



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

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

***High-pressure photoinduced
reactivity of red and black
phosphorus with ammonia***

Relatore

Roberto Bini

Correlatore

Matteo Ceppatelli

Candidato

Lucia Gigli

Indice

1	Introduzione	4
2	Tecniche Sperimentali	9
2.1	Cella a Incudini di Diamante	9
2.1.1	Linea e metodologia di caricamento dell'ammoniaca . .	11
2.1.2	Misura della pressione	15
2.2	Lo Spettrometro Raman	16
2.3	Lo Spettrometro FTIR	19
3	Proprietà strutturali e spettroscopiche di Fosforo e Ammoniac	23
3.1	Fosforo	23
3.2	Ammoniaca	26
3.3	Fosforo rosso e acqua	33
3.4	Fosforo rosso ed etanolo	34
4	Risultati Sperimentali	35
4.1	Campione di fosforo rosso	36
4.1.1	Spettroscopia IR	38
4.1.2	Spettroscopia Raman	40
4.2	Campione di fosforo nero	47
4.2.1	Spettroscopia IR	49
4.2.2	Spettroscopia Raman	53

INDICE

5	Discussione	57
6	Conclusioni	64
	Bibliografia	67
	Elenco delle tabelle	71
	Elenco delle figure	75

Capitolo 1

Introduzione

La pressione é uno dei parametri termodinamici fondamentali nel controllo dell'equilibrio e della cinetica chimica, ma i suoi effetti sul comportamento della materia in condizioni estreme sono stati ancora poco studiati, a causa delle difficoltà sperimentali nel ricreare condizioni molto diverse da quelle ambiente. In particolare, il comportamento della materia ad alta pressione rappresenta un argomento di studio molto interessante, perché riuscire a riprodurre e studiare i sistemi di interesse in tali condizioni (0.1-100 GPa) potrebbe aiutare a comprendere alcuni fenomeni naturali, come processi planetari, geochimici e geofisici. In aggiunta, oltre ai risvolti di interesse astrochimico e geologico, questi studi risultano estremamente importanti sia da un punto di vista tecnologico, per la creazione di nuovi materiali, sia dal punto di vista della ricerca, perché consentono di approfondire gli effetti del confinamento estremo della materia ordinaria [1, 2].

Un prerequisito fondamentale per la corretta pianificazione ed esecuzione di esperimenti volti ad esplorare i fenomeni sopra descritti è la conoscenza, a livello microscopico, dei fenomeni che si manifestano in un sistema sottoposto ad alte pressioni. Da un punto di vista chimico risulta di particolare interesse il comportamento dei sistemi molecolari. Questi ultimi sono caratterizzati da due interazioni di intensità e natura molto diverse. Le forze intramolecolari, responsabili della formazione dei legami chimici, sono infatti

molto maggiori di quelle intermolecolari che determinano i diversi stati di aggregazione del sistema. Un aumento della pressione provoca una diminuzione del volume, quindi delle distanze intermolecolari, e costringe il sistema a riarrangiare la propria struttura elettronica. L'avvicinamento e la sovrapposizione delle nubi elettroniche comporta, infatti, un aumento dell'energia cinetica degli elettroni e genera, nelle superfici di energia libera, regioni di alta repulsione. Il sistema in questa fase è instabile e, per evolvere verso un nuovo minimo di energia libera, risponde alla compressione con una serie di fenomeni, sia strutturali, quali transizioni di fase, che chimici, come condensazioni, ionizzazioni, polimerizzazioni, amorfizzazioni, dissociazioni e, in condizioni ancor più estreme, atomizzazioni e metallizzazioni. L'avvicinamento e la sovrapposizione delle nubi atomiche, infatti, causa uno shift degli orbitali di frontiera, portando alla diminuzione o addirittura all'annullamento del gap HOMO-LUMO, e rendendo, pertanto, possibili reazioni che in condizioni di pressione ambiente non avvengono. L'esplorazione di questi insoliti percorsi reattivi ha interesse sia da un punto di vista teorico che tecnologico. La polimerizzazione dell'azoto [3], la formazione di fasi estese della CO_2 analoghe a quelle della SiO_2 [4, 5], la formazione di una molecola con otto atomi prima [6] e di un metallo a più alta pressione da parte dell'ossigeno [7], sono elementi che richiedono una diversa interpretazione della tavola periodica: con l'aumento della pressione, infatti, le somiglianze comportamentali tra un elemento e gli altri componenti del suo gruppo sono sempre più marcate, tanto da suggerire l'idea che i confini che talvolta si incontrano nei testi di chimica inorganica non siano poi così netti. Dal punto di vista più pratico degli sviluppi tecnologici, invece, le peculiarità delle condizioni così realizzabili, unite al più fine controllo della selettività, permesso dal confinamento geometrico indotto dalla pressurizzazione, consentono la produzione di nuovi materiali con caratteristiche innovative, come materiali superduri o particolarissimi compositi. A questo riguardo, infatti, le tecniche di sintesi ad alta pressione possono essere utilizzate con successo per pilotare reazioni in materiali meso/microporosi, come la silicalite [8, 9], ricca di cavità, o l'ossido

di grafene [10], con la sua struttura a strati, che si comportano come veri e propri reattori chimici di dimensioni subnanometriche, all'interno dei quali è possibile controllare e indurre reattività fino a scale di pochi angstrom.

La pressione, però, non è il solo parametro modificabile per controllare reazioni. Uno dei metodi più semplici e usati per aumentare la reattività è l'incremento della temperatura, che porta a un aumento dell'energia cinetica con le conseguenze sopra descritte. Ma nel caso dell'esperimento descritto in questa tesi, oltre all'alta pressione, è stata usata la radiazione elettromagnetica per innescare la reattività di un sistema altrimenti inerte: mediante l'eccitazione delle molecole, infatti, si creano delle specie capaci di pilotare l'innescamento della reazione.

Dal momento che la pressione modifica così efficacemente le caratteristiche e le proprietà dei sistemi molecolari, non deve stupire se l'ambito di interesse delle reazioni ad alta pressione non rimanga circoscritto a quello tecnologico, ma possa estendersi, comprendendo anche il campo delle bioscienze [11–13]. Come si può forzare una molecola a polimerizzare nelle condizioni desiderate, così gli stessi principi possono essere applicati alle biomolecole, anche se accompagnati da una serie di complicazioni, dovute alle loro grandi dimensioni, alla varietà degli atomi che le compongono e alla conseguente complessità dei loro livelli elettronici. Inoltre, se nel caso di sostanze inorganiche od organiche (a esclusione delle biorganiche) una modifica drastica dell'ambiente di reazione può creare un materiale completamente diverso dagli elementi di partenza e proprio per questo tecnologicamente interessante, con le biomolecole bastano condizioni non eccessivamente drastiche per andare incontro a modifiche strutturali che possono avere notevole importanza dal punto di vista applicativo, come in campo farmaceutico o nella conservazione degli alimenti. Proprio per questa ragione la pressione risulta essere, in questo contesto, un parametro più importante di quelli solitamente utilizzati per monitorare le reazioni: con essa è possibile variare finemente le interazioni con le altre molecole e con l'ambiente, mentre con la temperatura, il pH o la composizione della soluzione di reazione i cambiamenti possono risultare dra-

stici. In ogni caso, nonostante il ristretto intervallo di condizioni di reazione e le difficoltà nell'apportare variazioni lievi e graduali di pressione, lo studio di questi sistemi permette di spiegare i meccanismi di adattamento dei sistemi biologici in ambienti ostili e di effettuare nuove scoperte in ambito medico e farmacologico. Infine, oltre ai progressi in campo medico, tecnologico e di ricerca, nell'ottica della *Green Chemistry* la pressione può essere interpretata come un mezzo di iniziazione, attivazione o regolazione alternativo alla catalisi, capace di portare avanti reazioni in assenza di solventi, iniziatori e catalizzatori ed evitare prodotti indesiderati.

In questo lavoro di tesi abbiamo studiato la reazione fotoindotta ad alta pressione di fosforo rosso e ammoniaca. La ragione di questa ricerca è duplice:

- i) testare la reattività dell'ammoniaca una volta fotodissociata ad alta pressione e la sua capacità di agire come agente azotante di sistemi estesi;
- ii) attraverso la trasformazione del fosforo rosso in fosforo nero ad alta pressione, consentire il confronto della reattività in due substrati strutturalmente diversi.

La reazione, data l'inerzia del fosforo rosso, necessita di un innesco, e in questo caso il processo fotodissociativo dell'ammoniaca è stato indotto eccitando, mediante assorbimento a due fotoni, la molecola di NH_3 in stati dissociativi. L'assorbimento a due fotoni garantisce, data la piccola sezione d'urto di questo processo, di avere specie eccitate in concentrazioni catalitiche. La pressione, invece, ha la funzione di avvicinare le molecole, aumentando la probabilità di indurre un urto reattivo delle specie fotodissociate piuttosto che la loro ricombinazione. Il fosforo rosso è meno tossico del più usato fosforo bianco, è di per sé inerte, ma diventa considerevolmente reattivo con acqua o etanolo fotodissociati, come osservato in esperimenti già condotti, che hanno messo in luce la possibilità di indurre reazioni estremamente selettive e interessanti a pressioni inferiori al GPa [14, 15]. Anche per l'ammoniaca è previsto un fenomeno di fotodissociazione in seguito all'ecci-

tazione con energia superiore a 260 nm, pertanto, se si avesse una reazione analoga, si potrebbe pensare a delle possibili applicazioni tecnologiche, come l’N-doping di substrati inerti, quali ossido di grafene e ossido di grafene ridotto. Il fosforo rosso, inoltre, intorno a 8 GPa subisce una transizione di fase, trasformandosi in fosforo nero, il quale presenta una struttura a strati dove potrebbero essere inseriti, mediante le condizioni di densità realizzate ad alta pressione, molecole di ammoniaca. La possibilità di utilizzare queste molecole per aumentare ed eventualmente favorire la separazione dei piani rappresenta un aspetto estremamente interessante nell’ottica di sintesi del fosforene. Il fosforene è strutturalmente molto simile al grafene: i piani impilati, che per il grafene sono composti da grafite e distanziati di 7-12 angstrom, nel caso del fosforene sono di fosforo nero e più vicini (circa 5 Å). Viste le somiglianze strutturali, per entrambi sono state pensate tecnologie in grado di introdurre, sfruttando le alte pressioni, molecole fra i piani. Queste, così confinate, sono costrette a reagire nelle condizioni desiderate. Nonostante la minore stabilità e le maggiori difficoltà di sintesi del fosforene, quest’ultimo risulta molto interessante in quanto i singoli piani esfoliati sono conduttori e non devono subire drogaggio come la grafite.

La Tesi è organizzata come segue. Nel capitolo 2 vengono discusse le tecniche sperimentali sfruttate per il caricamento della cella a incudini di diamante e per indurre e monitorare la reazione tra fosforo e ammoniaca. Nel capitolo 3 vengono elencate le proprietà spettroscopiche e le caratteristiche strutturali di fosforo e ammoniaca, mentre nel capitolo 4 vengono presentati i risultati sperimentali. Il capitolo 5 è dedicato alla discussione dei risultati e, infine, il capitolo 6 riporta le conclusioni e propone possibili sviluppi futuri.

Capitolo 2

Tecniche Sperimentali

Gli esperimenti descritti in questo studio sono stati condotti in condizioni di reazione estreme, ottenute tramite l'uso concertato della cella a incudini di diamante, che ha permesso di raggiungere l'alta pressione, e della radiazione elettromagnetica, grazie alla quale è stato possibile sottoporre i campioni a numerosi cicli di irraggiamento. Gli strumenti usati per l'irraggiamento e l'acquisizione dei dati sperimentali sono gli spettrometri Raman e IR.

2.1 Cella a Incudini di Diamante

La cella a incudine di diamante, nota con l'acronimo DAC (dall'inglese *Diamond Anvil Cell*), è un mezzo che consente di generare pressione in modo statico e continuo fino a 100 GPa su campioni di volume fino a 10^{-6} mm³, dipendentemente dalla pressione di esercizio voluta. Il diamante è il materiale più usato come incudine a causa della sua alta resistenza meccanica, durezza e trasparenza ottica in ampie regioni dello spettro (dall'UV al FIR) e perché garantisce anche buona conducibilità termica per studi in funzione di temperatura o di suscettività magnetica. Il diamante usato in questo esperimento è di tipo IIa, che presenta una migliore trasmissione nel medio IR, ridotte birifrangenza e fotoluminescenza, e un diametro di 400 µm. In condizioni di esercizio differenti, però, per le incudini possono essere altrettanto adatti

2.1 Cella a Incudini di Diamante

materiali quali l'acciaio inossidabile, carburi di tungsteno o boro, zaffiri o zirconi cubici.

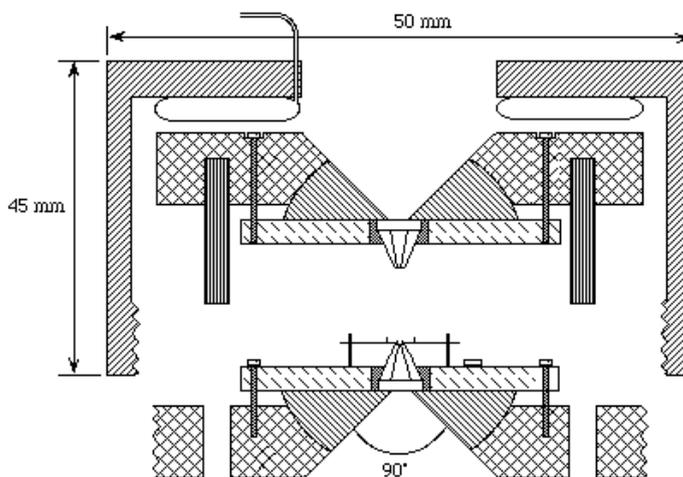


Figura 2.1: Schematizzazione della DAC.

Il campione viene deposto su una lastrina metallica detta *gasket*, nel nostro caso di acciaio e renio (circa 12 mm x 5 mm di dimensioni e 200 μm di spessore), assicurata tra le due incudini tramite due piccole viti. Prima di poter essere usato, il gasket viene sottoposto a una procedura detta di *indenting*, nella quale viene schiacciato tra i due diamanti al fine di ottenere un'area dello spessore desiderato in corrispondenza delle facce di superficie minore, e quindi forato tramite *elettroerosione*. In seguito all'*indenting* lo spessore del gasket nell'area campione varia tra i 50 e gli 80 μm , mentre il diametro della zona campione sar  compreso tra 50 e 300 μm dipendentemente dal diametro della punta utilizzata nell'elettroerosione. Il campione viene raccolto in questo foro praticato nel gasket e la cella viene chiusa dando pressione in membrana. Per l'esperimento in esame   stata usata una MDAC (*Membrane Diamond Anvil Cell*): in questo particolare tipo di cella la chiusura avviene esercitando pressione sulle incudini mediante il gonfiaggio di una membrana metallica con un gas a bassa pressione (generalmente

2.1 Cella a Incudini di Diamante

elio). La membrana è collegata alla bombola dell'elio tramite un capillare in acciaio, e l'accesso del gas alla membrana è regolato da una microvalvola.

La pressione in membrana può essere visualizzata tramite il display del gonfiatore, mentre la pressione effettivamente generata tra i diamanti deve essere stimata mediante metodi indiretti (vedi sezione 2.1.2). L'uso della membrana permette un controllo fine e remoto della pressione applicata in cella ed è fondamentale laddove il campione non sia direttamente accessibile, come nelle procedure di caricamento o nel corso della misura. All'interno della cella, poi, è possibile misurare la temperatura con l'ausilio di una termocoppia, assicurata in un canale ricavato sul piatto della semicella inferiore, vicino al diamante.

2.1.1 Linea e metodologia di caricamento dell'ammoniaca

La procedura di riempimento della zona campione in DAC dipende dallo stato di aggregazione dei composti.

Per sostanze liquide o solide (come polveri o cristalli singoli) la deposizione può essere effettuata direttamente sul gasket a cella aperta con l'ausilio di un microscopio e una punta micrometrica.

Per i campioni gassosi, invece, le tecniche più usate, *Gas Loading* e *Cryo Loading*, prevedono la condensazione di una quantità sufficiente di materiale fra i diamanti prima di applicare la pressione. La tecnica del Gas Loading viene utilizzata per gas che condensano a temperature inferiori ai 77 K (T_{eb} dell'azoto liquido), mentre quella del Cryo Loading per campioni che condensano al di sopra della temperatura di ebollizione dell'azoto liquido. In quest'ultimo caso il gas viene fatto fluire in un contenitore sotto vuoto immerso in un bagno di azoto liquido, al cui interno è posta la cella con le facce dei diamanti leggermente distanziate. Il gas liquefa nel contenitore grazie alla bassa temperatura e riempie la zona del campione. La cella viene, infine, chiusa applicando pressione alla membrana.

2.1 Cella a Incudini di Diamante

Per l'esperimento in esame entrambe le metodologie di caricamento sono inutilizzabili: l'ammoniaca è molto corrosiva e danneggerebbe la porzione di strumento con cui viene a contatto, generando, inoltre, prodotti indesiderati. È stata, pertanto, usata una metodologia di caricamento, detta *Spray Loading*, che permettesse la deposizione a bassa temperatura e la condensazione di piccole quantità del gas direttamente tra i diamanti per mezzo di un capillare da alta pressione in acciaio inox (dimensioni standard con diametro esterno di 1/16" e diametro interno di 0.5 mm). L'apparato strumentale è costituito dalla *linea di caricamento* e da una specifica base per la cella, creata appositamente per la deposizione in DAC di gas che non possono essere caricati tramite cryoloading (ad esempio l'acetilene [16]).



Figura 2.2: Base in alluminio realizzata per consentire il caricamento della DAC con gas esplosivi o corrosivi.

