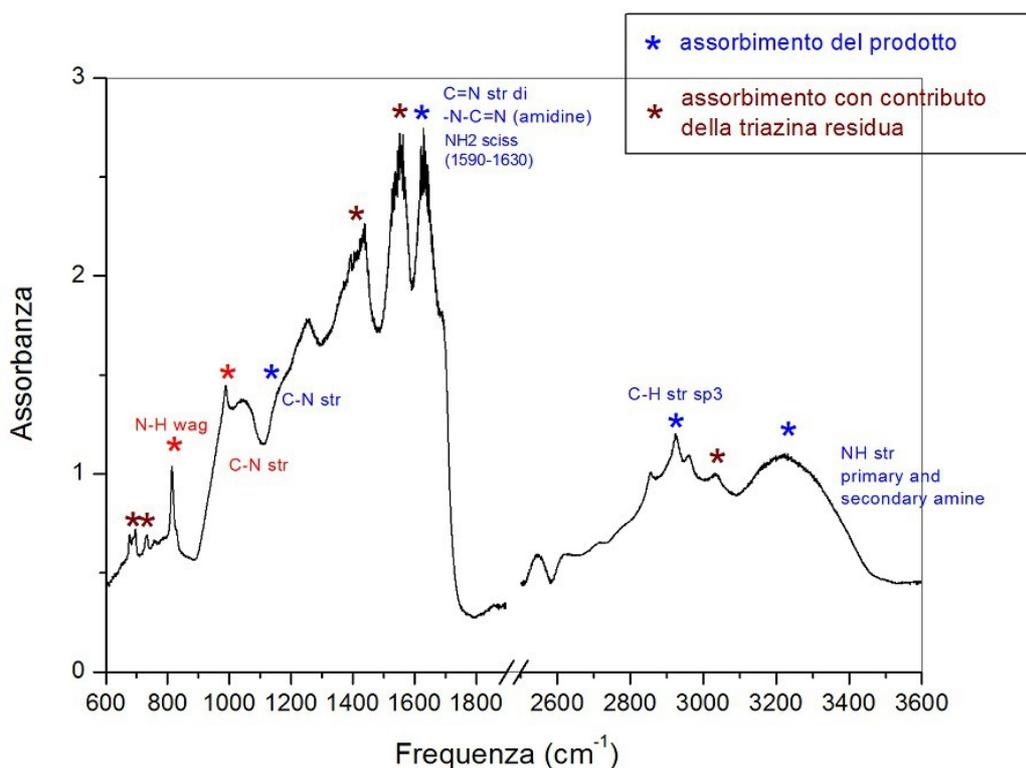


Figura 3.XIII – Spettro del prodotto a pressione ambiente con relativa assegnazione delle bande

Il tripletto intorno a 688 cm^{-1} e la banda a 733 cm^{-1} sono della triazina, infatti sono in corrispondenza di assorbimenti intensi della triazina e diminuiscono all'apertura della cella e in vuoto. Le due bande a 815 e 989 cm^{-1} sono di un secondo prodotto, probabilmente un'ammina primaria, formatosi alla fine della decompressione, poiché non si vedono prender forma in compressione e si intensificano molto in decompressione sotto 5.8 GPa . Tutte le altre bande osservabili sono larghe, caratteristiche di un prodotto amorfo. Questo può contenere legami C-N, C=N, C-C, C=C, N-N, N=N, C-H ed N-H con N e C prevalentemente secondari (N) e terziari (N, C). Poiché la stechiometria è HCN, non ci aspettiamo di avere molti gruppi terminali CH_3 e NH_2 . Non si può sapere se è presente il triplo legame CN poiché la regione intorno a 2200 cm^{-1} non è accessibile a causa degli assorbimenti del diamante. Infine, non sembrano essere presenti sostanze gassose o liquide perché all'apertura della cella e dopo il vuoto, le uniche bande che diminuiscono sono quelle della triazina.

3.2 Misure di assorbimento e fluorescenza

Come ricordato nell'introduzione, la pressione gioca un ruolo primario nel modificare le proprietà elettroniche dei sistemi molecolari dando luogo a modifiche tali da indurre reattività. Ci siamo proposti perciò una

caratterizzazione dello spettro elettronico in funzione della pressione.

Per prima cosa abbiamo misurato l'assorbimento ad un fotone della triazina (pressione e temperatura ambiente) in soluzione (10^{-4} M) di isotano in cella di quarzo (1 cm di spessore) tramite lo spettrofotometro UV-vis (risoluzione 1 nm) e l'abbiamo confrontato con quello in letteratura [26], osservando che coincidono perfettamente (*Figura 3.XIV*). In figura è riportato anche lo spettro di assorbimento ad un fotone della triazina solida (fase romboedrica $R\bar{3}c$), il cui spettro è stato fatto depositando dei cristalli di triazina tra due finestre di quarzo (spessore totale di 100 micron). Le bande che osserviamo sono dovute, in ordine di energia crescente, alle transizioni $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ [26]. Confrontando lo spettro fatto in soluzione e quello fatto sul solido vediamo che sono presenti varie differenze. Infatti, nello spettro del solido si vedono più bande rispetto al liquido. Questo è dovuto al fatto che la banda centrata a 275 nm nella molecola isolata comprende 4 diverse transizioni $n\pi^*$ di simmetria A_1'' , A_2'' , E'' ed E'' di cui una sola permessa ad un fotone (A_2'') [27]. Lo spettro del solido è, invece, riferito alla triazina nella fase romboedrica [24]. In tale fase, delle quattro transizioni precedenti, ne risultano attive tre. Un'ultima cosa di cui tener conto è che la banda $\pi\pi^*$ del cristallo si vede male a causa dell'innalzamento del fondo dovuto allo scattering dei cristalli che va come la quarta potenza della frequenza.

