

## Oligomerizzazione dell'ossigeno indotta dalla pressione nei canali lineari di una zeolite sintetica

Candidato: Stefano Bagnai [stefano.bagnai@stud.unifi.it](mailto:stefano.bagnai@stud.unifi.it)  
Relatore: Prof. Roberto Bini [roberto.bini@unifi.it](mailto:roberto.bini@unifi.it)  
Correlatore: Dott. Mario Santoro [santoro@lens.unifi.it](mailto:santoro@lens.unifi.it)

In questo lavoro di tesi ci siamo occupati della caratterizzazione di una molecola semplice, l'ossigeno, confinato all'interno dei canali monodirezionali di una zeolite sintetica, delle dimensioni di pochi angstrom, in condizioni di elevata pressione. La pressione è lo strumento più efficace per forzare atomi, ioni o molecole ad interagire fortemente tra di loro, fino a rendere comparabili le forze inter- e intra-molecolari, rendendo possibili fenomeni nuovi e spesso intriganti. L'ossigeno ha sempre destato grande interesse dato che, malgrado la sua semplicità, esibisce ad alta pressione una varietà di modificazioni strutturali e di ordinamento magnetico essenzialmente riconducibili all'interazione di molecole prime vicine. Il confinamento all'interno di canali di piccole dimensioni, in condizioni analoghe di pressione e temperatura, rappresenta perciò uno strumento potente per semplificare il campo di forze a cui sottostà la molecola e verificare se il processo di aggregazione molecolare risulta essere ancora attivo in questa dimensionalità ridotta. Attraverso uno studio mediante tecniche spettroscopiche, quali Raman e IR, si è cercato di capire, come e se, i fenomeni di aggregazione che caratterizzano l'ossigeno ad alta pressione, con la formazione, ad esempio, al di sopra di 10 GPa della molecola di  $O_8$ , si attivino una volta che le molecole sono confinate lungo una singola dimensione. Dagli spettri Raman raccolti in un intervallo di pressioni compreso tra 0 e 20 GPa a temperatura ambiente, risulta la presenza di due diverse tipologie di molecole all'interno dei canali della zeolite sintetica. Una, riconducibile a molecole singole, e responsabile di una banda Raman che segue l'andamento delle frequenze osservate nella fase  $\delta$  dell'ossigeno massivo, ed un'altra attribuibile all'aggregazione di due molecole di  $O_2$ . Queste specie sono infatti responsabili di una seconda banda Raman, con frequenze ed andamento simili alla banda associata alle unità  $O_8$  presenti nella fase massiva  $\epsilon$ , e di un assorbimento IR il quale implica necessariamente la formazione di un sistema più complesso della molecola biatomica. In base al rapporto tra le intensità delle due bande Raman possiamo affermare che i canali siano principalmente riempiti dagli aggregati molecolari. La presenza di un minimo nello spostamento in pressione della vibrazione IR per l'ossigeno confinato, a pressioni inferiori rispetto all'ossigeno massivo, indica che il processo di trasferimento di carica nell'aggregato formatosi all'interno dei canali raggiunge la massima stabilità in condizioni meno spinte rispetto a quanto avviene nel cristallo, avvalorando indirettamente l'ipotesi della formazione di aggregati costituiti da due molecole di ossigeno. I risultati ottenuti sono essenziali per definire il meccanismo di interazione che caratterizza l'ossigeno in condizioni di alta pressione. L'osservazione che, anche in una singola dimensione, si osservano tutte le peculiarità riscontrate ad alta pressione in fase massiva, rivela che, l'interazione tra coppie di molecole prime vicine è alla base dell'ordinamento magnetico prima, e della successiva aggregazione, a pressioni maggiori, in unità di maggiore complessità, fino alla transizione isolante-metallo.