La base (vedi figura 2.2) è realizzata in alluminio e attraversata fino a metà del lato corto da un canale per la termocoppia. Il canale termina su una base cilindrica rialzata che si incastra perfettamente col fondo della DAC, che viene avvitata a questa base per impedirne il movimento verticale. Un ulteriore piccolo gradino sulla base cilindrica, delle dimensioni del foro circolare presente sulla semicella inferiore, impedisce il movimento orizzontale. La cella viene posta sulla base col cappello parzialmente avvitato, in modo da offrire direttamente al capillare la zona campione. Il capillare giunge

2.1 Cella a Incudini di Diamante

ai diamanti attraverso un'asola ricavata sul cappello della DAC, puntando direttamente sul foro del gasket. A procedura di caricamento ultimata, il cappello può essere chiuso meccanicamente a mezzo di una forcina in alluminio, assicurata al cappello stesso grazie a due piccoli grani. Alla forcina è legato inoltre il capillare che va alla membrana, di modo da non intralciare la fase di chiusura. L'intera struttura è introdotta in un bagno termico disaerato per azoto nel quale viene aggiunto azoto liquido per abbassare la temperatura nella cella: l'accesso ottico alla base, e quindi alla cella e al capillare, è garantito dalla superficie superiore in plexiglass della struttura. Con questo setup sperimentale si raggiungono due importanti obiettivi:

- i) In primo luogo, vengono condensati direttamente tra le facce dei diamanti piccolissimi volumi di gas usando un capillare molto stretto per minimizzare gli effetti della corrosione;
- ii) In secondo luogo, risulta estremamente facilitato il procedimento di chiusura della cella, in quanto quest'ultima è assicurata molto saldamente alla base, e la forcina metallica permette un avvitamento manuale del cappello senza difficoltà meccaniche dovute alle basse temperature raggiunte nel bagno termico.

La procedura di caricamento utilizzata nell'esperimento in esame è la seguente. La cella è stata precedentemente trattata con *Stykast*, una colla bicomponente attivata da un catalizzatore liquido, per evitare che gli anelli di rame coi quali si incastona il diamante venissero corrosi dall'ammoniaca. Sono stati depositi sulla superficie inferiore del diamante i cristalli di fosforo rosso e il rubino, e la cella è stata chiusa a mano, inserita nel dispositivo per il caricamento e mantenuta in atmosfera di azoto. Un capillare, saldato all'estremità e forato perpendicolarmente all'asse, è stato introdotto tra i diamanti (vedi figura 2.3a). La cella, pronta per il caricamento, è stata progressivamente raffreddata per aggiunta di azoto liquido all'interno del contenitore criogenico che ospita la struttura usata per la deposizione. Inizialmente è stato fatto fluire elio nella linea e nel capillare per ripulirli. Non

2.1 Cella a Incudini di Diamante

appena la cella ha raggiunto la temperatura di condensazione dell'ammoniaca (circa 190 K, monitorata attraverso una termocoppia), il flusso dell'elio è stato chiuso ed è stato aperto quello del gas d'interesse. L'ammoniaca attraversa la linea di caricamento e viene deposta tra i diamanti nell'intervallo di temperatura compreso tra 200 e 170 K, all'interno del quale NH_3 cristallizza. Una volta terminata la deposizione del gas, il flusso dell'ammoniaca è stato interrotto e la temperatura ha continuato a diminuire per sversamento di azoto fino ai 77 K (vedi figura 2.3)



Figura 2.3: *Dettagli della procedura di caricamento. In 2.3a si osserva il posizionamento del capillare all'interno della DAC; in 2.3b, un momento della procedura di caricamento.*

La cella è stata, quindi, chiusa manualmente tramite la forcella avvitata al cappello, e il capillare con la microvalvola è stato collegato al gonfiatore per fornire la pressione desiderata in membrana. Il momento del gonfiaggio della membrana costituisce una delle fasi più critiche della procedura, insieme all'avvitamento della cella sulla filettatura del cappello. Una pressione eccessiva in membrana può, infatti, produrre pressioni molto alte all'interno della cella, col rischio di promuovere la transizione di fase da fosforo rosso a fosforo nero e di rendere complicate le operazioni di decompressione necessarie per tornare alla fase liquida.

2.1 Cella a Incudini di Diamante

2.1.2 Misura della pressione

La pressione sperimentata dal campione all'interno della DAC non corrisponde a quella applicata in membrana, in quanto i due valori sono correlati da una serie molto ampia di fattori (forma e dimensioni dei diamanti, caratteristiche dei materiali, attriti, geometrie costruttive). I metodi tipicamente usati per la misura della pressione in cella sono dunque di tipo indiretto, e il più noto è il metodo della fluorescenza del rubino.

Il rubino è un ossido di alluminio (Al_2O_3) drogato con ioni Cr^{3+} . La sua struttura cristallina, sul modello di quella del corindone, è costituita da un reticolo esagonale di atomi di ossigeno in cui gli ioni Al^{3+} vanno a occupare i due terzi delle cavità ottaedriche, mentre gli ioni Cr^{3+} sostituiscono alcuni degli ioni Al^{3+} . In assenza di distorsioni reticolari, la simmetria di queste cavità è quella del gruppo O_h . I livelli energetici derivanti dalle configurazioni elettroniche nel campo cristallino dei tre elettroni d degli ioni Alluminio(III) sono, in ordine di energia crescente, lo stato fondamentale ${}^4\text{A}_{2g}(\text{t}_{2g}^3)$ e gli stati eccitati ${}^2\text{E}(\text{t}_{2g}^3)$, ${}^2\text{T}_1(\text{t}_{2g}^3)$, ${}^4\text{T}_2(\text{t}_{2g}^2\text{e}_g)$, ${}^2\text{T}_2(\text{t}_{2g}^3)$ e ${}^4\text{T}_1(\text{t}_{2g}^2\text{e}_g)$. La presenza degli ioni Cr^{3+} a livello di impurezza abbassa la simmetria delle cavità da O_h a C_3 per distorsione trigonale dovuta alle interazioni repulsive tra gli ioni Cromo(III). Questo effetto, insieme ad altri effetti legati all'interazione spin-orbita, causa un ulteriore splitting dei livelli energetici a seguito del quale in particolare lo stato ${}^2\text{E}$ viene diviso in due nuovi livelli dando luogo ad un'emissione corrispondente alla transizione elettronica ${}^4\text{A}_{2g}(\text{t}_{2g}^3) \leftarrow {}^2\text{E}(\text{t}_{2g}^3)$ che consiste in due righe di lunghezza d'onda 694.25 nm e 692.86 nm a 300 K ed a pressione ambiente.

Queste righe di fluorescenza, molto intense, subiscono uno spostamento verso lunghezze d'onda maggiori col variare della pressione. In condizioni quasi idrostatiche è l'equazione di Mao e Bell a legare la lunghezza d'onda alla pressione,

$$P = \frac{1904}{B} \left\{ \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) + 1 \right]^B + 1 \right\} \quad (2.1)$$

2.2 Lo Spettrometro Raman

dove P è espressa in GPa, B è un parametro adimensionale pari a 7.665, λ_0 (nm) la lunghezza d'onda della riga del rubino a P_{amb} e ad una temperatura di riferimento e $\Delta\lambda$ lo spostamento in lunghezza d'onda dovuto alla pressione.

$\Delta\lambda$ è inoltre legato alla temperatura secondo

$$\Delta\lambda = (\lambda - \lambda_0) - \Delta\lambda_T \quad (2.2)$$

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

$$\Delta\lambda_T = C_1 (T - T_0) + C_2 (T - T_0)^2 + C_3 (T - T_0)^3 \quad (2.3)$$

Per la misura della pressione è dunque necessario usare differenti set di coefficienti C_x relativamente alla temperatura di esercizio. L'errore commesso con questa tecnica è dovuto in gran parte alla relazione matematica fra pressione e lunghezza d'onda (eq. 2.1) ed è di circa il 5 % fino a 50 GPa e compreso fra 10 e 20 % fino a 250 GPa. La fluorescenza del rubino viene stimolata otticamente da una riga laser per essere rivelata da un sistema CCD calibrato sull'emissione di fluorescenza di una lampada al neon. Le potenze di irraggiamento del campione sono basse (≤ 1 mW) per evitare di indurre effetti fotochimici. L'irraggiamento è condotto usando la riga a 532.0 nm di un laser Nd-YAG. Alternativamente, nel caso si lavori a basse pressioni, è possibile stimolare la fluorescenza del rubino direttamente al Raman sfruttando l'emissione di un laser a ioni Kr^+ , come è stato fatto in questo studio. I sensori usati sono piccoli cristalli di rubino di diametro compreso tra 5 e 10 μm . Il rubino viene deposto nel gasket a cella aperta prima della deposizione del cristallo di fosforo e del caricamento dell'ammoniaca.

Altri metodi per la misura della fluorescenza sfruttano lo spostamento in frequenza della riga del diamante al Raman [17].

2.2 Lo Spettrometro Raman

La maggior parte delle misure effettuate in questo esperimento si serve della spettroscopia Raman. Il setup sperimentale è rappresentato nella figura

2.2 Lo Spettrometro Raman

2.4.

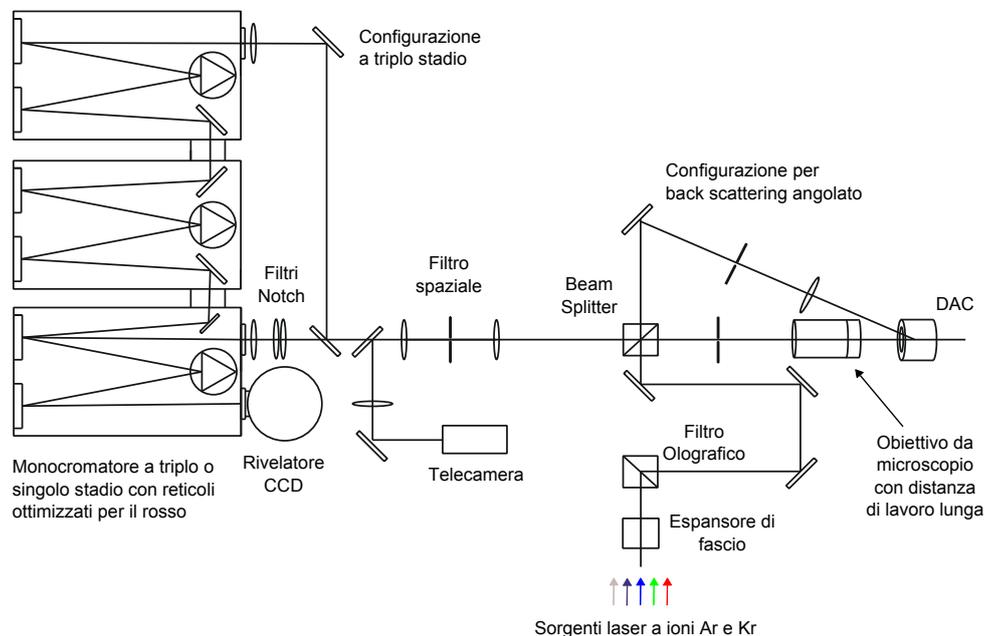


Figura 2.4: *Schema dello Spettrometro Raman usato nell'esperimento.*

La radiazione laser, proveniente da una sorgente a ioni Kr^+ selezionabile tra 350 e 752 nm, passa attraverso un *espansore di fascio* e un *filtro olografico*, che migliorano la pulizia del fascio, e attraverso una serie di specchi (necessari perchè il laser si trova su un tavolo di lavoro diverso da quello della cella), raggiunge il *beam splitter*. Da qui la radiazione luminosa è inviata ad un *obiettivo da microscopio* (Mitutoyo 20x) che la focalizza sul campione in uno spot di dimensioni fino a 3-4 μm e che raccoglie la luce diffusa indirizzandola verso il rivelatore. Un'importante limitazione imposta dalla DAC riguarda la distanza di lavoro dell'obiettivo che deve essere grande, compresa tra 15 e 30 mm [18]

In configurazione di *back scattering normale* la radiazione diffusa viene raccolta lungo la stessa direzione del raggio incidente. All'altezza del beam splitter la radiazione diffusa viene trasmessa e giunge al *monocromatore* attraverso una serie di filtri (filtro spaziale e filtri notch). Particolarmente importante è il filtro spaziale, nel quale due lenti producono e raccolgono

2.2 Lo Spettrometro Raman

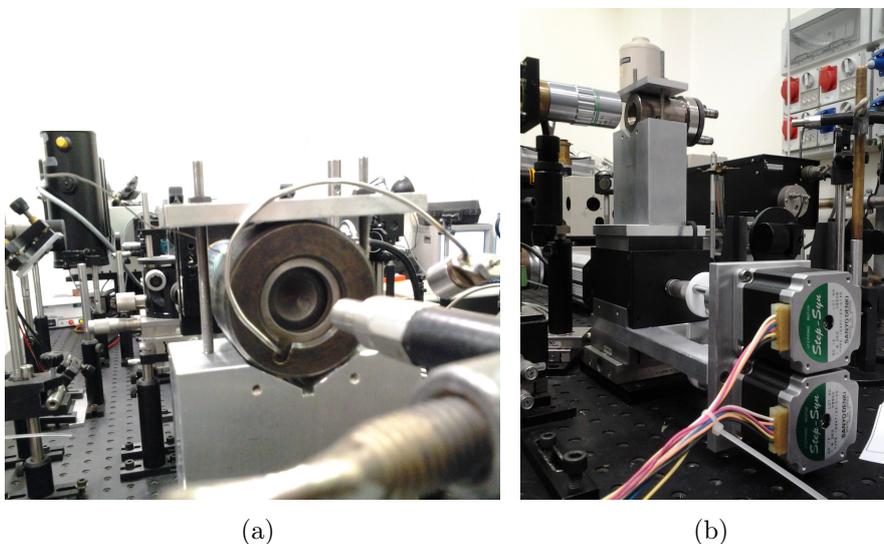


Figura 2.5: *Supporto per il posizionamento della cella al Raman, 2.5a; 2.5b, un dettaglio della motorizzazione del supporto per l'analisi fine del campione.*

un'immagine del campione magnificata di un fattore 10. Un pin hole posto tra le due lenti permette di selezionare la parte dell'immagine illuminata dallo spot del laser [18]. Il monocromatore Acton SpectraPro 2500i è costituito da tre blocchi e può funzionare in configurazione di *triplo* o *singolo stadio*. I reticoli possono essere selezionati tra 300, 900 e 1800 solchi/mm. Dal monocromatore la radiazione arriva al *rivelatore*, un sensore CCD (Princeton Instrument Spec-10:100 BR). Il campione può essere direttamente osservato attraverso il microscopio grazie all'introduzione, sullo stesso cammino ottico della luce diffusa, di una telecamera. L'illuminazione del campione in DAC può essere effettuata sfruttando un illuminatore a fibre o un fotodiode (vedi figura 2.5a), inseribile sul cammino ottico in caso di necessità. La risoluzione spettrale dello strumento arriva fino a 0.7 cm^{-1} , con una risoluzione spaziale di $5 \text{ }\mu\text{m}$ e una profondità di campo di $15 \text{ }\mu\text{m}$. Per l'esperimento Raman è stata usata la riga rossa a 647.1 nm del laser a ioni Kr^+ con potenze in emissione attorno ai 150 mW . La potenza sul campione è stata ridotta con l'aggiunta di filtri appositi.

2.3 Lo Spettrometro FTIR

Automazione del supporto della cella

Un'ulteriore implementazione del sistema Raman è stata realizzata con la motorizzazione della zona campione. Le traslazioni lungo x ed y sono realizzate da due traslatori micrometrici collegati a dei motori *Pollux* (vedi figura 2.5b) e possono essere controllate in remoto dall'operatore tramite il software *Raman Control*, scritto in ambiente *Labview*. Il fuoco è invece ancora in controllo manuale attraverso una vite micrometrica. Con questo accorgimento diventano teoricamente possibili movimenti fini per lunghezze dell'ordine del micron, al netto di eventuali errori meccanici. Unitamente alla presenza del microscopio, l'automazione delle traslazioni ortogonali permette di eseguire mappature del campione realizzando perciò un sistema di imaging. Tramite software è infatti possibile realizzare matrici di assorbimento scegliendo manualmente i punti di interesse sul campione o ancora, scegliendo un unico punto centrale, operando acquisizioni in *mesh* e stabilendo lunghezza del passo e numero di punti per lato.

2.3 Lo Spettrometro FTIR

La Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) è la tecnica più comunemente usata per misurare spettri IR di assorbimento nei materiali. Generalmente si usa un interferometro di Michelson, al cui ingresso viene inviato un fascio collimato proveniente da una sorgente a banda larga, come una lampada di corpo nero o una sorgente di sincrotrone. Lo spettrometro FTIR è stato principalmente sfruttato per verificare se il riempimento della cella era avvenuto con successo e per monitorare il decorso della reattività osservando l'andamento delle bande caratteristiche di reagenti e prodotti.

2.3 Lo Spettrometro FTIR

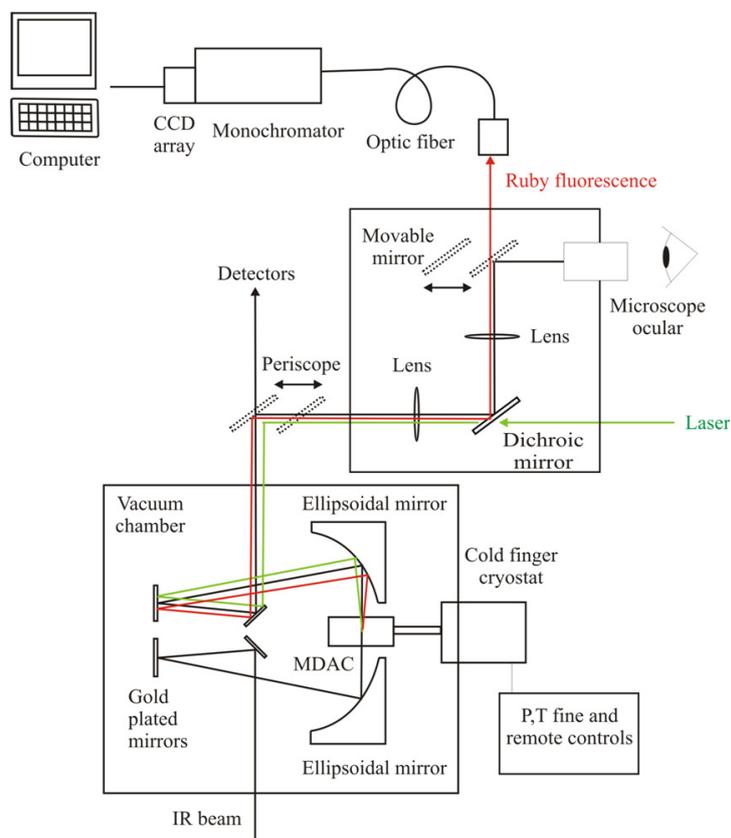


Figura 2.6: *Schema dell'interferometro Bruker IFS-120HR.*

Lo spettrometro commerciale Bruker IFS-120HR è stato modificato per permettere lo studio di campioni in DAC, con la realizzazione di un alloggiamento per la cella inserito in uno specifico banco ottico. Il banco ottico è stato introdotto per permettere una miglior focalizzazione del fascio sul campione all'interno della DAC. Inoltre sono stati aggiunti un microscopio, utile per l'accesso ottico al campione e la misura in situ della fluorescenza del rubino, e un criostato per esperimenti a bassa temperatura. In tabella si riportano le varie configurazioni di sorgenti, beam splitter, e rivelatori.