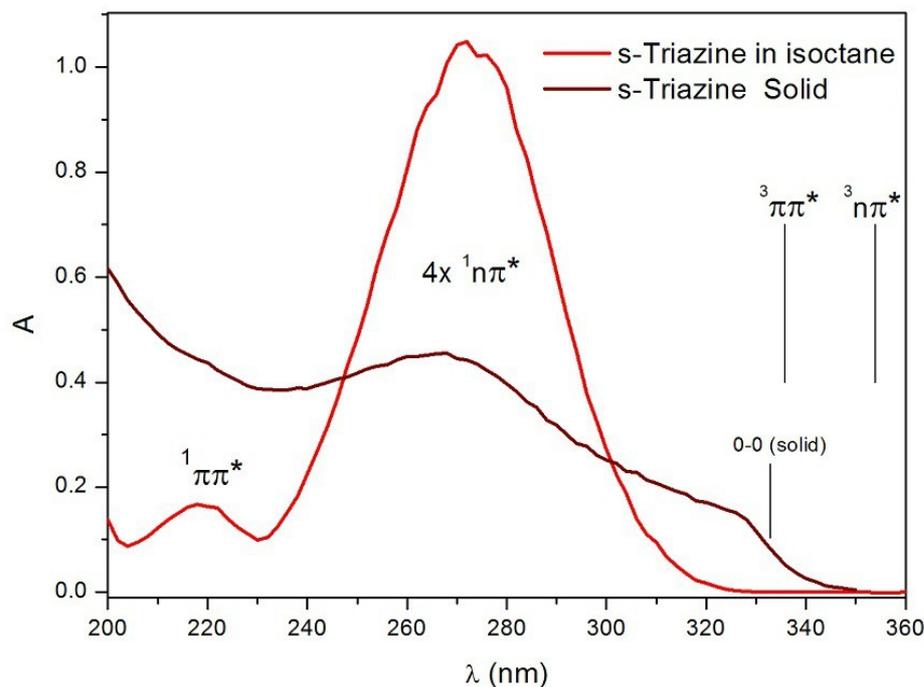


Figura 3.XIV – Spettro di assorbimento ad un fotone della triazina in soluzione di isotano e della triazina solida

Passando alle misure a due fotoni, abbiamo registrato il profilo di eccitazione di un cristallo di triazina caricato nella cella DAC al variare della pressione (*Figura 3.XV*). La potenza in uscita dall'OPG è di 1 mJ ma è stata ridotta tramite vari filtri posti lungo il cammino ottico per ottenere una potenza incidente sul campione è di circa 1 μ J. I profili sono stati ottenuti mantenendo fisso il monocromatore a 375 nm (massimo apparente della fluorescenza) e con un campionamento di 1 nm. Non si sono usate λ minori di 420 nm poiché l'OPG non riesce a generare lunghezze d'onda al di sotto di questa.

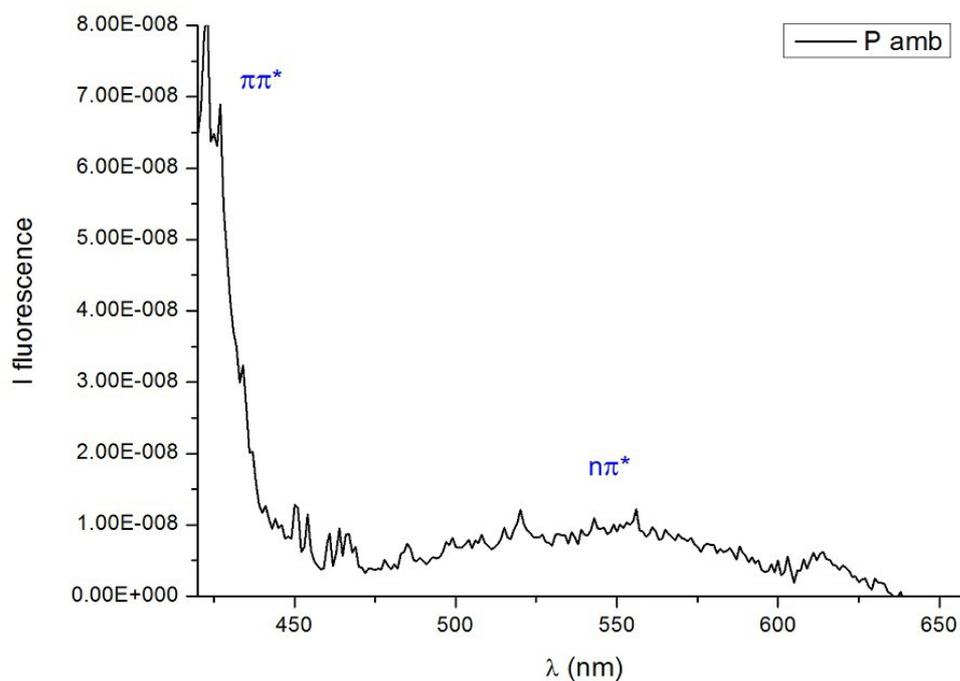


Figura 3.XV – Profilo di eccitazione della triazina solida registrato tramite fluorescenza a due fotoni della triazina a pressione ambiente

Dal profilo di eccitazione in figura 3.XV si vede che la transizione $\pi\pi^*$ è molto intensa, mentre la transizione $n\pi^*$ quasi non si vede. Avviene quindi il contrario di quanto avveniva nell'assorbimento ad un fotone. Questo è dovuto al fatto che nel passaggio da una tecnica di assorbimento da uno a due fotoni cambiano le regole di selezione, e anche le sezioni d'urto sono diverse.

I profili di eccitazione registrati aumentando la pressione sono riportati nella seguente figura (*Figura 3.XVI*). Nella DAC, dato lo spessore limitato del campione, non si osserva segnale nella zona della transizione $n\pi^*$.

