

Reattività fotoindotta ad alta pressione del fosforo rosso e del fosforo nero con ammoniaca

Candidato: Lucia Gigli *lucia.gigli@stud.unifi.it*
Relatore: Prof. Roberto Bini *roberto.bini@unifi.it*
Correlatore: Dott. Matteo Ceppatelli *ceppa@lens.unifi.it*

In questo lavoro di tesi è stata studiata la reattività del sistema eterogeneo composto da fosforo rosso e ammoniaca, sfruttando l'alta pressione e il processo di fotodissociazione a due fotoni dell'ammoniaca. L'alta pressione risulta estremamente efficiente nel aumentare l'interazione tra le molecole favorendo reazioni che non avvengono o avvengono solo con l'ausilio di catalizzatori ed iniziatori a condizioni ambiente. L'eccitazione selettiva di molecole può inoltre favorire la formazione di specie in grado di guidare la reattività in modo efficiente e selettivo. L'ammoniaca come l'acqua ha la caratteristica di avere stati elettronici dissociativi ed in seguito alla loro eccitazione si può produrre dei radicali che, grazie alla densità realizzata ad alta pressione, inducono reazioni chimiche in sistemi altrimenti inerti. Per valutare l'efficienza dell'ammoniaca nell'indurre reazioni in substrati inerti ed essere eventualmente usata come agente azotante abbiamo utilizzato come reagente il fosforo rosso un materiale estremamente inerte ma che si è dimostrato, in condizioni di alta pressione, un buon reagente con i radicali formati dalla fotodissociazione dell'acqua. Alla pressione di circa 0.8 GPa abbiamo irraggiato con radiazione a 350 nm in modo da raggiungere lo stato eccitato di tipo predissociativo $\tilde{A}^1A''_2$ da cui si frammenta in NH_2 e H. Abbiamo effettuato la comparazione tra la reattività del fosforo rosso e del fosforo nero, quest'ultimo ottenibile dal primo per compressione sopra ai 6.6 GPa. La reazione segue percorsi analoghi nei due casi, come si può dedurre dalla sovrapposizione dei prodotti di reazione ottenuti, ma la reattività del fosforo rosso risulta estremamente più efficiente. Ciò è da correlarsi alle differenze strutturali dei due allotropi, pseudopolimerico il fosforo rosso e a strati il nero, risultando perciò in superfici di contatto estremamente diverse, molto maggiore nel caso del fosforo rosso visto l'impossibilità dell'ammoniaca ad inserirsi tra gli strati. Quest'ultimo aspetto merita però di essere ulteriormente investigato in quanto può risultare estremamente interessante in vista di applicazioni future, perché il fosforo nero costituisce gli strati impilati caratteristici del fosforene, una molecola recentemente molto studiata che presenta una struttura simile al grafene. I prodotti ottenuti sono idrogeno, fosfina e dei solidi estesi presumibilmente dei polimorfi del HPN_2 . Il risultato ottenuto è di estremo interesse nell'ottica dell'impiego dell'ammoniaca come agente azotante selettivo di substrati di difficile attacco come ad esempio grafeni e fosforeni e loro derivati ossidati. Inoltre, anche se la reazione con il fosforo nero non sembra avvenire tra gli strati l'introduzione di molecole di ammoniaca tra i piani, con lo scopo di modularne le proprietà elettriche e chimico-fisiche oltre che chimiche, può essere pensato giocando sulle condizioni di temperatura in modo da raggiungere densità maggiori del fluido e favorire la separazione dei piani. Quest'ultimo passaggio sarebbe di interesse enorme nella preparazione del fosforene.