La risoluzione spettrale massima per lo strumento è di 0.001 cm^{-1} , non necessaria lavorando alle alte pressioni. Con le modifiche sopra elencate, lo strumento permette di studiare i campioni in una regione compresa tra 10 e 25000 cm^{-1} , in un intervallo di temperature tra 10 e 700 K e a pressioni fino

2.3 Lo Spettrometro FTIR

Sorgenti	Int. (cm ⁻¹)	Beam Splitter	Rivelatori	Int. Riv. (cm ⁻¹)
Hg (FIR)	5 - 400	Mylar	Bolometro al Si	10 - 600
Glowbar (MIR)	100 - 5000	Ge/KBr	MCT InSb	500 - 6000 1850 - 9000
W (INR/VIS)	3000 - 25000	Si/CaF ₂	Diodo al Si	9000 - 32000

Tabella 2.1: *Configurazioni di sorgenti, Beam Splitter e Rivelatori per lo spettrometro FTIR Bruker IFS-120HR.*

ai 100 GPa. La modifica forse più importante è il banco ottico con alloggiamento per la cella, necessario per condensare il fascio IR. Lo spettrometro commerciale possiede un fuoco di circa 10 x 1 mm. Anche se la DAC fosse posta precisamente nel fuoco, gran parte della radiazione luminosa andrebbe persa a causa delle ridotte dimensioni del campione, che agisce da diaframma, e solo una piccola parte del fascio arriverebbe al rivelatore. Perdite ulteriori sono dovute all'indice di rifrazione dei diamanti ($n = 2.4$), che devia il fascio incidente, alle riflessioni da essi causate e al fatto che la distanza tra le due incudini genera frange di interferenza. Infine, nel FIR anche il gasket determina parziale diffrazione (nelle migliori condizioni, la minima frequenza accessibile è $\geq 50 \text{ cm}^{-1}$). Il banco ottico garantisce la focalizzazione del fascio. La luce proveniente dalla sorgente è indirizzata da due specchi piani dorati su uno specchio ellittico avente due fuochi, in uno dei quali c'è il fuoco dello strumento e nell'altro il campione nella cella. Il fascio attraversa quindi la cella e viene riflesso da un secondo ellissoide su altri due specchi piani dorati uguali ai precedenti, ed è indirizzato al rivelatore. Con questo arrangiamento ottico è possibile ottenere una demagnificazione del fascio di un fattore 4.5, pari al rapporto tra i due cammini ottici.

2.3 Lo Spettrometro FTIR

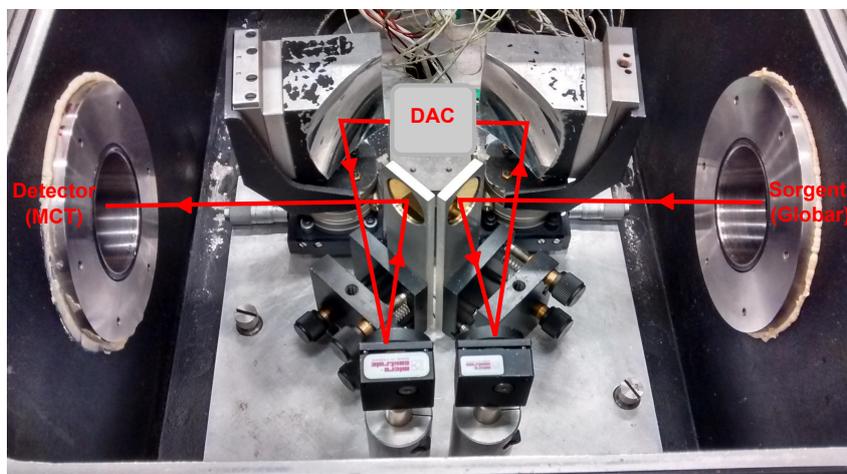


Figura 2.7: *Rappresentazione del banco ottico modificato. Il fascio, proveniente dalla sorgente, arriva sui due specchi piani e da qui sui due ellittici, attraversando il campione, poi di nuovo su due specchi piani per uscire poi a sinistra diretto verso il rivelatore.*

Gli spettri IR presentati in questo studio sono stati registrati usando come sorgente la lampada Globar (MIR), con detector MCT e beam splitter di KBr. La risoluzione strumentale è di 1.0 cm^{-1} e ogni spettro risulta dalla somma di 500 scansioni.

Capitolo 3

Proprietà strutturali e spettroscopiche di Fosforo e Ammoniaca

Tra le forme allotropiche del fosforo, il fosforo bianco (P_4), nonostante la tossicità e l'estrema reattività, è più usato in ricerca e in industria rispetto al fosforo rosso, più stabile e meno tossico, perché più facilmente ottenibile e funzionalizzabile. La minore tossicità del fosforo rosso, però, è interessante per le possibili implicazioni ambientali e nell'ottica della *Green Chemistry*.

In questo capitolo verranno presentate le proprietà spettroscopiche e strutturali dei reagenti in esame (vedi sezioni 3.1 e 3.2) e si accennerà per confronto a due esperimenti analoghi a quello descritto in questa tesi che coinvolgono il fosforo rosso e due differenti promotori di reazione: acqua ed etanolo (vedi sezioni 3.3 e 3.4).

3.1 Fosforo

Il fosforo si trova in natura prevalentemente in forma inorganica come fosfato, da cui viene ridotto con numerosi processi per ottenere fosforo elementare. Esiste in tre diverse forme allotropiche, con diverse possibili con-

3.1 Fosforo

catenazioni degli atomi nella struttura solida amorfa o cristallina: il fosforo bianco, P_4 , cristallino cubico o esagonale, il fosforo nero, che si presenta in forma amorfa o in altre tre possibili forme cristalline (cubica, ortorombica e romboedrica), e il fosforo rosso. Tutte le forme allotropiche, se scaldate, sublimano in molecole discrete di P_4 che, condensando, danno come prodotto fosforo bianco. In vuoto e a circa 100°C , invece, i vapori contenenti molecole di P_4 condensano come fosforo rosso.

Tra le varie forme allotropiche del fosforo, in questo lavoro di tesi è stato studiato il fosforo rosso ma, durante le fasi di caricamento, data la possibilità di raggiungere pressioni molto alte, si è ottenuto talvolta anche fosforo nero. Il fosforo rosso è principalmente un polimero amorfo che viene solitamente prodotto per riscaldamento del fosforo bianco fra 250 e 350°C , a pressione ambiente e in assenza di ossigeno. A causa della sua natura polimerica è praticamente insolubile in acqua a pressione ambiente: dopo 24 h la concentrazione dei composti contenenti fosforo è di 1 mg/L, e solo dopo quattro mesi la resa di conversione arriva al 2.7 %. In acqua il fosforo rosso disproporziona molto lentamente in acido ipofosforoso (H_3PO_2) e fosfina (PH_3), i quali vengono successivamente ossidati ad acido fosforico (H_3PO_4) e acido fosforoso (H_3PO_3). Solitamente il fosforo rosso commerciale è prevalentemente amorfo, e la forma cristallina costituisce meno del 10 % in peso. La sua struttura, estremamente complessa, studiata con metodi sperimentali [19, 20] e con calcoli ab initio [21, 22], è altamente polimerica e contiene P tricoordinati piramidali, ottenuti per rottura di un legame nelle unità P_4 , che si legano in catene o anelli di atomi di P, ognuno dei quali è piramidale tricoordinato (vedi figura 3.1).

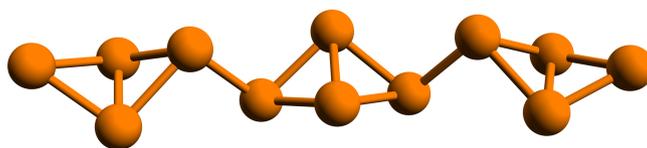


Figura 3.1: *Struttura del fosforo rosso.*

3.1 Fosforo

Dal momento che gli esperimenti condotti per questa tesi sfruttano l'alta pressione, però, è fondamentale conoscere, oltre alla struttura in condizioni di pressione atmosferica, gli effetti che la pressione ha sul fosforo rosso. Dagli spettri Raman [20] si può notare, innanzitutto, che le interazioni fra gli atomi di fosforo nelle subunità di P_3 non variano sensibilmente, mentre l'influenza della pressione è più marcata sulle interazioni fra atomi appartenenti a subunità diverse. Lo spettro Raman del fosforo rosso (vedi figura 3.2) è molto complesso e la pressione causa variazioni significative delle intensità relative dei picchi, ma non influenza sensibilmente le loro posizioni. Degli undici picchi vibrazionali osservati tra 340 e 540 cm^{-1} lo spostamento più rilevante riguarda il picco più intenso che, nel passaggio da 1 atm a 3 GPa , si sposta da 350.8 a 361.3 cm^{-1} . Inoltre, confrontando gli spettri prima della compressione e quelli successivi alla decompressione, si deduce che le trasformazioni sono reversibili, in quanto i rapporti di intensità dei picchi tornano ai valori iniziali.

Sopra 5 GPa le strutture concatenate deformi cominciano a irrigidirsi significativamente, finché a 6.6 GPa si assiste a una transizione di fase da fosforo rosso amorfo a fosforo nero cristallino. Il fosforo nero, la più stabile tra le forme allotropiche del fosforo, cristallizza in forma ortorombica e, a pressione atmosferica è un semiconduttore con struttura simile a quella della grafite: gli atomi sono disposti in fogli paralleli di anelli esagonali condensati, come si osserva in figura 3.3.

Aumentando la pressione, si passa da una struttura A7 semimetallica intorno a 5 GPa , a una cubica metallica intorno a 11 GPa , fino ad arrivare a una struttura ancora non ben caratterizzata intorno a 17 GPa . La struttura ortorombica è costituita da strati corrugati di atomi con i piani legati da forze di Van der Waals. Ogni atomo risulta legato covalentemente ai primi tre atomi vicini (distanti 2.31 \AA), che giacciono sul piano, con angoli di legame di 105° . Dagli spettri Raman si osservano bande a 467 e 362 cm^{-1} , corrispondenti al modo A_g , a 194 cm^{-1} corrispondenti al modo B_{1g} , a 439 cm^{-1} corrispondenti al modo B_{2g} e a 230 e 436 cm^{-1} corrispondenti al modo

3.2 Ammoniaca

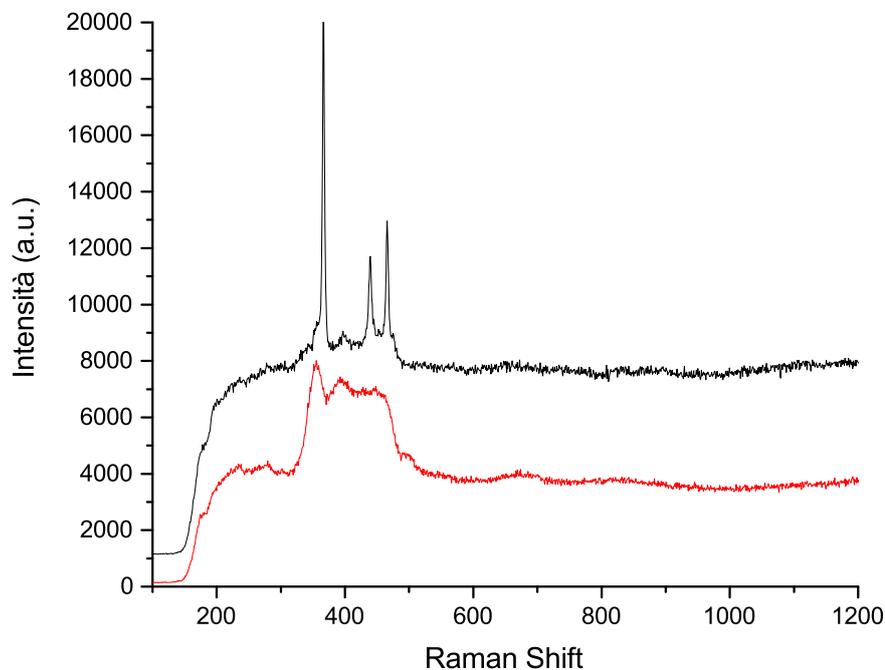


Figura 3.2: Spettri del fosforo prima degli irraggiamenti a 0.8 GPa: in rosso il fosforo rosso, in nero il fosforo nero.

B_{3g} a 270 K. La frequenza dei fononi del cristallo di fosforo nero dipende dalla pressione in maniera diversa dipendentemente dal modo considerato. I modi responsabili delle deformazioni della catena rigida a zigzag dipendono poco dalla pressione, mentre il modo di vibrazione perpendicolare allo strato di atomi mostra una rilevante dipendenza dalla pressione dovuta alla diminuzione della distanza di Van der Waals.

3.2 Ammoniaca

L'ammoniaca è una delle molecole più semplici e importanti in ambito commerciale e industriale. Prodotta in quantità molto elevate a livello mondiale, i suoi utilizzi spaziano dalla sintesi di esplosivi, plastiche, refrigeranti

3.2 Ammoniaca

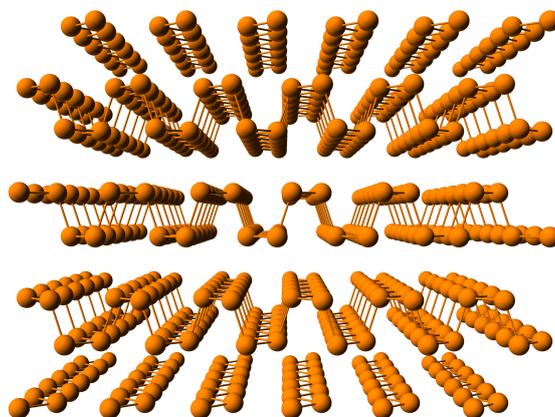


Figura 3.3: *Struttura del fosforo nero.*

e farmaci agli usi in agricoltura [23].

In condizioni ambiente l'ammoniaca si presenta come un gas incolore con temperature di ebollizione e di fusione rispettivamente di 240 K e 195 K e punto critico a $T_c = 405$ K e $P_c = 1.2 \cdot 10^7$ Pa. [24].

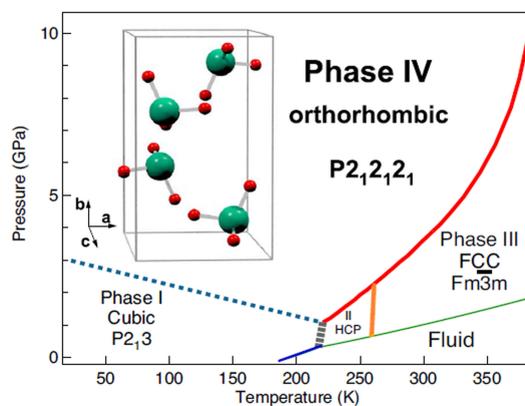


Figura 3.4: *Diagramma di fase dell'ammoniaca [25].*

Dal diagramma di fase, riportato in figura 3.4 [25], si nota che a temperatura ambiente e per semplice compressione, l'ammoniaca solidifica intorno a 1-1.2 GPa in una fase plastica (fase III), con una struttura cubica a facce centrate, ma caratterizzata da un disordine orientazionale delle molecole. Aumentando la pressione, intorno a 3.8 GPa, l'ammoniaca evolve nella fase

3.2 Ammoniaca

IV e il cristallo assume una struttura ortorombica con ordine orientazionale delle molecole [26, 27]. Infine, raggiungendo i 12 GPa, si osserva la fase V. In condizioni di alta pressione e bassa temperatura, poi, si riesce a stabilizzare l'ammoniaca in una fase superionica [28], caratterizzata dalla rapida diffusione del protone attraverso la struttura cristallina che si estende su un reticolo a base di azoto. Confrontandola con l'acqua nelle stesse condizioni, si nota che i legami a idrogeno del cristallo di ammoniaca sono più deboli e distorti rispetto a quelli del ghiaccio. Se si continua ad aumentare la pressione fino a 100 GPa, si ottiene un solido con legami a idrogeno sempre più simmetrici, nel quale il protone si posiziona a metà altezza fra i due atomi di ossigeno.

Scendendo più nel dettaglio, poi, è necessario considerare gli stati elettronici eccitati dell'ammoniaca, grazie ai quali è possibile il processo di fotodissociazione. Dal diagramma riportato in figura 3.5 si nota che NH_3 , se colpita da una radiazione con opportuna lunghezza d'onda (216.7 nm), dallo stato fondamentale $\tilde{X}(^1A'_1)$ raggiunge il primo stato eccitato, $\tilde{A}(^1A''_2)$, che può essere interpretato come uno stato predissociativo, in quanto presenta una struttura trigonale planare debolmente legante. Da questo stato la molecola eccitata, a seconda della quantità di energia vibrazione che possiede in quel momento, può evolvere seguendo due possibili percorsi. Se la molecola non viene nuovamente eccitata procede con la scissione in NH_2 $\tilde{X}(^2B_1)$ e $\text{H}(^2S)$. Se, invece, gli viene eccitata con altra energia può raggiungere il livello in cui gli stessi frammenti NH_2 ed H sono allo stato eccitato [29–31].

Per quanto riguarda gli spettri Raman e IR [32], la cui osservazione è utile per studiare i prodotti della reazione col fosforo, si hanno quattro modi vibrazionali attivi sia in IR che Raman, dal momento che la molecola ha simmetria C_{3v} e quindi sei gradi di libertà vibrazionali. I modi normali di vibrazione dell'ammoniaca gassosa sono riportati in tabella 3.1 [33].

Esaminando lo spettro IR (vedi figura 3.6) dell'ammoniaca in fase fluida a 0.5 GPa e 298 K, gli assorbimenti più intensi, tanto da arrivare alla saturazione, corrispondono al bending simmetrico ($\nu_2 \sim 1063 \text{ cm}^{-1}$) e ai due modi di stretching (ν_1 e $\nu_3 \sim 3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$) del legame N-H. Il bending asimme-

3.2 Ammoniaca

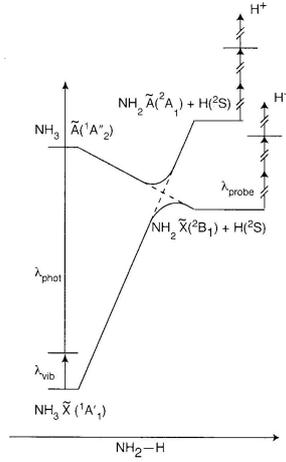


Figura 3.5: *Diagramma dei livelli energetici per la fotodissociazione dell'ammoniaca [25].*

Simmetria	Assegnazione	Modo vibrazionale	Valore di frequenza
A₁	ν_1	Stretching simmetrico	3337 cm^{-1}
	ν_2	Bending simmetrico	950 cm^{-1}
E	ν_3	Stretching asimmetrico	3444 cm^{-1}
	ν_4	Bending asimmetrico	1627 cm^{-1}

Tabella 3.1: *Modi normali di vibrazione dell'ammoniaca gassosa e rispettive simmetrie.*

trico, invece, viene associato alla banda ν_4 con frequenza $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ [28]. A frequenze maggiori ci sono le bande di combinazione centrate a $\sim 4460 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_2 + \nu_3$) e a $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_3 + \nu_4$), di intensità contenute, in accordo con l'origine di second'ordine.