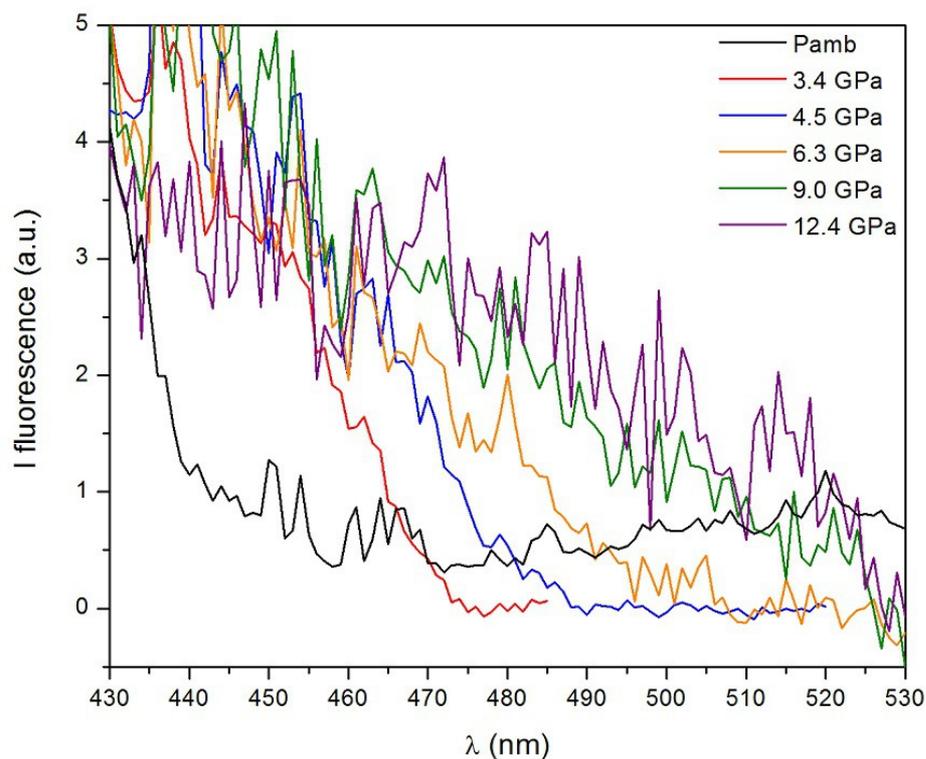


Figura 3.XVI – Profilo di eccitazione della triazina solida all'aumentare della pressione

All'aumentare della pressione si vede come l'inizio dell'assorbimento dovuto alla transizione $\pi\pi^*$ si sposta sempre più verso il rosso. Inoltre, la forma della banda non varia in funzione della λ di eccitazione. Negli spettri a 9 e 12,4 GPa si ha probabilmente anche l'influenza del prodotto, che come abbiamo visto comincia a formarsi a 7 GPa, anche se non è molto rilevante poiché la sezione d'urto a due fotoni è talmente piccola che serve molto campione per riuscire ad avere una risposta di fluorescenza con un'intensità sufficiente per essere visualizzata.

Per finire, abbiamo registrato gli spettri di fluorescenza eccitando a 436 nm la transizione $\pi \rightarrow \pi^*$. La risoluzione dell'acquisizione è di 1 nm. Abbiamo oscurato la λ intorno a 355 nm dove si ha il segnale dovuto al residuo nel fascio della seconda armonica del laser Nd:YAG usata come pompa dell'oscillatore parametrico (*Figura 3. XVII*).

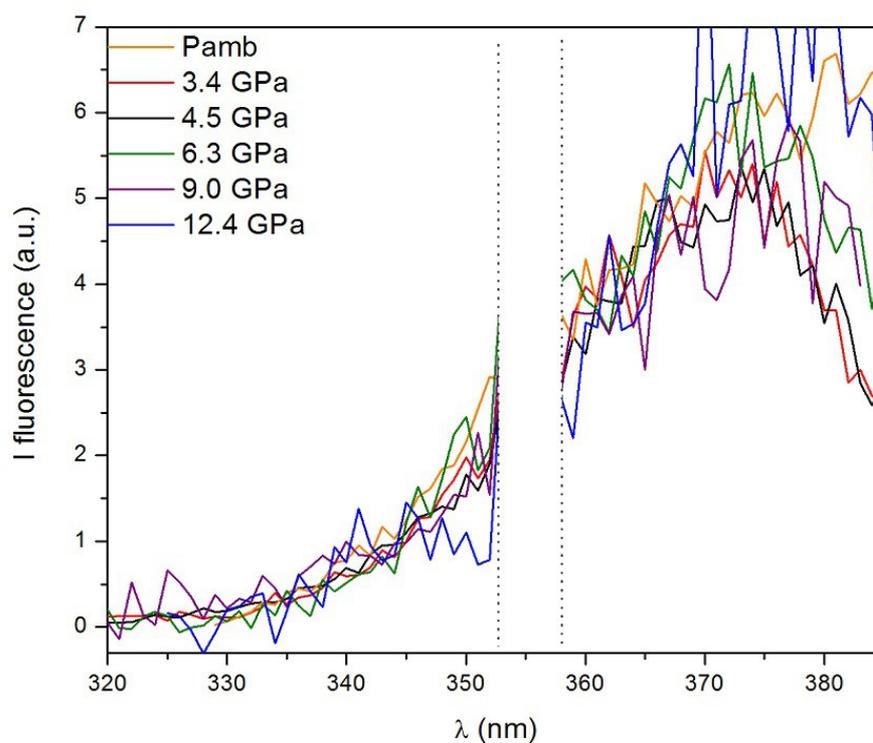


Figura 3.XVII – Spettro di fluorescenza della triazina all'aumentare della pressione

Dalla figura 3.XVII si vede che l'origine dello spettro di fluorescenza (la transizione 0-0 tra il livello vibrazionale fondamentale dello stato eccitato $n\pi^*$ e quello vibrazionale fondamentale dello stato fondamentale) non cambia all'aumentare della pressione.

Capitolo 4

Discussione

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato di studiare il comportamento della triazina all'aumentare della pressione tramite misure di assorbimento infrarosso e fluorescenza per monitorare la stabilità del cristallo ad alta pressione e come le proprietà elettroniche varino con essa. Ciò si inquadra in uno studio sistematico di sistemi aromatici ed eteroaromatici come ad esempio piridina e benzene.

Dall'analisi degli spettri di assorbimento infrarosso abbiamo visto che avviene una transizione di fase con il passaggio dalla struttura romboedrica ad una monoclinica alla pressione di 0,6 GPa. Questo fatto è stato osservato notando le differenze che occorreano alle bande degli spettri della triazina a 0 ed 1 GPa (*Figura 3.V e 3.VI*). Infatti si può facilmente vedere attraverso i diagrammi di

correlazione come si modifichi la simmetria dei modi passando da una fase all'altra. Diversi modi della fase romboedrica si sdoppiano o si attivano nel passaggio a quella monoclina. A conferma di ciò abbiamo riportato come esempio l'evoluzione del modo ν_{13} nel passaggio tra le due fasi. Abbiamo quindi potuto tracciare un diagramma di fase in funzione della temperatura e della pressione (*Figura 4.I*).