Per quanto riguarda lo spettro Raman (vedi figura 3.7), a 0.4 GPa e 298 K (spettro nero) nella finestra dei fononi si osserva il tipico andamento di una fase liquida, ovvero una banda molto larga che decade. Passando alle finestre a frequenze più alte si può notare la banda a 1630 cm^{-1} del bending asimmetrico (ν_4) e due bande parzialmente sovrapposte a $3200\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$: la prima, relativa all'overitone $2\nu_4$ del modo di bending asimmetrico, è di

3.2 Ammoniaca

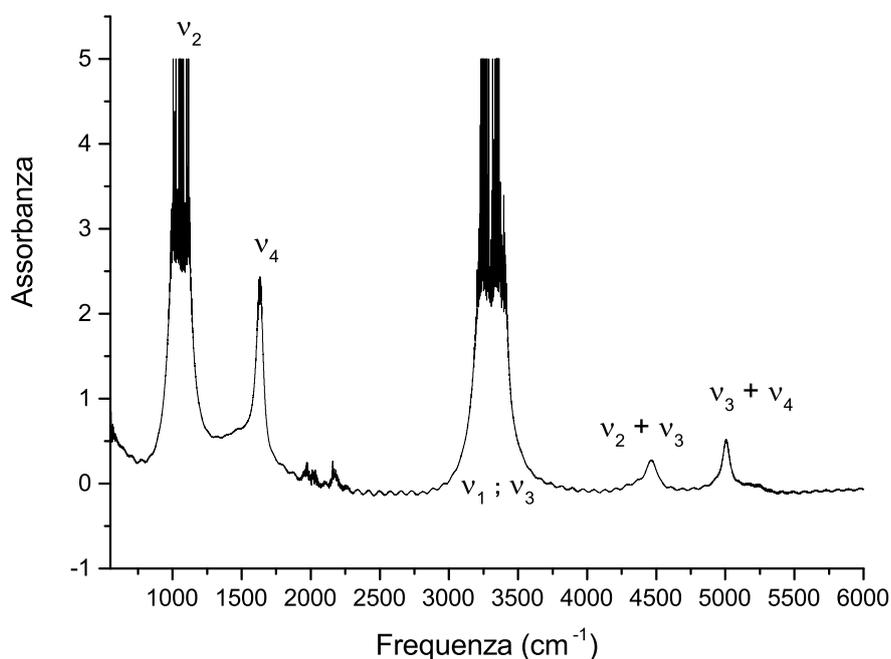


Figura 3.6: Spettro IR dell'ammoniaca registrato a 0.5 GPa: ν_1 si riferisce agli stretching totalsimmetrici, ν_2 ai bending totalsimmetrici, ν_3 agli stretching doppiamente degeneri, ν_4 ai bending doppiamente degeneri, $\nu_2 + \nu_3$ e $\nu_3 + \nu_4$ alle bande di combinazione.

intensità molto elevata, non comune per le bande di overtone, la seconda corrisponde allo stretching simmetrico del legame N-H (ν_1). L'intensità anomala della banda $2\nu_4$ e la forma della banda ν_1 sono attribuibili al fenomeno della risonanza intramolecolare di Fermi [25, 26, 34]. Infine, la banda a 3350 cm^{-1} corrisponde allo stretching asimmetrico ν_3 .

Come già spiegato nella sezione 3.1 è estremamente importante studiare anche le modifiche che subiscono gli spettri IR e Raman in seguito a compressioni. Per il Raman, sempre in figura 3.7, focalizzando l'attenzione adesso sugli spettri rosso e ciano, si può notare, nella finestra dei fononi si osservano delle frange per la fase plastica, e in fase cristallina si vedono due picchi intensi, a 158 cm^{-1} e 207 cm^{-1} (con spalla a 242 cm^{-1}), e una banda lar-

3.2 Ammoniaca

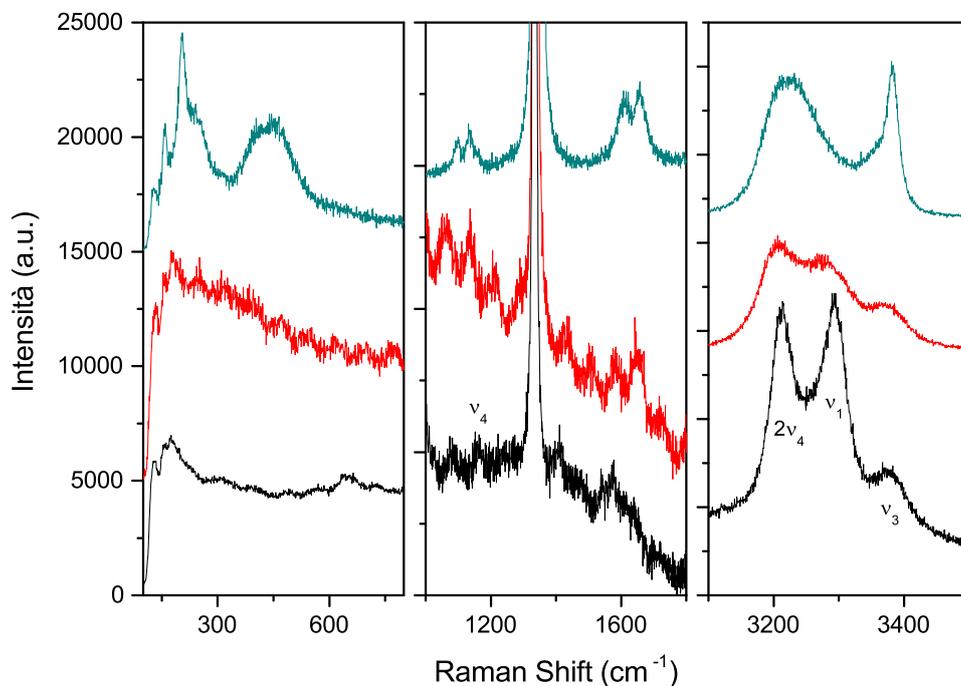


Figura 3.7: Spettro Raman dell'ammoniaca. Dal basso: in nero NH_3 liquida a 0.4 GPa, in rosso in fase plastica a 2.1 GPa, in ciano in fase IV a 5.3 GPa. Da sinistra verso destra: ν_4 , bending asimmetrico; $2\nu_4$ overtone del bending asimmetrico; ν_1 stretching simmetrico; ν_3 stretching asimmetrico.

ga centrata a 437 cm^{-1} . Passando alle finestre centrate a 1400 e 2400 cm^{-1} , invece, l'influenza della pressione sulle bande ν_1 e ν_4 si traduce in uno spostamento a frequenze più basse, dovuto al rafforzamento dei legami a idrogeno sotto pressione. La banda ν_3 , invece, si sposta a frequenze più alte. Nello specifico, le prime due bande (ν_1 e ν_3) non sono più risolte dopo il passaggio alla fase IV e appaiono come un'unica banda slargata, la seconda (ν_4), invece, assume un profilo più stretto, spiegabile considerando l'elevato livello di ordine di questa fase cristallina [26].

3.2 Ammoniaca

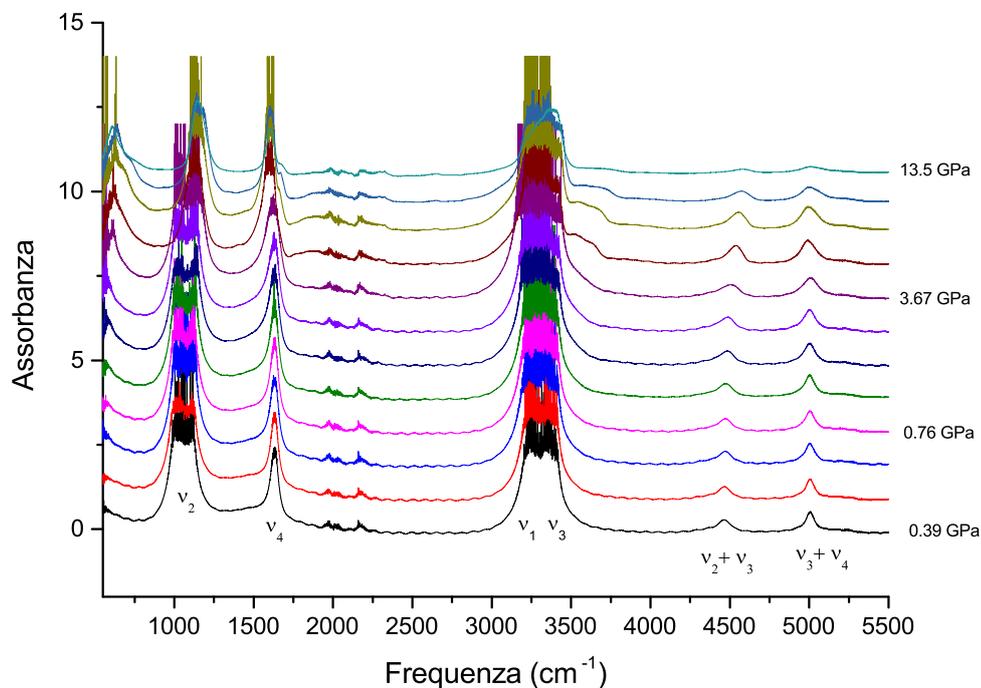


Figura 3.8: *Spettro IR dell'ammoniaca a diversi valori di pressione.*

Nello spettro IR, invece, riportato in figura 3.8 si nota che adesso le bande di assorbimento risultano tutte sature, in quanto la ν_4 , che subisce un aumento progressivo di intensità raggiunge anch'essa la saturazione per valori di pressione superiori a 1.6 GPa. Per quanto riguarda gli spostamenti in frequenza, le bande ν_1 , ν_2 e ν_3 si spostano a frequenze maggiori in corrispondenza della transizione di fase dalla plastica (III) alla cristallina (IV) a 3.2 GPa. La banda ν_4 , invece, si sposta a frequenze minori e, di conseguenza, delle due bande di combinazione, la $\nu_2 + \nu_3$ si trova a frequenze maggiori e la $\nu_3 + \nu_4$ a frequenze minori.

3.3 Fosforo rosso e acqua

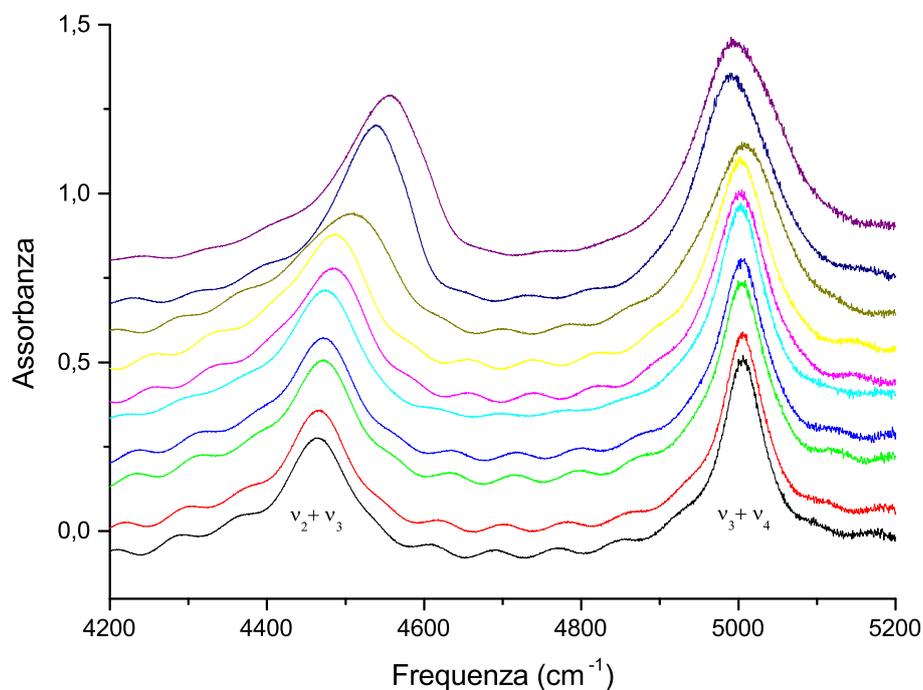


Figura 3.9: *Particolare dello spettro in figura 3.8.*

3.3 Fosforo rosso e acqua

La reazione tra fosforo rosso e acqua, a temperatura ambiente e poche decine di GPa, non avviene spontaneamente ma necessita di un innesco. Dal momento che tutti gli stati elettronici dell'acqua sono di tipo dissociativo, un assorbimento a 2 fotoni con lunghezza d'onda di 350 nm permette di accedere allo stato elettronico eccitato più basso. A pressioni moderate si generano specie radicaliche H e OH·, e questo processo può essere sfruttato per indurre reazioni in miscele fluide e in clatrati idrati evitando l'utilizzo di catalizzatori, solventi e iniziatori radicalici. Nel caso di fosforo rosso e acqua si produce molto H₂ e si assiste a disproporzioni, ossidazioni del fosforo a diversi ossa-acidi e riduzioni a PH₃ [35]. Data la formazione di H₂, in questo genere di processi può avere rilevanti applicazioni nel campo dell'approvvigionamento energetico e, dal momento che il fosforo è essenziale nel ciclo della vita e nei

3.4 Fosforo rosso ed etanolo

minerali, la formazione in miscele non biologiche di composti contenenti il fosforo in ambienti terrestri e spaziali riveste un grande interesse.

3.4 Fosforo rosso ed etanolo

La reazione tra fosforo rosso ed etanolo, a temperatura ambiente e 0.2-1.5 GPa, non avviene spontaneamente ma deve essere innescata (in questo caso, come nel precedente, da radiazione UV). Dallo studio dei prodotti si nota una selettività del processo dovuta ai due principali canali di dissociazione generati dalla rottura dei legami O-H e C-O dell'etanolo. La dissociazione del legame O-H produce il radicale identificato come principale responsabile della reattività del fosforo, il $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$, il quale porta alla formazione di trietilfosfato e grandi quantità di idrogeno molecolare, fosfina e dietilene; etano ed etilene, invece, l'ultimo dei quali osservato solo in tracce, si formano per rottura del legame C-O. [36]

Capitolo 4

Risultati Sperimentali

Nel corso di questo studio sono stati preparati numerosi campioni di fosforo rosso e ammoniaca, introdotta seguendo la metodologia di caricamento descritta precedentemente (si veda per questo la sezione 2.1.1). Il caricamento ideale consente di introdurre in cella una piccola quantità di ammoniaca in fase liquida, quindi per pressioni non superiori a 1 GPa. La misura della pressione è stata eseguita con l'aggiunta di un rubino come sensore. Data la grande difficoltà nel controllo della pressione applicata in cella al momento della chiusura e durante il riscaldamento per il ritorno a temperatura ambiente, in tutti i caricamenti, seppur in diverse proporzioni, parte del fosforo rosso ha subito una transizione di fase a fosforo nero.

Il sistema composito fosforo/ammoniaca è stato studiato mediante spettroscopia FTIR e Raman. Gli spettri IR sono stati acquisiti ad ogni passaggio dell'esperimento (dopo ogni irraggiamento) e forniscono un'informazione mediata sull'intero campione. Contemporaneamente, in ogni fase del processo, è stato effettuato un campionamento molto fine al Raman, sfruttando l'elevata risoluzione spaziale dello strumento (spot del laser di circa 3 μm). Questo campionamento ha reso possibile effettuare considerazioni di tipo statistico: gli spettri permettono di riconoscere in ogni caso due tipi di prodotto, indicando che la reazione è riproducibile e selettiva. Di seguito sono riportati i risultati sperimentali ottenuti.

4.1 Campione di fosforo rosso

4.1 Campione di fosforo rosso

Il campione costituito da fosforo rosso, con tracce di fosforo nero, è stato caricato come descritto precedentemente aprendo il flusso dell'ammoniaca per circa 10-15 secondi partendo da 200 K. La temperatura è scesa gradualmente finché non è bruscamente risalita a 200 K, segno che il flusso caldo di gas stava arrivando fra i diamanti; è stata pertanto riabbassata la temperatura fino a quella dell'azoto liquido, 77 K, e la cella è stata chiusa meccanicamente. È stata fornita pressione in membrana (circa 26 bar) ed è stato osservato il campione al microscopio: il fosforo era rimasto all'interno del foro e il rubino presumibilmente in corrispondenza di uno dei bordi. Tramite la fluorescenza del rubino è stata misurata la pressione che, risultando troppo alta, è stata abbassata gradualmente fino a 0.88 GPa. Nel corso dell'esperimento il campione ha subito cinque irraggiamenti ed è stato costantemente monitorato con spettroscopia Raman e FTIR, registrando regolarmente pressione e temperatura (i parametri degli irraggiamenti sono riportati nella tabella 4.1).

Irraggiamenti	P (GPa)	Durata irr. (hrs)	λ (nm)	Potenza sul campione (mW)
Prima degli irraggiamenti	0.81	/	/	/
I irraggiamento	0.81	5	350	500
II irraggiamento	0.83	14	350	500
III irraggiamento	0.75	14	350	500
IV irraggiamento	0.83	14.5	350	500
V irraggiamento	0.83	13	350	500

Tabella 4.1: *Parametri degli irraggiamenti e pressioni in cella durante le diverse fasi dell'esperimento. I valori di pressione si riferiscono a misure effettuate dopo ogni irraggiamento.*

Le variazioni progressive dell'aspetto del campione, poi, sono state periodicamente fotografate e riportate nelle figure 4.8.

4.1 Campione di fosforo rosso

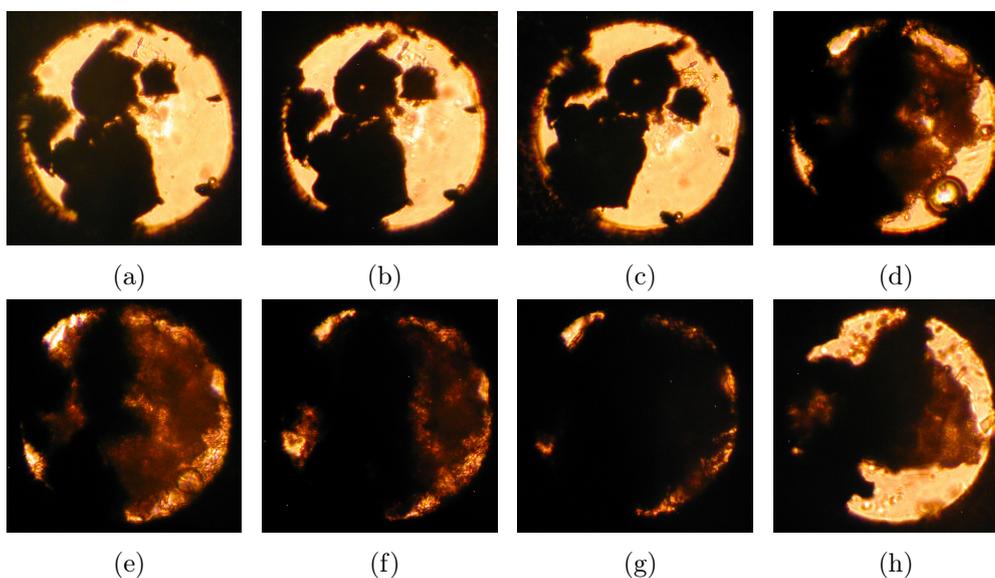


Figura 4.1: Foto del campione durante gli irraggiamenti. In 4.1a si osserva la foto del campione prima degli irraggiamenti; in 4.1b dopo il primo irraggiamento; in 4.1c dopo il secondo; in 4.1d dopo il terzo; in 4.1e dopo il quarto; in 4.1f dopo il quinto; in 4.1g subito dopo il rilascio della pressione; in 4.1h dopo qualche giorno in seguito al rilascio della pressione

Come si può notare dalle foto, nel corso degli irraggiamenti il campione subisce notevoli variazioni nell'aspetto. Esso è, infatti, inizialmente costituito da una zona scura di fosforo solido e una trasparente, presumibilmente di ammoniaca liquida; dopo il terzo irraggiamento diventa progressivamente più scuro, con la formazione di nuove zone di prodotto e bolle di prodotto gassoso. Il recuperato (vedi figura 4.1g) appare molto scuro, ma nel corso dell'ultima caratterizzazione Raman ha cambiato ulteriormente aspetto (vedi figura 4.1h). Al termine dell'esperimento, comunque, si osservano numerose nuove zone scure di prodotto.

4.1 Campione di fosforo rosso

4.1.1 Spettroscopia IR

L'avanzamento della reazione nei vari stadi e a seguito degli irraggiamenti è stato monitorato tramite spettroscopia FTIR.

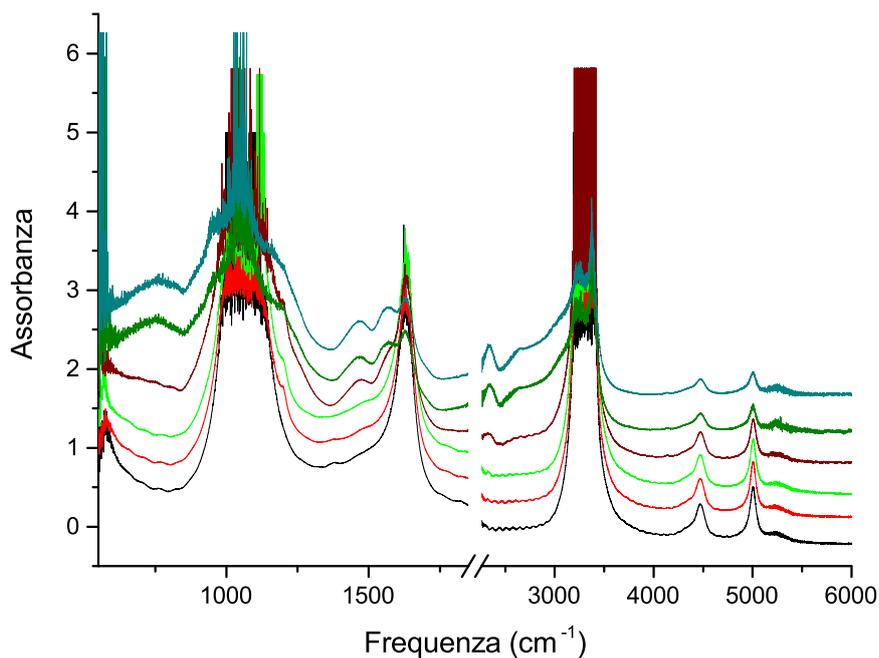


Figura 4.2: *Spettro IR del campione di fosforo rosso. Dal basso verso l'alto: nero, il campione prima degli irraggiamenti; rosso, dopo il primo ciclo di irraggiamento; verde chiaro, dopo il secondo ciclo di irraggiamento; marrone, dopo il terzo ciclo di irraggiamento; verde scuro, dopo il quarto ciclo di irraggiamento; ciano, dopo il quinto ciclo di irraggiamento.*

Osservando lo spettro riportato in figura 4.2 si nota che il campione reagisce per la comparsa di nuove bande col procedere degli irraggiamenti. A partire dalle basse frequenze, si nota l'intensificazione del fondo sotto 900 cm⁻¹. Osservando nello specifico lo spettro di colore marrone, si nota una banda intorno a 1200 cm⁻¹ che, più si procede con gli irraggiamenti, più si allarga, fino a formare, col rilascio della pressione e con la conseguente eva-

4.1 Campione di fosforo rosso

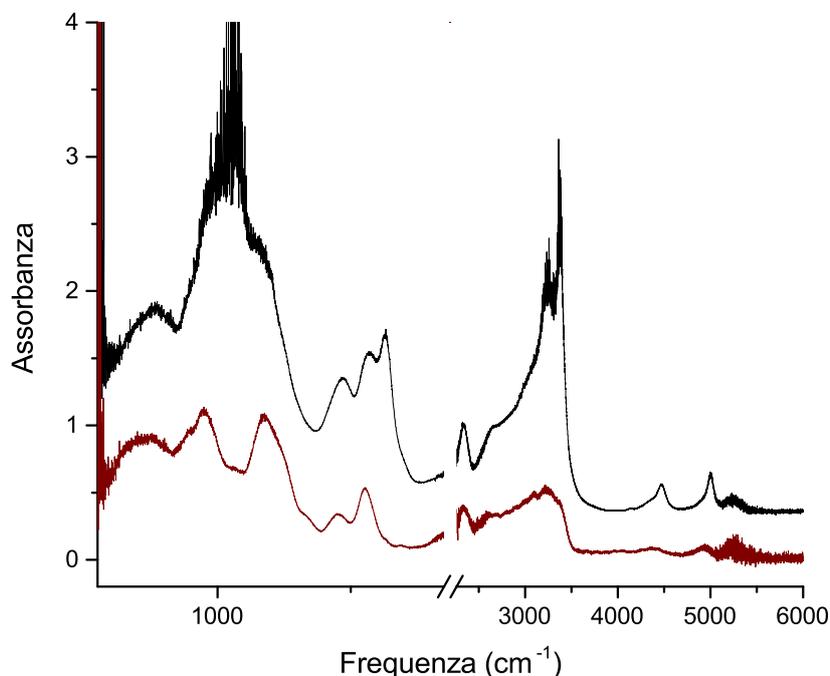


Figura 4.3: Spettro IR del recuperato. Lo spettro rosso è relativo al recuperato in cella chiusa, il nero è stato acquisito in vuoto con la DAC aperta.

porazione dell'ammoniaca, due bande, rispettivamente a 950 cm^{-1} , con una spalla a 900 cm^{-1} , e a 1177 cm^{-1} , come si vede in figura 4.3. Si osservano, poi, due bande intorno a 1500 cm^{-1} e una banda intorno a 2360 cm^{-1} . La banda degli stretching N-H di NH_3 si allarga, e si può notare che viene consumata molta ammoniaca, dal momento che le sue bande caratteristiche sono pressoché scomparse negli ultimi spettri. In accordo con quanto detto si può osservare la progressiva diminuzione di intensità, fino alla scomparsa, delle overtone dell'ammoniaca a 4500 e 5000 cm^{-1} .

Per quanto riguarda il recuperato prima e dopo l'apertura della cella, invece, i relativi spettri sono riportati in figura 4.3, e differiscono solo per le bande di NH_3 . L'ammoniaca, quindi, nel secondo caso è evaporata, facendo scomparire i propri picchi.

4.1 Campione di fosforo rosso

4.1.2 Spettroscopia Raman

Lo studio micro-Raman, condotto con il setup sperimentale descritto in precedenza, ha consentito di acquisire una mappatura molto fine delle varie zone del campione. Di seguito è stata riportata una selezione degli spettri più rappresentativi.

Negli spettri riportati in figura 4.4, misurati in zone di campione solido, si osservano le bande riportate in tabella 4.2.

Un'altra serie di spettri Raman è riportata in figura 4.5. La caratteristica di questi spettri è l'intensità di una banda larga centrata a 710 cm^{-1} con una spalla a 675 cm^{-1} . Come si può vedere, questa banda è visibile sia in presenza sia in assenza della zona più strutturata che si osserva a più bassa frequenza (vedi figura 4.4). La presenza della banda larga a 710 cm^{-1} è sempre associata ad una banda larga centrata a 2365 cm^{-1} , che è relativa agli stretching P-H, suggerendo perciò il suo possibile assegnamento ai modi di bending P-H. Anche se per i sistemi molecolari queste due bande normalmente si presentano fra 800 e 900 cm^{-1} , si suppone che siano relative ai bending P-H di un sistema non molecolare.

4.1 Campione di fosforo rosso

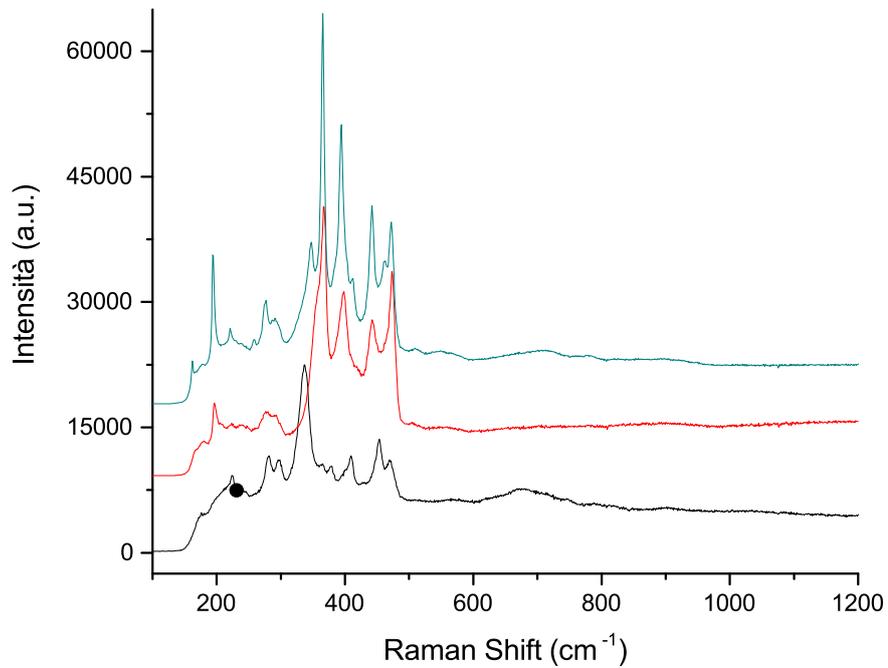


Figura 4.4: Selezione degli spettri Raman più rappresentativi raccolti nella regione dei fononi in diversi punti del campione. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro registrato dopo il terzo irraggiamento; in rosso lo spettro registrato dopo il terzo irraggiamento; in ciano lo spettro registrato dopo il quarto irraggiamento.

4.1 Campione di fosforo rosso

Frequenza (cm ⁻¹) spettro nero	Frequenza (cm ⁻¹) spettro rosso	Frequenza (cm ⁻¹) spettro ciano
	196	191
224		220
281	278-289	
297		276-290
336	367 con spalla a 356	365
378		393
409		411
	442	442
453		462
469	468-473	474
		705-769

Tabella 4.2: *Frequenze delle bande degli spettri riportati in figura 4.4.*

Nella tabella 4.3 sono riportate le frequenze dei picchi.

Dagli spettri rappresentati in figura 4.7, misurati sulle bolle formatesi dopo l'irraggiamento o in zone trasparenti, si evince la presenza di H₂ e fosfina tra i prodotti di reazione, perché nel primo dei quattro spettri si osservano le bande rotazionali dell'idrogeno a 358, 591, 817 e 1036 cm⁻¹, nel secondo la fosfina a circa 2330 cm⁻¹, nel terzo gli stretching dell'NH₃ fra 3200 e 3400 cm⁻¹ e nel quarto lo stretching dell'H₂ a 4160 cm⁻¹ [37].

4.1 Campione di fosforo rosso

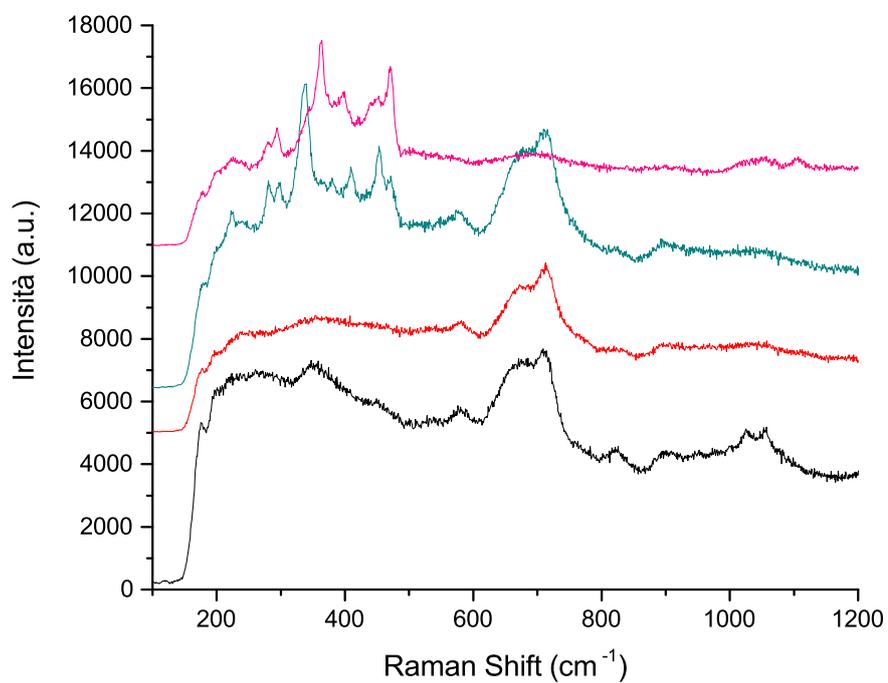


Figura 4.5: Spettro Raman del prodotto nella regione dei fononi. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro del prodotto dopo il terzo irraggiamento; in rosso dopo il quarto irraggiamento; in ciano dopo il quinto irraggiamento; in rosa il recuperato.

4.1 Campione di fosforo rosso

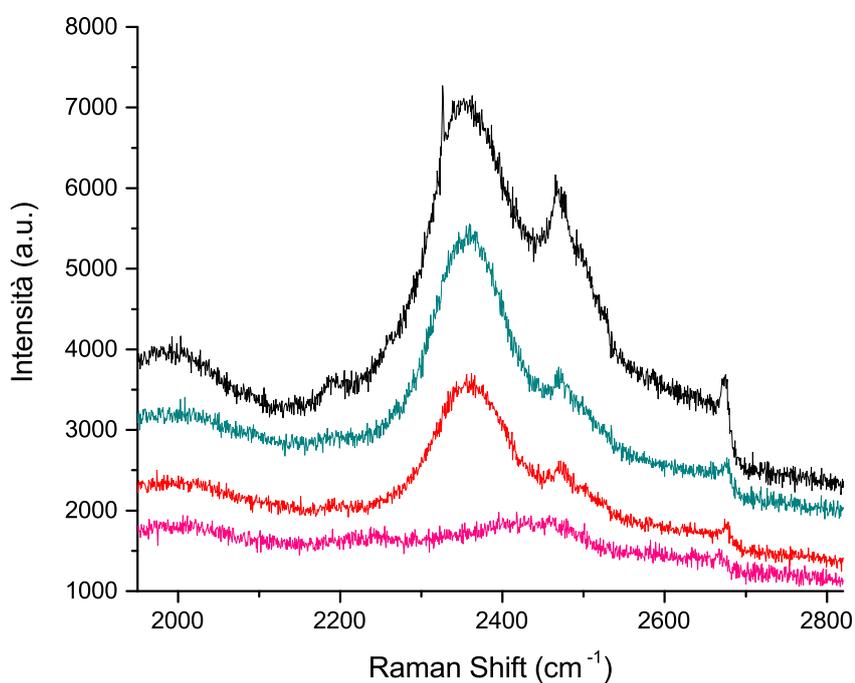


Figura 4.6: *Spettro Raman del prodotto nella regione degli stretching P-H. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro del prodotto dopo il terzo irraggiamento; in rosso dopo il quarto irraggiamento; in ciano dopo il quinto irraggiamento; in rosa il recuperato.*

4.1 Campione di fosforo rosso

Frequenza (cm ⁻¹) spettro nero	Frequenza (cm ⁻¹) spettro rosso	Frequenza (cm ⁻¹) spettro ciano	Frequenza (cm ⁻¹) spettro rosa
		224	
		280	280
		297	296
		336	362
		380	396
		453-470	448-470
579	579	575	
673-710	673-710	673-710	
823	823	823	
898	896	896	
1026-1054			
2326	2326	2326	2326
2360	2360	2360	
2470	2470	2470	2470
2675	2675	2675	2675

Tabella 4.3: *Frequenze delle bande degli spettri delle figure 4.5 e 4.6.*

4.1 Campione di fosforo rosso

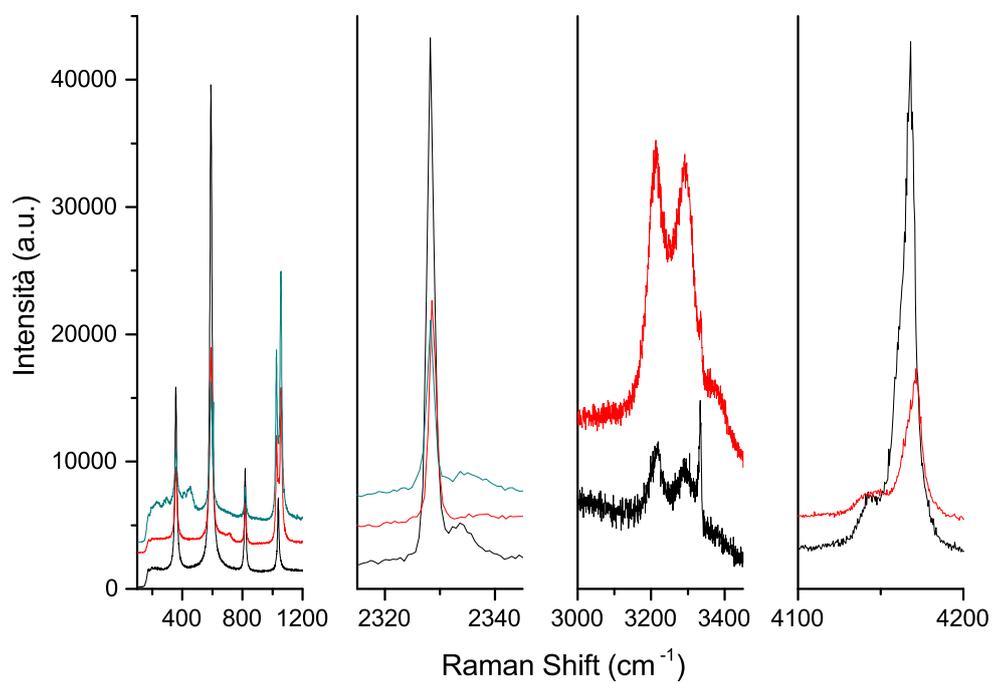


Figura 4.7: Spettro Raman registrato sulle bolle e nelle regioni trasparenti. Dal basso verso l'alto: in nero il campione dopo il terzo irraggiamento; in rosso dopo il quarto irraggiamento; in ciano dopo il quinto irraggiamento.