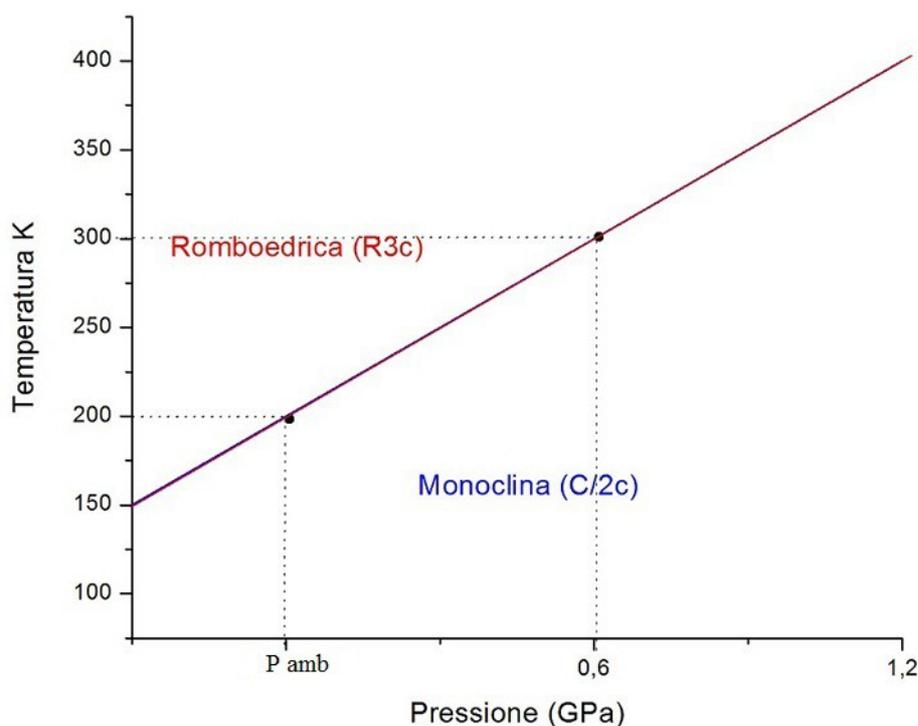


Figura 4.I – Diagramma di fase della transizione romboedrica-monoclina

Successivamente abbiamo registrato spettri aumentando la pressione fino a 20 GPa. Dalla pressione di 7 GPa in poi si vede che varie bande, non appartenenti alla triazina, s'intensificano molto fino ad andare fuori scala. Si vede inoltre

intensificarsi una banda a 1667 cm^{-1} che non era precedentemente presente. Questo fatto mostra quindi che la pressione induce reattività nella molecola di triazina. La soglia di reattività è stimata in maniera riproducibile a 7 GPa. In seguito abbiamo decompresso la cella da 20 GPa fino a pressione ambiente. Durante questo processo le bande del prodotto di reazione diventano sempre più distinguibili e si vede l'intensificarsi di alcune di esse, e la scomparsa di altre, attribuibili alla triazina che ha reagito. L'ultima misura è stata fatta dopo aver lasciato la cella aperta per 15 ore sotto vuoto. In questo modo gran parte della triazina è sublimata e abbiamo potuto registrare uno spettro del prodotto, tenendo presente che un po' di triazina è rimasta intrappolata nel prodotto. Il prodotto è una sostanza amorfa molto disordinata contenente legami sia saturi che insaturi C-C, C-N e N-N e legami saturi C-H e N-H con N secondari o terziari e C terziari. Questo prodotto è compatibile con il carbone (azoto) amorfo idrogenato che ci aspettavamo all'inizio dello studio. Quest'ultimo però non è l'unico prodotto che abbiamo ottenuto, dato che le bande strette a 815 e 990 cm^{-1} mostrano che si è formato un secondo prodotto. Analizzando a che vibrazioni corrispondono queste bande, abbiamo dedotto che il secondo prodotto è probabilmente un'ammina primaria formatasi dalla frammentazione del prodotto esteso. Un'ultima considerazione è data dal fatto che non si sono formati altri composti oltre a questi due prodotti poiché all'apertura della cella e dopo il vuoto le uniche bande che sono diminuite sono state quelle della

triazina.

In un'ottica di reattività la molecola di triazina è quindi molto più vicina al benzene che alla piridina. La reazione innescata nella triazina avviene in maniera quantitativa, segno che non è dovuta a difetti strutturali ma alla struttura della triazina stessa. Inoltre la reazione ha una soglia di pressione riproducibile stimata a 7 GPa. Nella piridina la reazione osservata non è quantitativa e la soglia di reazione non è riproducibile [21, 22]. Invece il benzene, come la triazina, reagisce quantitativamente [2, 6]. Il prodotto che si ottiene con il benzene è un carbone amorfo idrogenato [2, 6], mentre nel nostro caso avremo come prodotto un carbone (azoto) amorfo idrogenato.

Per quanto riguarda l'analisi degli stati elettronici, prima di tutto abbiamo analizzato (*Figura 3.XIV*) l'assorbimento ad un fotone per la triazina sia in soluzione che nel cristallo (romboedrico [24]). Confrontando lo spettro in soluzione con quelli riportati in letteratura [26] abbiamo visto che coincidono. Invece, gli spettri fatti in soluzione e sul solido mostrano varie differenze tra loro dovute ad un cambiamento della simmetria nel passaggio da molecola isolata (D_{3h}) [23] a cristallo (D_{3d} o C_{2h}) [24], oltre al fatto che tutte le bande dello spettro del solido sono spostate verso il rosso. La banda centrata a 275 nm nello spettro della triazina in soluzione è dovuta a quattro transizioni $n\pi^*$ di cui solo una permessa [27]. Nello spettro del solido si vede più di una banda riferita allo stato $n\pi^*$. Infatti in questo caso, tre delle quattro transizioni $n\pi^*$

sono attive. Quanto detto per gli stati $n\pi^*$ è facilmente verificabile riprendendo i diagrammi di correlazione precedentemente visti (OP = One Photon; TP = Two Photon). Sapendo che nella molecola isolata (D_{3h}) le quattro transizioni $n\pi^*$ hanno simmetria A_1'' (inattiva), A_2'' (OP), E'' (TP) ed E'' (TP) [23, 27], usando i diagrammi di correlazione e le tabelle dei caratteri si può ottenere la simmetria delle fasi $R\bar{3}c$ e $C2/c$ e le regole di selezione, come riportato in tabella 4.1.

D_{3h}	$R\bar{3}c$ (D_{3d})	$C2/c$ (C_{2h})
A_1''	A_{1g} (TP) + A_{1u} (inattiva)	A_g (TP) + A_u (OP)
A_2''	A_{2g} (inattiva) + A_{2u} (OP)	B_g (TP) + B_u (OP)
E''	E_g (TP) + E_u (OP)	A_g (TP) + A_u (OP) + B_g (TP) + B_u (OP)
E''	E_g (TP) + E_u (OP)	A_g (TP) + A_u (OP) + B_g (TP) + B_u (OP)

Tabella 4.1 – Simmetria per gli stati $n\pi^$ della molecola isolata e delle due fasi della triazina trovate mediante i diagrammi di correlazione e le tabelle dei caratteri delle rispettive simmetrie*

Come si vede dai diagrammi, nel caso della soluzione abbiamo che solo il modo A_2'' è attivo nell'assorbimento ad un fotone. Passando al solido ($R\bar{3}c$ perchè P e T amb) si ha che sono attivi i modi A_2'' , E'' ed E'' .

Possiamo fare la stessa cosa anche per gli stati $\pi\pi^*$. La simmetria nella molecola isolata è A_1' (TP), A_2' (inattiva) ed E' (OP). Nella tabella 4.2 sono riportate le simmetrie delle due fasi e le regole di selezione.

D_{3h}	R$\bar{3}$c (D_{3d})	C₂/c (C_{2h})
A_1'	$A_{1g}(\text{TP}) + A_{1u}(\text{inattiva})$	$A_g(\text{TP}) + A_u(\text{OP})$
A_2'	$A_{2g}(\text{inattiva}) + A_{2u}(\text{OP})$	$B_g(\text{TP}) + B_u(\text{OP})$
E'	$E_g(\text{TP}) + E_u(\text{OP})$	$A_g(\text{TP}) + A_u(\text{OP}) + B_g(\text{TP}) + B_u(\text{OP})$

Tabella 4.2 – Simmetria per gli stati $\pi\pi^$ della molecola isolata e delle due fasi della triazina trovate mediante i diagrammi di correlazione e le tabelle dei caratteri delle rispettive simmetrie*

Da cui si vede che, mentre nello spettro di assorbimento ad un fotone in soluzione abbiamo un solo modo attivo, e ciò è coerente con quanto osservato nello spettro, invece nello spettro del solido avremo due bande relative alla transizione $\pi\pi^*$. Purtroppo queste due bande non si risolvono e sono anche mascherate dallo scattering dei cristalli di triazina.

Andando ad analizzare prima gli spettri di fluorescenza a due fotoni (*Figura 3.XVII*), si vede che all'aumentare della pressione non si notano variazioni di intensità dove è attesa la transizione 0-0 perciò la differenza di energia tra lo stato fondamentale S_0 e lo stato eccitato S_1 ($n\pi^*$) è costante, ovvero la differenza di energia tra l'orbitale molecolare di non legame n e quello di antilegame π^* è costante.

Per quanto riguarda il profilo di eccitazione (*Figura 3.XV e 3.XVI*), abbiamo osservato che, contrariamente allo spettro di assorbimento ad un fotone, la banda $\pi\pi^*$ è molto intensa mentre la $n\pi^*$ è debole. Questo fatto è dovuto alle diverse regole di selezione nel passaggio da assorbimento ad un fotone a quello a due fotoni. Un'altra considerazione rilevante è data dal fatto che,

poiché la forma della banda non è funzione della λ di eccitazione, abbiamo sempre fluorescenza rilassata. Infine è importante notare in questo spettro che l'inizio dell'assorbimento dovuto alla transizione $\pi\pi^*$ si sposta verso il rosso. Poiché dallo spettro di fluorescenza sappiamo che la differenza di energia tra gli orbitali molecolari n e π^* è costante, allora l'orbitale π si avvicina in energia ad entrambi. Questo fatto può avvenire in due modi: l'orbitale π sale di energia avvicinandosi ad n e π^* , oppure gli orbitali n e π^* si abbassano contemporaneamente verso π . L'ipotesi più probabile è quella che vede salire l'orbitale π di energia, fenomeno abbastanza comune ad alta pressione dato che questo tipo di orbitali sono molto estesi e risentono molto della pressione [36]. Questo fatto determina la perdita dell'aromaticità e può favorire la reattività.

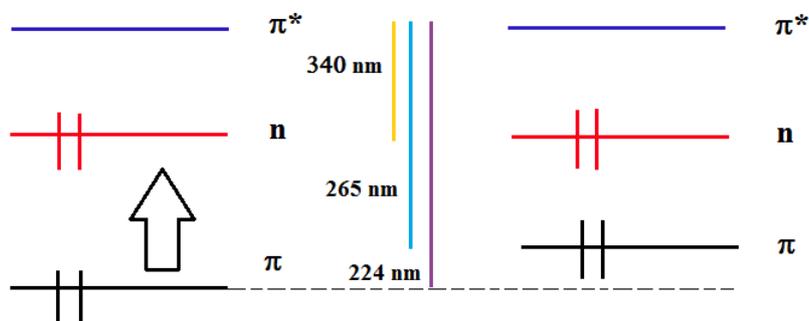


Figura 4.II – Evoluzione degli orbitali molecolari all'aumentare della pressione

Infine, abbiamo preso i profili di eccitazione all'aumentare della pressione e stimando l'inizio dell'assorbimento $\pi \rightarrow \pi^*$, assumendo un andamento lineare sia per l'assorbimento che per la linea di base, ci siamo ricavati una stima della

differenza di energia della transizione $\pi\pi^*$ al variare della pressione (*Figura 4.III*). Osservando gli ultimi due punti del grafico si vede che la pendenza dei profili di eccitazione non varia ulteriormente quando si supera la soglia della reazione. Lo spostamento dell'orbitale π sembra perciò correlabile ad una risposta del cristallo alla compressione che viene meno con la reazione, ovvero con la perdita della simmetria traslazionale.