4.2 Campione di fosforo nero

4.2 Campione di fosforo nero

Il campione con prevalenza di fosforo nero e tracce di fosforo rosso è stato caricato e studiato con le stesse modalità descritte per il campione di fosforo rosso. Nel corso dell'esperimento il campione ha subito sette irraggiamenti ed è stato costantemente monitorato con spettroscopia Raman e FTIR, registrando regolarmente pressione e temperatura (i parametri degli irraggiamenti sono riportati nella tabella 4.4).

Irraggiamenti	P (GPa)	Durata irr. (hrs)	λ (nm)	Potenza sul campione (mW)
Prima degli irraggiamenti	0.76	/	/	/
I irraggiamento	0.88	1	350	500
II irraggiamento	0.88	2	350	500
III irraggiamento	0.84	6.5	350	500
IV irraggiamento	0.80	14	350	500
V irraggiamento	0.75	14	350	500
VI irraggiamento	0.84	14	350	500
VII irraggiamento	0.84	15	350	500

Tabella 4.4: *Parametri degli irraggiamenti e pressioni in cella durante le varie fasi dell'esperimento. I valori di pressione si riferiscono a misure effettuate dopo ogni irraggiamento.*

Come si può notare dalle foto, nel corso degli irraggiamenti il campione subisce variazioni nell'aspetto ma molto più contenute rispetto al campione di fosforo rosso. Esso è, infatti, inizialmente costituito da una zona scura di fosforo solido e una trasparente, presumibilmente di ammoniaca liquida; dopo il quarto irraggiamento diventa progressivamente più scuro, con la formazione di nuove zone di prodotto. Al termine dell'esperimento, infine, (vedi figura 4.8h) si osserva l'espansione decisa delle zone scure di prodotto.

4.2 Campione di fosforo nero

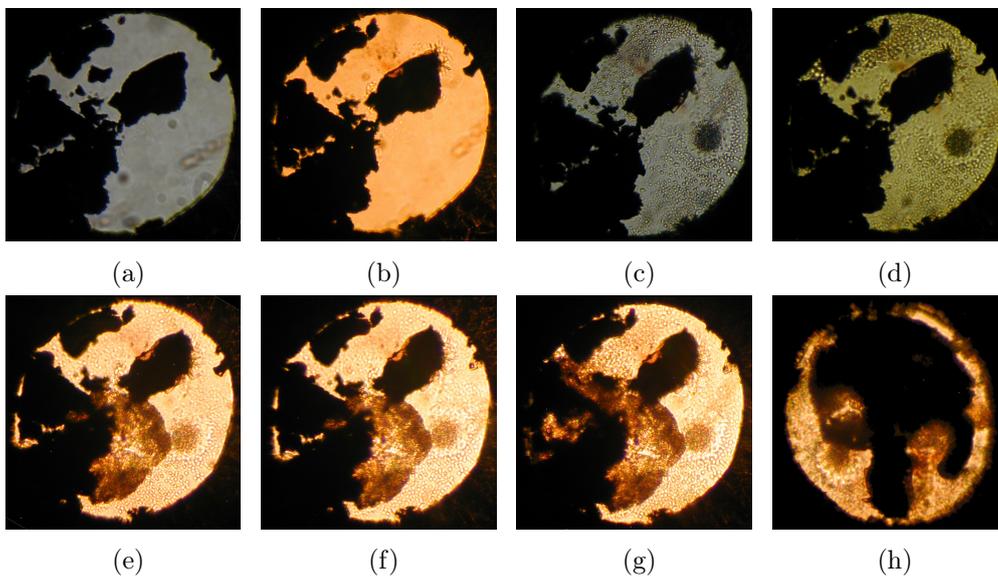


Figura 4.8: Foto del campione durante gli irraggiamenti. In 4.8a si osserva la foto del campione prima degli irraggiamenti; in 4.8b dopo il secondo irraggiamento; in 4.8c dopo il terzo; in 4.8d dopo il quarto; in 4.8e dopo il quinto; in 4.8f dopo il sesto; in 4.8g dopo il settimo; in 4.8h il recuperato.

4.2 Campione di fosforo nero

4.2.1 Spettroscopia IR

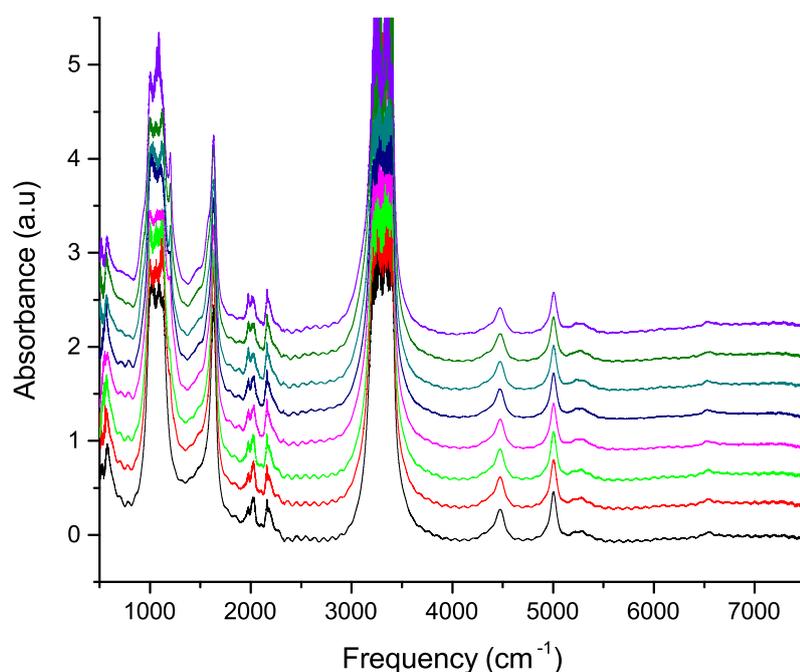


Figura 4.9: Spettro IR del campione di fosforo nero. Dal basso verso l'alto: in nero il campione prima degli irraggiamenti; in rosso dopo il primo; in verde dopo il secondo; in rosa dopo il terzo; in blu scuro dopo il quarto; in blu chiaro dopo il quinto; in verde scuro dopo il sesto; in viola dopo il settimo.

Dallo spettro in figura 4.9 si possono notare le bande dell'ammoniaca intorno a 1100, 1600 e 3400 cm⁻¹, con le overtone a 4500 e 5000 cm⁻¹. Grazie alle overtone, poi, si può dedurre che il campione ha reagito poco, perchè il fatto che la loro intensità vari molto poco nel corso degli irraggiamenti significa che l'ammoniaca è stata consumata in proporzioni molto ridotte durante la reazione, il cui avanzamento è pertanto da considerarsi basso. Con il susseguirsi degli irraggiamenti si osserva la comparsa di una banda centrata a circa 1200 cm⁻¹. Un dettaglio di questa banda si può osservare in figura 4.10. Oltre a questa, si può notare anche la comparsa di una piccola spalla

4.2 Campione di fosforo nero

verso le basse frequenze della banda dei bending dell'ammoniaca centrata a 1600 cm^{-1} , un'ulteriore spalla alle basse frequenze della banda dei bending totalsimmetrici dell'ammoniaca, centrata a circa 1000 cm^{-1} .

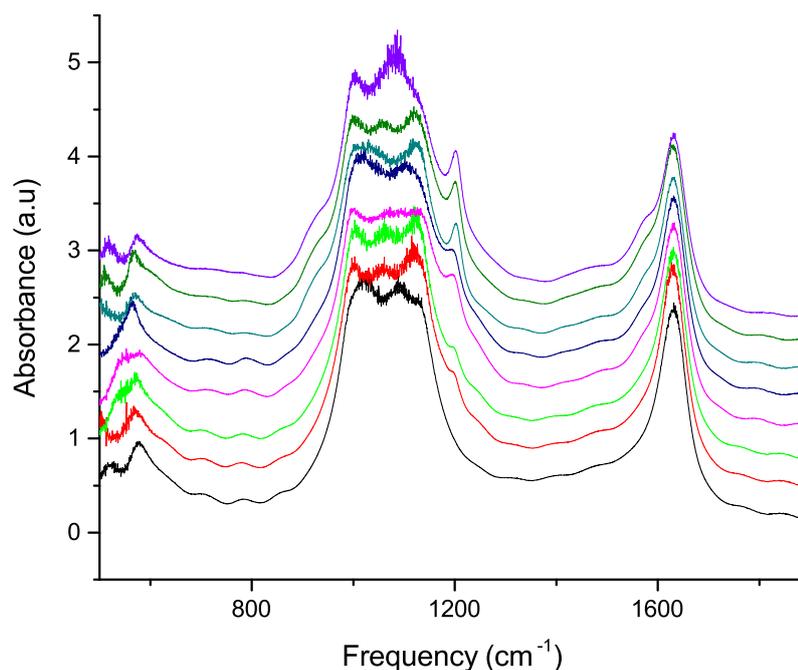


Figura 4.10: *Particolare dello spettro 4.9.*

Sono stati registrati degli spettri IR anche sul recuperato in due momenti diversi, in DAC appena rilasciata la pressione e in seguito fuori dalla DAC. Lo spettro in DAC è molto debole se confrontato con il corrispondente spettro del campione di fosforo rosso, indice della minore reattività del campione di fosforo nero. Si può notare ancora la presenza dell'ammoniaca che, poi, scompare dopo le 14 h di vuoto, mentre si continuano a vedere le bande a 1200 e a 1570 cm^{-1} . Per quanto riguarda lo spettro del recuperato fuori dalla DAC si osservano, nello spettro registrato appena finito l'esperimento, le due bande a 1200 e 1570 cm^{-1} , che scompaiono nello spettro acquisito dopo due mesi, probabilmente a causa di decomposizioni.

4.2 Campione di fosforo nero

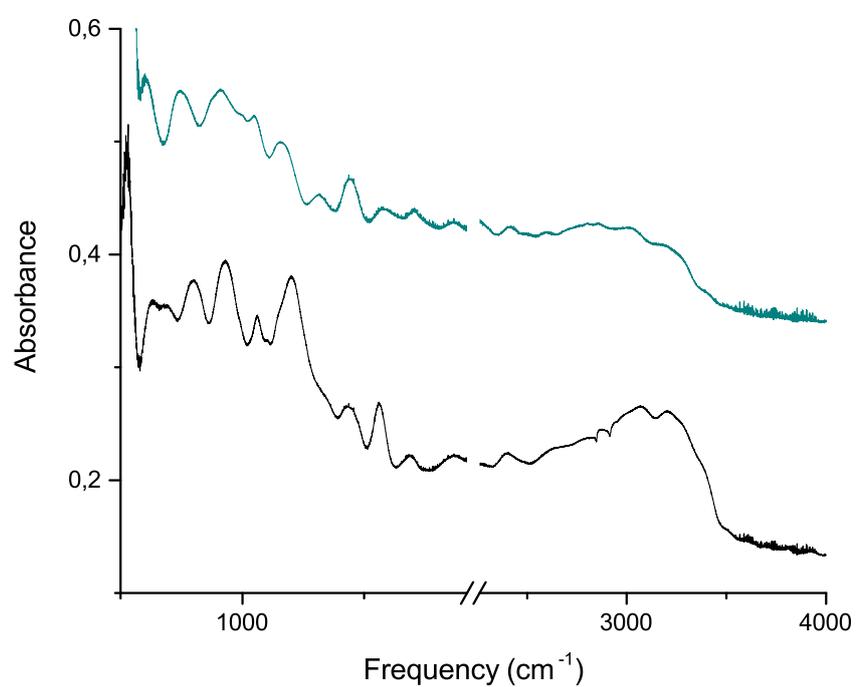


Figura 4.11: *Spettro IR del recuperato fuori dalla DAC: in nero lo spettro registrato al rilascio della pressione, in ciano dopo 14 ore in vuoto.*

4.2 Campione di fosforo nero

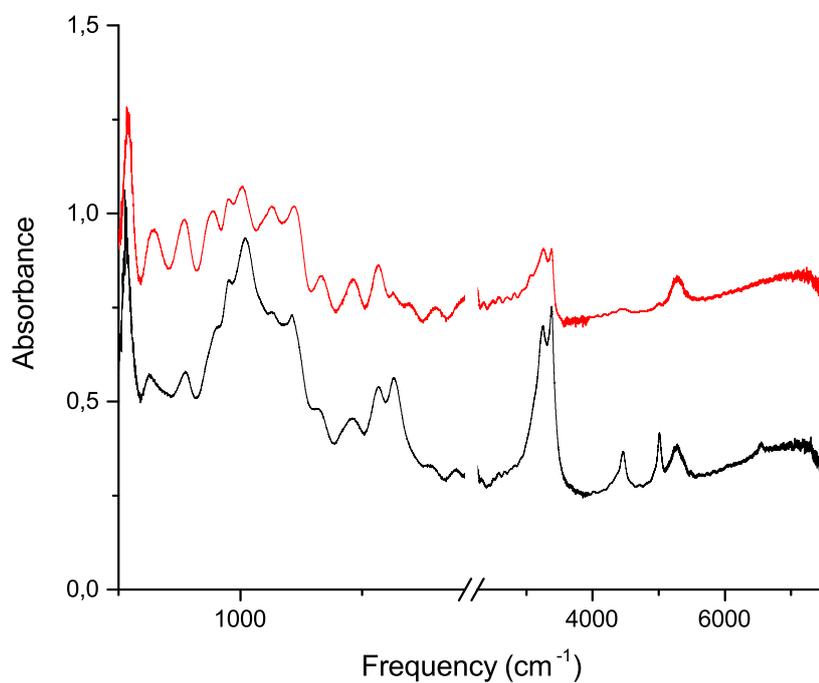


Figura 4.12: Spettro IR del recuperato in DAC. In nero lo spettro acquisito a fine esperimento, in rosso lo spettro registrato due mesi più tardi sul campione conservato in vuoto.

4.2 Campione di fosforo nero

4.2.2 Spettroscopia Raman

Dagli spettri in figura 4.13, seguendo l'ordine cronologico degli irraggiamenti, si nota inizialmente solo ammoniaca, con la banda larga a basse frequenze, caratteristica di un liquido, e la banda di bending intorno a 1079 cm^{-1} . Dopo il quarto irraggiamento compaiono due bande, una sotto 700 cm^{-1} , che procede di pari passo con quella a 2360 cm^{-1} , e l'altra intorno a 824 cm^{-1} .

Queste due bande già descritte nella sezione relativa al fosforo rosso sono da correlarsi a modi di stretching e bending dei P-H. Procedendo con l'irraggiamento, oltre a un cambio notevole di aspetto lo spettro si intensifica e nuove bande diventano visibili a 573 e 615 cm^{-1} . Sempre negli spettri registrati dopo il quarto e quinto irraggiamento, poi, si nota un picco strutturato, centrato a 990 cm^{-1} , con una spalla a 908 cm^{-1} . Nella finestra centrata a 2400 cm^{-1} , infine, si notano i picchi stretti della fosfina a 2326 cm^{-1} e la banda già discussa a 2360 cm^{-1} .

4.2 Campione di fosforo nero

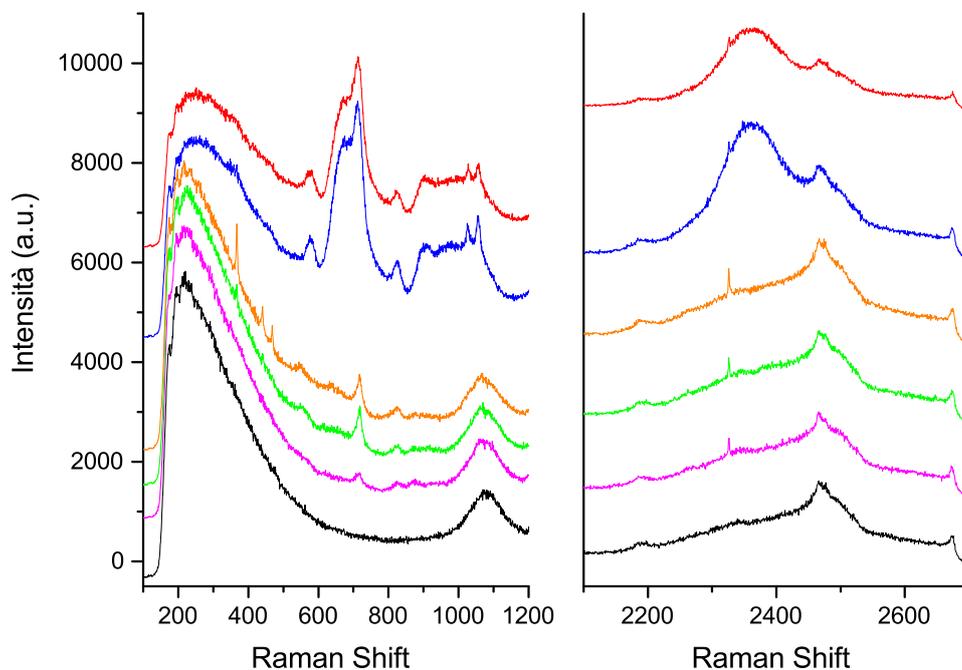


Figura 4.13: Sequenza cronologica degli spettri Raman acquisiti in una zona, presumibilmente di prodotto liquido, che ha mutato aspetto nel corso dell'esperimento. A sinistra è riportata la finestra dei fononi, a destra della fosfina. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro prima degli irraggiamenti; in rosa dopo il primo; in verde dopo il secondo; in arancio dopo il terzo; in blu dopo il quarto; in rosso dopo il quinto.