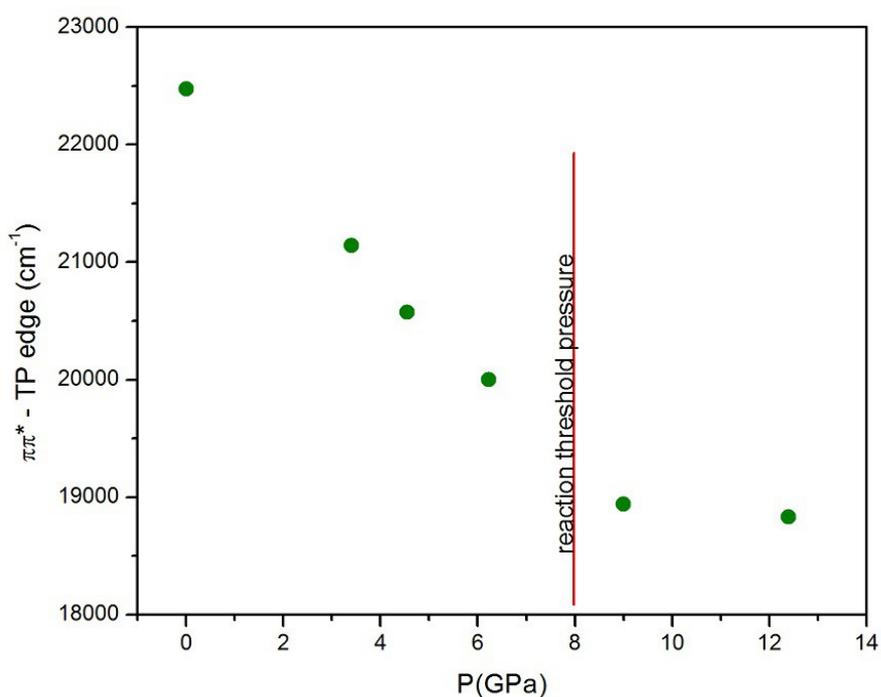


Figura 4.III – Stima della differenza di energia della transizione $\pi\pi^$ al variare della pressione*

Facendo un confronto, nel caso della piridina, oltre ad un ricco polimorfismo composto da tre transizioni di fase (fase I, fase II e fase vetrosa), si ha una reattività con la pressione a partire da 18 GPa, il cui prodotto finale è un

composto carbone (azoto) amorfo idrogenato. La reazione non avviene però in maniera quantitativa, il che indica che i difetti strutturali giocano un ruolo fondamentale nella reattività. Questo fatto può essere attribuito alla rigidità della struttura cristallina, dovuta alla rete di legami idrogeno che non permette la sovrapposizione delle densità π delle molecole vicine, prerequisito per creare eccimeri utili ad innescare la reazione chimica [21, 22]. Infatti, analizzando gli spettri di fluorescenza a due fotoni della piridina, è stato visto che è presente solo la banda corrispondente al monomero, mentre è assente la banda dell'eccimero. La presenza di eccimeri è stata dimostrata essere lo step iniziale necessario a far partire la reazione nel caso del benzene [6]. Inoltre l'attivazione fotoindotta provoca una diminuzione della soglia di reazione della pressione di un fattore 3 come anche riportato per altre molecole aromatiche, ma nuovamente la quantità di piridina reagita è estremamente bassa. Questi risultati, in contrasto con le osservazioni fatte per il benzene, supportano la conclusione che la reazione della piridina avviene solo a causa di difetti strutturali del cristallo, mentre nel benzene la reazione è causata da un'origine strutturale. Inoltre nella piridina è stato osservato che la resa quantica di fluorescenza si intensifica molto (circa 5 ordini di grandezza) nel passare dalla molecola isolata al cristallo e va aumentando con l'innalzamento della pressione per valori sopra 3 GPa. Alzando la pressione, infatti, si ha che l'orbitale molecolare n viene stabilizzato finché non si raggiunge un'inversione

di energia dei più bassi stati eccitati 1B_1 ($n\pi^*$) e 1B_2 ($\pi\pi^*$) e la transizione più rossa a quel punto non è più $n\pi^*$ ma $\pi\pi^*$. Il grande aumento di fluorescenza è dovuto al fatto che l'integrale di sovrapposizione la transizione $\pi\pi^*$ è molto maggiore di quello per la transizione $n\pi^*$. La transizione $n\pi^*$ è infatti molto meno probabile e questo significa che il tempo di vita radiativo aumenta molto favorendo i processi non radiativi rispetto a quelli radiativi. L'abbassamento di energia dell'orbitale molecolare n è dovuto al fatto che aumentando la pressione si viene a creare una fitta rete di legami a idrogeno tra l'N e gli H presenti nel campione. In questo modo l'orbitale n viene coinvolto in un legame che lo stabilizza, e questo è il motivo per cui la sua energia diminuisce [21, 22].

Il comportamento degli stati elettronici della piridina, come visto, si discosta molto da quello della triazina. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che nella triazina non si creano legami idrogeno tali da impedire la sovrapposizione delle densità π tra le molecole. Si spiegherebbe così la grande differenza di reattività tra le due molecole. Per quanto riguarda la formazione di eccimeri, purtroppo, a causa di limiti strumentali, non abbiamo potuto osservarne la presenza. Non siamo quindi in grado di stabilire il ruolo degli eccimeri nella reazione della triazina.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi abbiamo studiato il comportamento della triazina all'aumentare della pressione. L'obiettivo di questo lavoro è stato la caratterizzazione degli stati elettronici in funzione della pressione e lo studio della reattività da questa indotta. Le informazioni così ottenute vanno ad inquadrarsi in un'ottica più ampia di studio di sistemi eteroaromatici caratterizzati dalla presenza di atomi di azoto. I prodotti ottenuti da questo tipo di reazioni sono generalmente composti amorfi con proprietà particolari. La triazina è, grazie al rapporto uno ad uno di carbonio ed azoto, una sostanza molto interessante per realizzare materiali poliazotati adoperabili per scopi energetici come, ad esempio, immagazzinare energia.

Il nostro studio sulla triazina si è spinto fino a pressioni di 20 GPa. Abbiamo registrato una transizione di fase a 0.6 GPa che porta la triazina da una fase romboedrica ad una monoclina, proprio come accade a causa della temperatura. Questa è l'unica transizione presente all'aumentare della pressione. In compressione la triazina è stabile fino a 7 GPa, pressione per cui la triazina comincia a reagire formando due prodotti. Il prodotto principale è

un composto carbone (azoto) idrogenato amorfo, come ci aspettavamo. Il prodotto secondario è un'ammina primaria strutturalmente più ordinata che si origina dalla frammentazione del prodotto esteso. La reattività riproducibile e quantitativa della triazina mostra che la reazione non occorre solo sui difetti strutturali ma ha un'origine intrinseca alla struttura stessa della triazina.

Dallo studio degli stati elettronici è stato visto che anch'essi vengono modificati a causa della pressione. Infatti, mentre gli orbitali molecolari n e π^* non vengono modificati all'aumentare della pressione, l'orbitale molecolare π a più bassa energia viene destabilizzato. Questa destabilizzazione può essere proprio la causa della reattività della triazina. Purtroppo non siamo riusciti a rilevare la presenza di eccimeri a causa di limiti strumentali. La formazione di eccimeri nella molecola della triazina comporterebbe un'ulteriore prova a dimostrazione del loro coinvolgimento nell'innescare delle reattività ad opera della pressione, come avveniva nel caso del benzene e della piridina.