Dagli spettri in figura 4.14, invece, si notano, nella finestra dei fononi, una banda molto larga tipica della fase liquida e le tre bande del fosforo nero, centrate rispettivamente a 364 , 430 e 460 cm^{-1} . Solo con il quarto irraggiamento, poi, compare una banda asimmetrica e debole centrata a 840 cm^{-1} . Nella finestra dei P-H, invece, si notano solo le bande della fosfina a 2326 cm^{-1} ; le altre bande sono dovute al diamante.

Infine, negli spettri del recuperato (vedi figura 4.15) si osservano i prodotti ottenuti dalla reazione: una banda strutturata con picchi a 359 , 394 , 441 e 470 cm^{-1} , la banda intensa con la spalla a 670 cm^{-1} e la punta a 710 cm^{-1} ,

4.2 Campione di fosforo nero

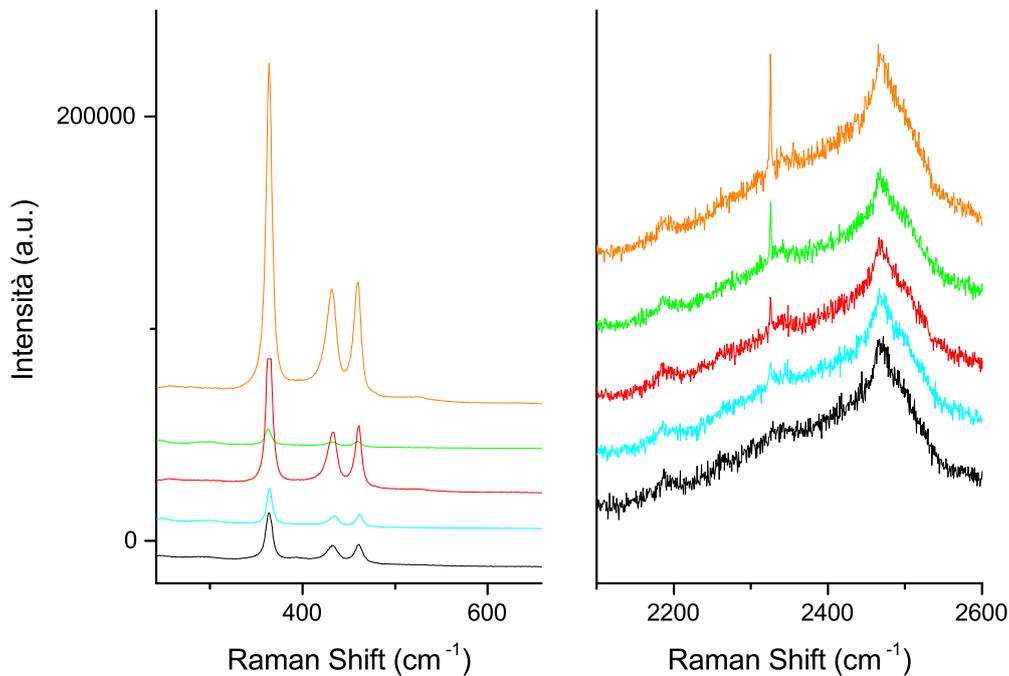


Figura 4.14: *Spettro Raman in una zona scura del campione, costituita quasi esclusivamente da fosforo nero: a sinistra la finestra dei fononi, a destra dei legami P-H e della fosfina. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro prima degli irraggiamenti; in ciano dopo il primo; in rosso dopo il secondo; in verde dopo il terzo; in arancio dopo il quarto.*

con i due picchi a 573 e 824 cm^{-1} , e la banda strutturata con spalla a 908 e picco a 990 cm^{-1} . Infine si nota che anche nel recuperato di continua a osservare la banda larga degli stretching P-H a 2360 cm^{-1} , come si può poi notare dal pannello di destra della figura 4.15.

4.2 Campione di fosforo nero

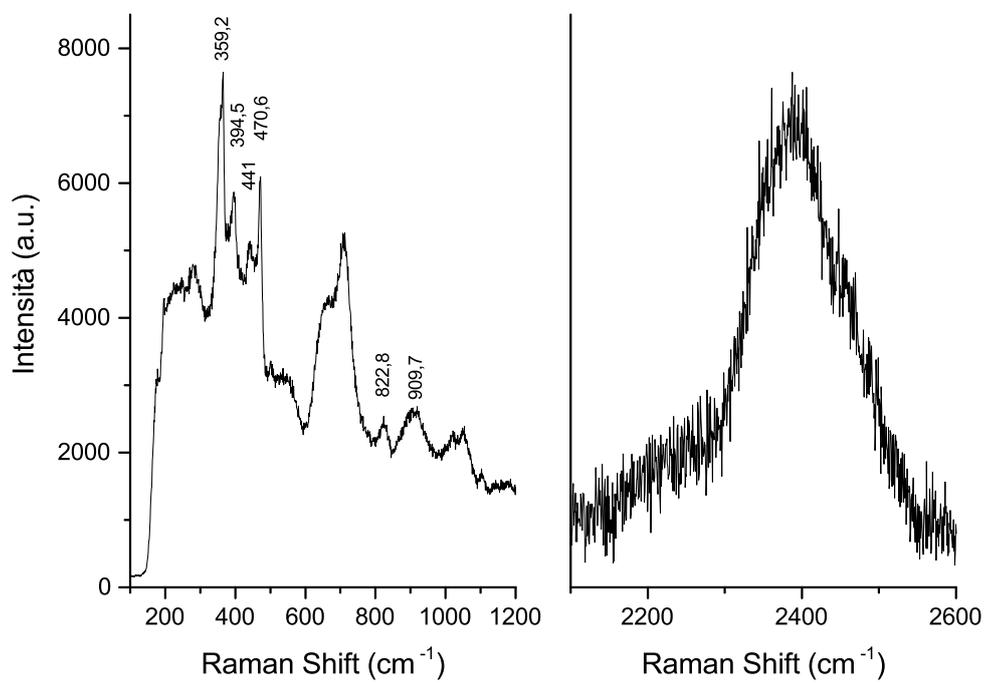


Figura 4.15: *Spettro Raman del recuperato: a sinistra la finestra dei fononi, a destra dei legami P-H e della fosfina.*

Capitolo 5

Discussione

I risultati dell'analisi spettroscopica, condotta mediante tecniche assorbimento IR e scattering Raman, mostrano con chiarezza l'avvenuta reazione fotoindotta nella miscela fosforo/ammoniaca. Il processo di innesco tramite l'uso concertato dell'alta pressione e della radiazione elettromagnetica si è rivelato efficace. Nonostante le piccole sezioni d'urto dell'assorbimento a due fotoni utilizzato per generare radicali $\text{NH}_2\cdot$ e H mediante l'eccitazione dell'ammoniaca allo stato dissociativo $^1\tilde{A}''_2$, si riesce comunque a ottenere una concentrazione sufficiente di radicali i quali, grazie alla pressione raggiunta, hanno una vita media comparabile con il loro cammino libero medio.

Questa reazione è avvenuta sia per il campione di fosforo rosso che per il campione di fosforo nero. Il fosforo nero, sempre presente in quantità variabili in tutti gli esperimenti, è stato ottenuto in fase di caricamento a causa della difficoltà nel controllare la pressione nella cella. Durante il caricamento, infatti, la chiusura manuale è un passaggio di difficile controllo e, unitamente alla successiva applicazione di pressione in membrana, ha contribuito a far sì che la pressione di partenza dei campioni fosse piuttosto alta. Come noto in letteratura, campioni di fosforo rosso compressi oltre 6.6 GPa subiscono la transizione verso il fosforo nero, come è avvenuto, seppur in misura differente, in entrambi gli esperimenti trattati in questo studio.

La reattività di fosforo rosso e fosforo nero è considerevolmente diversa.

In particolare il fosforo rosso si è dimostrato molto più reattivo, presumibilmente a causa della sua struttura. Trattandosi di catene pseudopolimeriche, la superficie esposta, e quindi disponibile agli urti efficaci, è molto maggiore che nel caso del fosforo nero. In quest'ultima struttura, costituita da strati di fosforo sovrapposti e distanti circa 5 Å, la superficie di contatto è, infatti, molto inferiore, riducendosi in pratica alla sola superficie esterna: questo perché la separazione fra i piani è dello stesso ordine di grandezza del diametro molecolare (>4 Å), inoltre anche se avvenisse l'inserzione tra i piani la fotoattivazione della reazione risulterebbe estremamente complessa date le proprietà di assorbimento della matrice. La differenza quantitativa di reattività si riscontra in maniera minore nella tipologia dei prodotti ottenuti che sono analoghi nei due casi.

In seguito all'irraggiamento del campione di fosforo rosso abbiamo identificato sia nelle bolle che nelle regioni trasparenti, abbondante PH_3 e H_2 gassosi. Negli spettri riportati in figura 4.7 si osservano, infatti, sia le bande rotazionali che la banda di stretching dell'idrogeno, che non erano visibili nell'esperimento sul campione di fosforo nero. Per quanto riguarda i prodotti presumibilmente solidi, invece, la reazione risulta essere riproducibile e molto selettiva in entrambi i casi, poiché si ottengono pochi prodotti che sembrano essere simili in entrambi gli esperimenti anche se naturalmente la percentuale di fosforo reagito è di gran lunga maggiore con il fosforo rosso. Gli spettri IR dei recuperati sono riportati in figura 5.1.

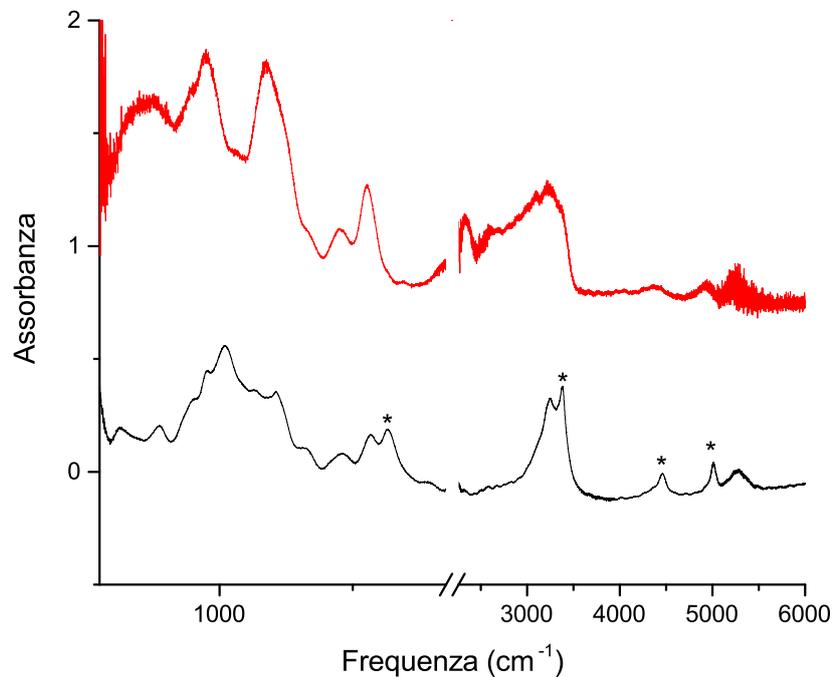


Figura 5.1: Spettri IR del recuperato dopo il rilascio della pressione. Lo spettro di colore nero si riferisce al campione di fosforo nero e quello rosso al campione di fosforo rosso. Con l'asterisco sono indicate le bande dell'ammoniaca residua.

Nello spettro relativo all'esperimento con fosforo nero sono ancora visibili le bande dell'ammoniaca, indicate con un asterisco, e si nota ancora la banda a 1210 cm^{-1} che si è formata nel corso degli irraggiamenti. La regione compresa fra 900 e 1250 cm^{-1} è relativa agli stretching dei legami P-N, anche se gli assegnamenti puntuali sono piuttosto complicati. Si osserva una banda a 1567 cm^{-1} , compatibile con i bending di gruppi P-NH₂. Si può notare, infine, un allargamento verso le basse frequenze della banda degli N-H stretching, che testimonia la presenza di varie tipologie di residui -NH. La struttura di bande relativa al recuperato dell'esperimento con fosforo rosso è più complessa. Innanzitutto non si osservano residui di ammoniaca, evaporata completamente col rilascio della pressione. Si osservano due bande

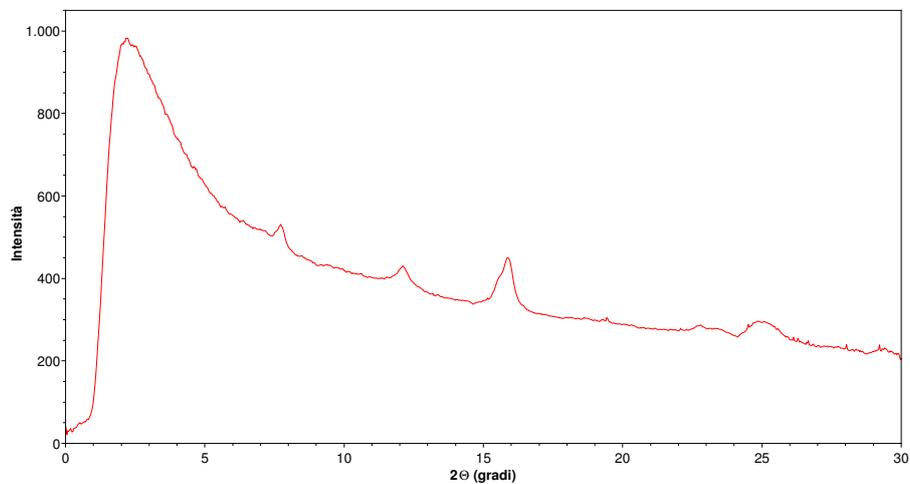
a 950 cm^{-1} (con una spalla a 900 cm^{-1}) e a 1177 cm^{-1} (con una spalla a 1230 cm^{-1}), compatibili con P-N stretching e P=N stretching. Si ha una banda a 1555 cm^{-1} , correlata ai bending P-NH₂, e si osserva di nuovo un allargamento verso le basse frequenze della banda degli N-H stretching. A differenza dell'altro esperimento si osserva anche un assorbimento centrato a 2345 cm^{-1} , compatibile con i P-H stretching.

Già da questo confronto appare evidente il diverso grado di avanzamento della reazione nei due esperimenti. In particolare il campione di fosforo rosso sembra aver reagito molto di più, come si poteva già notare dal grafico degli spettri IR acquisiti durante la sequenza degli irraggiamenti (vedi figura 4.2).

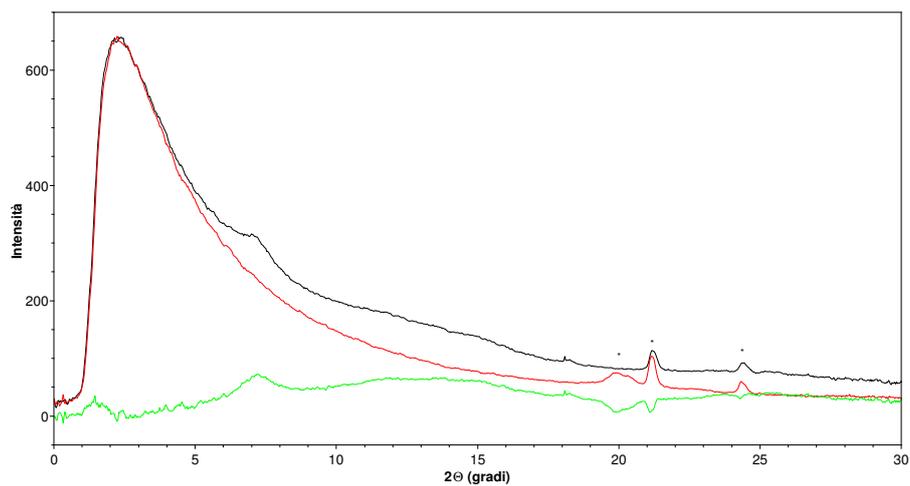
Per quanto riguarda i prodotti solidi la quasi completa sovrapposizione della regione spettrale in cui cade lo spettro Raman dei due polimorfi del fosforo e quelli dei prodotti fa pensare alla formazione di un prodotto esteso. Basandosi sui dati presenti in letteratura, i prodotti composti da soli fosforo, azoto e idrogeno [43], che generalmente si presentano come prodotti estesi, non sono numerosi. Tra questi i due più comuni sono HPN₂ e P₃N₅, dei quali esistono diversi polimorfi. Lo spettro infrarosso del prodotto presenta una notevole somiglianza con lo spettro IR di un composto idrogenato di fosforo e azoto, di formula molecolare HPN₂ [38, 39], e con i suoi differenti polimorfi ad alta pressione. Data l'alta qualità' degli spettri Raman del prodotto, un confronto con i dati Raman sarebbe forse decisivo per identificare il composto formatosi nella reazione fotoindotta, ma purtroppo per questo materiale non esistono spettri Raman che possano essere confrontati con quelli da noi ottenuti. Spettri Raman, al contrario, esistono per il P₃N₅, sia per il cristallo che per l'amorfo e, in entrambi i casi, anche per il corrispondente materiale idrogenato [40]. Nessuno di questi spettri è, però, confrontabile con i nostri, e questo permette, con un certo grado di confidenza, di escludere la presenza tra i prodotti di questo materiale. Come messo in evidenza nella sezione in cui sono stati presentati i risultati, esistono sostanzialmente due spettri Raman, e quindi due prodotti, a cui possono essere ricondotte tutte le zone investigate del campione e corrispondenti al prodotto solido. Va altresì ricor-

dato che i due spettri, pur essendo diversi, presentano alcune caratteristiche simili, la più importante delle quali è la regione spettrale pressoché coincidente. Ciò potrebbe far pensare a polimorfi diversi dello stesso materiale, e per l'HPN₂ sono stati effettivamente identificati a seconda della pressione tre distinti polimorfi [41, 42].

Nel tentativo di chiarire la struttura del prodotto sono stati acquisiti anche due pattern di diffrazione X sui recuperati di entrambi gli esperimenti.



(a)



(b)

Figura 5.2: Pattern di diffrazione X integrati per i recuperati dei due esperimenti. In alto il pattern relativo al campione ricco in fosforo nero: l'acquisizione è stata eseguita su mezza cella. In basso il pattern relativo al campione più ricco di fosforo rosso: la misura è stata eseguita sul solo gasket. Lo spettro nero si riferisce alla misura del campione, il rosso al fondo e il verde è la differenza fra i due. Con gli asterischi sono indicati i picchi di diffrazione dovuti al materiale del gasket. Il generatore di raggi X usa una sorgente di Molibdeno. La lunghezza d'onda usata per le misure è $\lambda = 0.709317 \text{ \AA}$. La durata delle singole acquisizioni è un'ora.

Nel caso dell'esperimento con fosforo nero, in figura 5.2a, la struttura di diffrazione è quella tipica del fosforo nero, rappresentando un'ulteriore prova della minore reattività di questa forma allotropica rispetto al fosforo rosso. Nel caso del fosforo rosso, invece, il pattern di diffrazione è sostanzialmente quello di un prodotto amorfo, figura 5.2b, presentando un unico picco largo intorno a 7° che diviene ben apprezzabile una volta sottratto lo scattering (Compton) dovuto all'aria e misurato nelle stesse condizioni del campione. I picchi ad alto angolo sono da imputarsi al gasket che contiene il campione recuperato. Questo risultato è in apparente disaccordo con gli spettri Raman, che data la loro elevata qualità potrebbero suggerire la formazione di un prodotto cristallino. Pur non avendo a disposizione lo spettro Raman dell'HPN₂, con il quale confrontarsi, è comunque ragionevole supporre che il prodotto amorfo ottenuto sia HPN₂, in accordo con quanto osservato all'IR.

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato studiato l'effetto combinato di pressione e irraggiamento UV sulla reattività di due miscele di fosforo rosso e fosforo nero con ammoniaca. La reazione è stata indotta mediante eccitazione a due fotoni della molecola di ammoniaca ad uno stato dissociativo. I radicali formati, grazie alle condizioni di alta pressione che hanno reso il libero cammino medio comparabile col tempo di vita dei radicali, hanno reagito con il fosforo, innescando una reattività molto complessa che ha portato alla formazione di prodotti sia solidi che gassosi. Abbiamo potuto studiare la reattività di due diversi polimorfi del fosforo: il rosso e il nero. Il fosforo rosso, più abbondante, economico e meno reattivo e tossico del fosforo bianco, è chimicamente inerte in condizioni di pressione ambiente, e per essere utilizzato come reagente necessita o dell'uso concertato di alte temperature e catalizzatori o, come nel caso di questa tesi, di un iniziatore radicalico e dell'alta pressione. L'iniziatore scelto per questo esperimento, l'ammoniaca, ha il pregio di essere uno dei composti chimici più sintetizzati e commercializzati a livello mondiale. Per quanto riguarda la pressione, invece, è stato sfruttato il fatto che essa sia estremamente efficace nel ridurre le distanze intermolecolari, determinando un'instabilità chimica che permette di portare avanti nuove reazioni. Per quanto riguarda il fosforo nero, esso si forma comprimendo il fosforo rosso sopra 6.6 GPa. Noi abbiamo ottenuto sempre una

quantità variabile di fosforo nero nei nostri campioni, a causa della difficoltà nel controllare la pressione durante la preparazione della miscela. L'interesse per il fosforo nero riguarda le possibili applicazioni in campo tecnologico derivanti dall'inserzione di altre molecole fra gli strati di fosforo nero. Ricordiamo, infatti, che la struttura del fosforene è quella di un singolo strato di fosforo nero, e il suo drogaggio con azoto permetterebbe di modularne le proprietà elettriche, mentre l'introduzione di funzioni azotate costituirebbe un'importante modifica dal punto di vista delle sue proprietà chimico-fisiche.

Nel corso di questi esperimenti ci siamo limitati al solo studio della reattività della miscela, primo ma fondamentale passo per arrivare a sintetizzare i materiali sopra descritti. Una volta raccolti e analizzati i risultati è stato osservato che, grazie agli irraggiamenti condotti in condizioni di alta pressione, la reattività della miscela fosforo/ammoniaca aumenta notevolmente, e in particolare che il fosforo rosso è molto più reattivo dell'allotropo nero. Questa differenza è da imputarsi del tutto alla diversa struttura dei due materiali e in particolare alla superficie di contatto tra i reagenti. L'analisi degli spettri IR e Raman, poi, permette di concludere che le reazioni avvenute sono riproducibili e selettive, dato il numero limitato di composti ottenuti. I prodotti sono gli stessi per i due esperimenti, ad eccezione dell'idrogeno, osservato solo nel campione di fosforo rosso, ma la sua assenza è forse da correlarsi alla reattività notevolmente più contenuta del fosforo nero piuttosto che a differenze nei meccanismi di reazione. Oltre all'idrogeno molecolare è stata osservata la fosfina e dei prodotti solidi estesi che non possiamo al momento identificare con certezza. Lo spettro IR suggerisce una somiglianza molto importante con i polimorfi di HPN_2 , un materiale sintetizzato ad alta temperatura a partire dalla P_3N_5 . Purtroppo gli spettri Raman di questi composti non sono pubblicati ed il loro ottenimento non risulta immediato.

In conclusione, i risultati ottenuti mostrano con estrema chiarezza che la combinazione di fotoeccitazione dell'ammoniaca su stati dissociativi in condizioni di alte pressioni genera una reattività molto importante del fosforo rosso come già osservato nel caso dell'acqua. Questo risultato è di estremo

interesse nell'ottica dell'impiego dell'ammoniaca come agente azotante selettivo di substrati di difficile attacco, come ad esempio grafeni, fosforeni e loro derivati ossidati.

Bibliografia

- [1] V. Schettino, R. Bini, *Phys. Chem*, **5**, 1951-1956, 2003
- [2] V. Schettino, R. Bini, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 869-880, 2007
- [3] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuki, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko and R. Boheler, *Nat. Mater.*, *Nat. Mater***3**, 558, 2004
- [4] V. Iota, C. S. Yoo, H. Cynn, *Science*, **283**, 1510–1513, 1999
- [5] M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, G. Ruocco, S. Scandolo, and W. A. Crichton. *Nature* 441, 857–860, 2006
- [6] Desgreniers, S., Vohra, Y. K. and Ruoff, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1117–1122, 1990
- [7] Lars F. Lundegaard, Gunnar Weck, Malcolm I. McMahon, Serge Desgreniers and Paul Loubeyre *Nature*, **443**, 201-204
- [8] M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, J. Haines and A. van der Lee. *Nat. Comm.*, **4**, 1557, 2013
- [9] d. Scelta, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, F. A. Gorelli, A. Perucchi, m. Mezouar, A. van der Lee and J. Haines. *Chem. Mater.*, **26**, 2249-2255, 2014
- [10] M. Ceppatelli, D. Scelta, g. Tuci, G. Giambastiani, M. Hanfland and R. Bini. *Carbon*, **93**, 484-491, 2015

BIBLIOGRAFIA

- [11] K. Heremans, High Pressure Research in the Biosciences and Biotechnology (Leuven University Press, Leuven)1997
- [12] Winter, R. and Jonas, J. (Eds.) High Pressure Chemistry, Biochemistry and Materials Science (Kluver Academic Publishers, Dordrecht)1993
- [13] Winter, R. and Jonas, J. (Eds.). High Pressure Molecular Science, Nato Science Series C: Vol. 401 (Kluver Academic Publishers, Dordrecht), 1999
- [14] M. Ceppatelli, S. Fanetti and R. Bini. *Angew. Chem. Int. Ed*, **52**, 2313-2317, 2013
- [15] M. Ceppatelli, S. Fanetti and R. Bini. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13129-13135, 2013
- [16] D. Scelta, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, F. A. Gorelli, A. Perucchi, M. Mezouar, A. van der Lee, J. Haines *Chem. Mater.*, **26**, 7, 2249-2255, 2014.
- [17] Y. Akahama, H. Kawamura, *J. Appl. Phys.*, **100**, 043516, 2006
- [18] M. Santoro, Optical Spectroscopy at High Pressure, High-Pressure Physics, edited by J. Loveday, Scottish Graduate Series, CRC Press; New York, 2012; pagg 111- 129
- [19] R. Hultgren, N. S. Gingrich and B. E. Warren, *J. Chem. Phys*, **3**, 351, 1935
- [20] J. M. Zaug, A. K. Soper and S. M. Clark, *Nature Mater*, **7**, 890, 2008
- [21] p. Jovari and L. Pulsztai, *Appl. Phys. A*, **74**, 1092, 2002
- [22] D. Hohl and R. O. Jones, *Phys. Rev. B*, **45**, 8995, 1992
- [23] Leslie Glasser, *J. Chem. Educ.*, **86**, 12, 2009

BIBLIOGRAFIA

- [24] T. Tassaing, J. C. Soetens, I. Vyalov, M. Kiselev, A. Idrissi, *J. Chem. Phys.*, **133**, 214505, 2010
- [25] S. Ninet, F. Datchi, A. M. Saitta, M. Lazzeri, B. Canny, *phys. Rev. B*, **74**, 104101, 2006
- [26] B.A. Chidester, T.A. Strobel, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 10433-10437, 2011
- [27] F. Datchi, S. Ninet, M. Gauthier, A. M. Saitta, B. Canny, F. Decrempe, *Phys. Rev. B*, **73**, 174111, 2006
- [28] S. Ninet, F. Datchi, P. Dumas, M. Mezouar, G. Garbarino, A. Mafety, C. J. Pickard, R. J. Needs, A. M. Saitta, arXiv:1401.1419v1
- [29] A. Bach, J. M. Hutchison, R. J. Holiday, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **116**, 9315, 2002
- [30] D. H. Mordaunt, M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6460, 1996
- [31] V. Vaida, M. I. McCarthy, P. C. Engelking, P. Rosmus, H.J. Werner, P. Botschiwina, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6669-6676, 1987
- [32] A.B.F. Duncan, *Phys. Rev.*, **47**, 1935
- [33] A. Bromberg, S. Kimel, A. Ron. *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 2, 1977
- [34] D. J. Gardiner, R. E. Hester, W. E. L. Grossman, *Journal of Raman Spectroscopy*, **1**, 87-95, 1973
- [35] M. Ceppatelli, R. Bini, M. Caporali, M. Peruzzini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 2313-2317, 2013.
- [36] M. Ceppatelli, S. Fanetti, R. Bini, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13129-12135, 2013.

BIBLIOGRAFIA

- [37] L. Ulivi, M. Zoppi, L. Gioè, R. Pratesi, *Phys. Rev. B*, **58** (5), 2383, 1998
- [38] Q. Guo, Q. Yang, L. Zhu, C. Yi, Y. Xie, *J. Mater. Res.*, **20** (2), 325, 2005.
- [39] D. Baumann, W. Schnick, *Inorg. Chem.*, **53**, 7977-7982, 2014
- [40] S. Veprek, Z. Iqbal, J. Brunner, M. Scharli, *Philos. Mag. B*, **43** (3), 527-547, 1981.
- [41] P. Kroll, W. Schnick, *Chim. Eur*, **8**, 3530-3537, 2002
- [42] A. Marchuk, F. J. Pucher, F. W. Karau, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2469-2472, 2014
- [43] A. Schimdpeter, S. Horstmann, W. Schnick, *Main Group Chemistry News*, **2** (4), 8-13.

Elenco delle tabelle

2.1	<i>Configurazioni di sorgenti, Beam Splitter e Rivelatori per lo spettrometro FTIR Bruker IFS-120HR.</i>	21
3.1	<i>Modi normali di vibrazione dell'ammoniaca gassosa e rispettive simmetrie.</i>	29
4.1	<i>Parametri degli irraggiamenti e pressioni in cella durante le diverse fasi dell'esperimento. I valori di pressione si riferiscono a misure effettuate dopo ogni irraggiamento.</i>	36
4.2	<i>Frequenze delle bande degli spettri riportati in figura 4.4.</i>	42
4.3	<i>Frequenze delle bande degli spettri delle figure 4.5 e 4.6.</i>	45
4.4	<i>Parametri degli irraggiamenti e pressioni in cella durante le varie fasi dell'esperimento. I valori di pressione si riferiscono a misure effettuate dopo ogni irraggiamento.</i>	47

Elenco delle figure

2.1	<i>Schematizzazione della DAC.</i>	10
2.2	<i>Base in alluminio realizzata per consentire il caricamento della DAC con gas esplosivi o corrosivi.</i>	12
2.3	<i>Dettagli della procedura di caricamento.</i>	14
2.4	<i>Schema dello Spettrometro Raman.</i>	17
2.5	<i>Supporto e motorizzazione della cella.</i>	18
2.6	<i>Schema dell'interferometro Bruker IFS-120HR.</i>	20
2.7	<i>Rappresentazione del banco ottico modificato. Il fascio, proveniente dalla sorgente, arriva sui due specchi piani e da qui sui due ellittici, attraversando il campione, poi di nuovo su due specchi piani per uscire poi a sinistra diretto verso il rivelatore.</i>	22
3.1	<i>Struttura del fosforo rosso.</i>	24
3.2	<i>Spettri del fosforo prima degli irraggiamenti a 0.8 GPa: in rosso il fosforo rosso, in nero il fosforo nero.</i>	26
3.3	<i>Struttura del fosforo nero.</i>	27
3.4	<i>Diagramma di fase dell'ammoniaca [25].</i>	27
3.5	<i>Diagramma dei livelli energetici per la fotodissociazione dell'ammoniaca [25].</i>	29
3.6	<i>Spettro IR dell'ammoniaca registrato a 0.5 GPa: ν_1 si riferisce agli stretching totalsimmetrici, ν_2 ai bending totalsimmetrici, ν_3 agli stretching doppiamente degeneri, ν_4 ai bending doppiamente degeneri, $\nu_2+\nu_3$ e $\nu_3+\nu_4$ alle bande di combinazione.</i> . .	30

ELENCO DELLE FIGURE

3.7	<i>Spettro Raman dell'ammoniaca. Dal basso: in nero NH₃ liquida a 0.4 GPa, in rosso in fase plastica a 2.1 GPa, in ciano in fase IV a 5.3 GPa. Da sinistra verso destra: ν_4, bending asimmetrico; $2\nu_4$ overtone del bending asimmetrico; ν_1 stretching simmetrico; ν_3 stretching asimmetrico.</i>	31
3.8	<i>Spettro IR dell'ammoniaca a diversi valori di pressione.</i>	32
3.9	<i>Particolare dello spettro in figura 3.8.</i>	33
4.1	<i>Foto del campione nel corso degli irraggiamenti</i>	37
4.2	<i>Spettro IR del campione di fosforo rosso. Dal basso verso l'alto: nero, il campione prima degli irraggiamenti; rosso, dopo il primo ciclo di irraggiamento; verde chiaro, dopo il secondo ciclo di irraggiamento; marrone, dopo il terzo ciclo di irraggiamento; verde scuro, dopo il quarto ciclo di irraggiamento; ciano, dopo il quinto ciclo di irraggiamento.</i>	38
4.3	<i>Spettro IR del recuperato. Lo spettro rosso è relativo al recuperato in cella chiusa, il nero è stato acquisito in vuoto con la DAC aperta.</i>	39
4.4	<i>Selezione degli spettri Raman più rappresentativi raccolti nella regione dei fononi in diversi punti del campione. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro registrato dopo il terzo irraggiamento; in rosso lo spettro registrato dopo il terzo irraggiamento; in ciano lo spettro registrato dopo il quarto irraggiamento.</i>	41
4.5	<i>Spettro Raman del prodotto nella regione dei fononi. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro del prodotto dopo il terzo irraggiamento; in rosso dopo il quarto irraggiamento; in ciano dopo il quinto irraggiamento; in rosa il recuperato.</i>	43
4.6	<i>Spettro Raman del prodotto nella regione degli stretching P-H. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro del prodotto dopo il terzo irraggiamento; in rosso dopo il quarto irraggiamento; in ciano dopo il quinto irraggiamento; in rosa il recuperato.</i>	44

ELENCO DELLE FIGURE

4.7	<i>Spettro Raman registrato sulle bolle e nelle regioni trasparenti. Dal basso verso l'alto: in nero il campione dopo il terzo irraggiamento; in rosso dopo il quarto irraggiamento; in ciano dopo il quinto irraggiamento.</i>	46
4.8	<i>Foto del campione nel corso degli irraggiamenti</i>	48
4.9	<i>Spettro IR del campione di fosforo nero. Dal basso verso l'alto: in nero il campione prima degli irraggiamenti; in rosso dopo il primo; in verde dopo il secondo; in rosa dopo il terzo; in blu scuro dopo il quarto; in blu chiaro dopo il quinto; in verde scuro dopo il sesto; in viola dopo il settimo.</i>	49
4.10	<i>Particolare dello spettro 4.9.</i>	50
4.11	<i>Spettro IR del recuperato fuori dalla DAC: in nero lo spettro registrato al rilascio della pressione, in ciano dopo 14 ore in vuoto.</i>	51
4.12	<i>Spettro IR del recuperato in DAC. In nero lo spettro acquisito a fine esperimento, in rosso lo spettro registrato due mesi più tardi sul campione conservato in vuoto.</i>	52
4.13	<i>Sequenza cronologica degli spettri Raman acquisiti in una zona, presumibilmente di prodotto liquido, che ha mutato aspetto nel corso dell'esperimento. A sinistra è riportata la finestra dei fononi, a destra della fosfina. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro prima degli irraggiamenti; in rosa dopo il primo; in verde dopo il secondo; in arancio dopo il terzo; in blu dopo il quarto; in rosso dopo il quinto.</i>	54
4.14	<i>Spettro Raman in una zona scura del campione, costituita quasi esclusivamente da fosforo nero: a sinistra la finestra dei fononi, a destra dei legami P-H e della fosfina. Dal basso verso l'alto: in nero lo spettro prima degli irraggiamenti; in ciano dopo il primo; in rosso dopo il secondo; in verde dopo il terzo; in arancio dopo il quarto.</i>	55

ELENCO DELLE FIGURE

4.15	<i>Spettro Raman del recuperato: a sinistra la finestra dei fononi, a destra dei legami P-H e della fosfina.</i>	56
5.1	<i>Spettri IR del recuperato dopo il rilascio della pressione. Lo spettro di colore nero si riferisce al campione di fosforo nero e quello rosso al campione di fosforo rosso. Con l'asterisco sono indicate le bande dell'ammoniaca residua.</i>	59
5.2	<i>Pattern di diffrazione X integrati.</i>	62

Ringraziamenti

Ringrazio tutto il gruppo di ricerca di Chimica e Fisica delle Alte Pressioni del LENS, in particolare il professor Bini e il Dott. Ceppatelli, per la pazienza nelle correzioni e i preziosi insegnamenti.

Un ringraziamento speciale, poi, ovviamente a Demetrio.