In conclusione, i risultati ottenuti hanno reso possibile una comprensione più approfondita del comportamento e della reattività del cristallo di triazina ad alta pressione. Un futuro sviluppo potrebbe essere lo studio della reattività fotoindotta e un'analisi più approfondita sugli stati elettronici della triazina per cercare di rilevare la presenza di eccimeri.

Bibliografia

- [1] W. J. Nellis, G. L. Chiarotti, M. Bernasconi, L. Ulivi, R. J. Hemley, *High Pressure Phenomena*, 2002, **147**, 317
- [2] V. Schettino, R. Bini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1951-1965
- [3] H. G. Drickamer, C. W. Frank, C. P. Slichter, *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 1972, **69**, 933-937
- [4] H. G. Drickamer, C. W. Frank, *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, 1973, Chapman and Hall, London
- [5] R. Bini, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 95-101
- [6] M. Citroni, R. Bini, P. Foggi, V. Schettino, *PNAS*, 2008, **105**(22), 7658-7663
- [7] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, *Science*, 2002, **295**(5562), 2058-2060
- [8] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 1815-1820
- [9] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 470-475

- [10] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 21558-21663
- [11] M. L. Eremets, R. J. Helmey, H. Mao, E. Gregoryanz, *Nature*, 2001, **411**, 170-174
- [12] M. Santoro, et al., *Nature*, 2006, **441**, 857-860
- [13] M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *J. Phys. Chem.*, 2000, **113**, 5991
- [14] L. Ciabini, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *J. Phys. Chem.*, 2001, **115**, 3742
- [15] L. Ciabini, M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, V. Schettino, S. Rauegi, *Nat. Mat.*, 2007, **6**, 39
- [16] R. Bini, V. Schettino, et al., *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(7), 2928
- [17] L. Ciabini, F. A. Gorelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, Mohamed Mezouar, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 094108
- [18] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, *Physical Review B*, 2003, **67**, 155306
- [19] N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J. E. Sundgren, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 5162
- [20] E. C. Cutiongco, D. Li, Y. W. Chung, and C. S. Bhatia, *J. Tribol*, 1996, **118**, 543
- [21] S. Fanetti, M. Citroni, R. Bini, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 204504

- [22] S. Fanetti, M. Citroni, R. Bini, *J. Chem. Phys. B*, 2011, **115**, 12051-12058
- [23] P. J. Larkin, M. P. Makowski, N. B. Colthup, *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, **55**, 1011-1020
- [24] S. J. Daunt, H. F. Shurvell, L. Pazdernik, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1975, **4**, 205-223
- [25] S. M. Prasad, A. I. M. Rae, A. W. Hewat, G. S. Pawley, *J. Phys. Chem.*, 1981, **14**, L-929
- [26] R. C. Hirt, F. Halverson, R. G. Schmitt, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1148
- [27] J. S. Brinen, L. Goodman, *The Journal of Chemical Physics*, 1959, **31**(2), 482-487
- [28] N. Ohta, *Laser Chem.*, 1988, **10**, 109-138
- [29] G. Fischer, G. J. Small, *The Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**(12), 5934-5944
- [30] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, P. F. McMillan, P. Kroll, G. Miehe, P. A. van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. McLaren, S. Lauterbach, E. Kroke, R. Boehler, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 1498-1502
- [31] P. F. McMillan, O. Shebanova, D. Daisenberger, R. Q. Cabrera, E. Bailey, A. Hector, V. Lees, D. Machon, A. Sella, M. Wilson, *Phase Transitions*, 2007, **80**(10-12), 1003-1032
- [32] J. W. Shaner, H. K. Mao, P. M. Bell, D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(6), 3276

- [33] G. J. Piermarini, S. Block, *Rev. Sci. Instrum.*, 1975, **46**(8), 973
- [34] H. K. Mao, P. M. Bell, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 3276
- [35] M. Citroni, M. Pagliai, G. Cardini, R. Bini, V. Schettino, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 9420
- [36] M. Mugnai, G. Cardini, and V. Schettino, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 5327

Ringraziamenti

Un ignaro lettore potrebbe pensare che scrivere due righe di ringraziamenti dopo una tesi scientifica piena di enormi paroloni possa essere banale. Ebbene si sbaglia. Sto cancellando e riscrivendo la stessa frase da 10 minuti, ma il succo del mio pensiero è che ritengo che proprio i rapporti con le persone e le esperienze che quotidianamente viviamo con loro siano il primo fattore di crescita di una persona. Nella mia vita posso dire di aver incontrato moltissime persone, ed ognuna a modo suo ha contribuito a formare la persona che sono oggi. Trovo impossibile riuscire ad elencarle tutte in due paginette, cercherò quindi di fare del mio meglio sperando di non dimenticare nessuno, anche se fatti e persone, che hanno reso così bella la mia vita finora, meriterebbero un libro.

Ringrazio innanzitutto il mio relatore, prof. Roberto Bini, per la disponibilità dimostrata e per avermi dato l'opportunità di entrare negli ambiti laboratori del Lens con un progetto interessante tra le mani. Lo ringrazio inoltre per la chiarezza e la semplicità che mi hanno guidato in questo percorso.

Ringrazio la dott.ssa Margherita Citroni e il dott. Samuele Fanetti per la pazienza e la cortesia che hanno sempre avuto nei miei confronti. La mia stima va a loro sia come persone che come ricercatori. Grazie a loro è stato un tirocinio piacevole (anche se non sono mancati i colpi di scena!) e arricchente.

Ringrazio mia madre e la mia sorellina Sofia semplicemente per esserci.

Impossibile descrivere l'affetto e la gratitudine che ogni giorno provo per loro.

È un traguardo importante che senza di loro non avrei raggiunto. Quante gliene ho fatte passare in questo periodo denso e pieno di stanchezza, ringrazio anche loro per la pazienza, infinita, che hanno sempre avuto.

Ringrazio Eleonora che mi è sempre stata vicino e mi ha sempre saputo consigliare la cosa migliore da fare. La ringrazio perché mi ha insegnato molto e mi ha reso una persona migliore (o almeno ci ha provato), capace di guardare oltre le apparenze delle cose. Davvero ho imparato tanto standole vicino e sono sicuro che imparerò ancora tanto da lei, fonte continua di pensieri contorti e bellissimi. La ringrazio anche per la perseveranza con cui affronta le cose, e anche se ha un po' di dubbi, sono sicuro che la sua strada sarà brillante e piena di cose belle. Via, mi sto commuovendo quindi andrò avanti.

Ringrazio Lucio senza il quale non so cos'avrei fatto. Con lui condivido ricordi delle medie, del liceo ed ora anche dell'università, e il destino vuole che ci si laurei pure lo stesso giorno. Sono veramente contento di averlo conosciuto perché, nonostante tutto, è una persona veramente in gamba.

Ringrazio Beatrice (immancabilmente Cice) con cui ho un bellissimo rapporto, e anche se non ci si vede spesso per motivi vari (Chimica ad esempio) non sembra mai che sia passato un solo giorno dal nostro ultimo incontro.

Ringrazio Duccio (Muffin, come disse un noto albergatore ligure) perché è un vero amico nel senso più vero della parola, come pochi se ne trova.

Ringrazio Filippo (il Braccia) per tutte le serate in cui ci siamo buttati via e non solo..considerando che fa parte della mia vita da quando ho sette anni.

Ringrazio Rubina per tutti i bei momenti passati insieme, soprattutto quando a Firenze nevicava!

Ringrazio Damiano (o Dami, o Dada, o Il Signore delle tenebre o Marcello Gambalunga, ma il cui vero nome è in realtà Lerry) per le lunghe chiacchierate, bevute, feste, per tutti i viaggi, le follie e le belle esperienze fatte insieme.

Ringrazio Maria Vittoria (Milù) per la sua sincera amicizia e per avermi fatto

conoscere il famigerato Zio Sandro (voglio anche lui alla mia laurea che stappa lo spumante con la sciabola!).

Ringrazio Iory con cui ne abbiamo combinate di tutti i colori tra Firenze ed Acquafondata! Ringrazio Giuditta per l'incredibile festa anni '20 che organizzò due anni e mezzo fa, la festa anni '20 più bella della mia vita. Ringrazio Alessandra il cui solo sentir parlare mi rende sereno e mi fa ripensare a tanti bei ricordi passati. Ringrazio Simone, anche se mi hanno detto che da piccini mi rubavi la merenda. Ringrazio Itzuki con cui ho spesso fatto le quattro, cinque, sei o sette del mattino a chiaccherare. Davvero una delle persone che desidererei molto rivedere. Ringrazio il Andre per avermi regalato serate come quella al Pavo (l'alcool test prima di arrivare solo te). Ringrazio il Motta (detto Giacomo) che c'è sempre. È quasi inquietante, ma quando ho avuto bisogno di qualcosa c'è sempre stato. Lo ringrazio con il cuore. Ringrazio Leo la cui presenza mi ha fatto affrontare molte serate di studio a morgagni senza il quale forse mi sarei sparato. Per non parlare delle pause pranzo passate a filosofeggiare sopra la vita l'universo e tutto quanto. Fantastico, semplicemente fantastico. Ringrazio Tommy e gli dedico tre intere righe (sennò s'offende :P). Sicuramente una delle persone che mi hanno fatto più crescere, grazie davvero per l'amore fraterno che hai avuto nei miei confronti. Ringrazio Laura e forse sono i ringraziamenti più difficili da scrivere. Avrei tanto di cui ringraziarti, ma lo farò meglio a voce. Ringrazio Anna per tutto l'affetto che ha verso di me, oltre che per il giro in bicicletta a cercare Paola Corleone e il bel viaggio a Bologna, anche se ero leggermente raffreddato (39 di febbre). Ringrazio Giacomo (Sorelli) e Miriam, e ricordate sempre dove sta la massa di un corpo! Ringrazio Valéria per il futuro viaggio che farò da lei in Sardegna. Ringrazio Luisa perché non lascia mai quell'ascia a giro, oltre al fatto che è l'unica che sa domare il Motta, non oso pensare cosa succederebbe se non ci fosse. Ringrazio Stefano, Yukiko (la Bea), Giulia (Sordi,

tantissimo!), Bubu, Gigi (in maniera risonante), la Manu, l'Elisa (Gailli, le cui doti canore le faranno fare strada), Sara JJJoy, Eleonora (la discepola di Renzi), Francesca, Alessandra (la Paciniiii!!!!), la Dile (che sa il vero pericolo che rappresenta uno squalo gigante), la Marti, Matteo (compagni di cinquecento), la Corinna, i' Berte, Luca, Jacopo, Rosario, l'Orsi, Alvisi, Pulcino, Chiara, Giulia, Iacopo (il dietologo vegetariano migliore al mondo), l'Alessandra (con le sue insalatine il lunedì sera), la Silvia, la Fede, il Marz (EEEEEEEEHHHHHH!!!!), Ema, Bomba, Giada, Paolina, Andrea, Matteo, Loppi (anche se in stanza con lui non ci starò mai più), Irene, i' Sena (che roccia), il Maghe,, la Claudia, il Galletto e anche Mario e Valerio. Ringrazio anche Nicco (e Marco, la sua seconda personalità), il Bessi (attore e Don Giovanni), Duccio (insieme al quale ho affrontato il Lel, non semplice a causa della sua grandezza), Emilio, il Mungiu (mezzo sardo e mezzo svedese, gente così non s'incontra tutti i giorni), la Lucre, la Maria (ovviamente Gelsomino), la Costanza (che deve sopportare ogni giorno un marito imbarazzante), Matteo (il Briga, i cui consigli sui vestiti ultimamente sono impeccabili), Bernardo, la Cristina, il Manno, la Mery, Simone, Jack, Robby (Lovable), la Chiara, Francesco, Fabio, la Martina, il Luche ed il Pela, oltre a tutta la gente che quotidianamente incontro al Polo e che lo rende un posto quanto più strano che vede mescolarsi persone di ogni tipo e da ogni dove rendendo l'ambiente variopinto quanto mai e strano, e per questo interessante. Infine, ma non per ultimo ringrazio Niccolò, con cui lavoro fin da quando ho iniziato l'università, e per cui ormai ho sviluppato un grande affetto. Mi auguro veramente con tutto il cuore che un giorno riesca ad essere forte ed indipendente e lavorerò con tutto me stesso per realizzare ciò. L'ultimo ringraziamento, infine, va a me stesso, perché se sono arrivato a questo punto, infondo è anche un po' merito mio.