



Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica Curriculum Scienze Chimiche

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

Pressure induced oligomerization of oxygen in the unidimensional channels of a synthetic zeolite

Relatore Roberto Bini

Correlatore Mario Santoro

Candidato Stefano Bagnai

Anno Accademico 2015/2016

Indice

| 1 | Intr | oduzione | 4 |
|----------|-----------------------|---|-----------|
| 2 | Tec | niche sperimentali | 9 |
| | 2.1 | Cella ad incudine di diamante | 9 |
| | | 2.1.1 Tecniche di caricamento dell'ossigeno nella DAC | 12 |
| | 2.2 | Misura della pressione | 14 |
| | 2.3 | Lo spettrometro Raman | 17 |
| | | 2.3.1 Automazione del supporto per il campione | 19 |
| | 2.4 | Diffrattometro a raggi X | 19 |
| 3 | Pro | prietà strutturali e magnetiche dell'Ossigeno e delle Zeoliti | |
| | sint | etiche | 25 |
| | 3.1 | Ossigeno | 25 |
| | 3.2 | Zeoliti sintetiche | 30 |
| 4 | Ris | ultati sperimentali | 33 |
| | 4.1 | Misure Raman sull'ossigeno | 34 |
| | 4.2 | Misure IR sull'ossigeno | 40 |
| | 4.3 | Misure Raman sull'azoto | 45 |
| | 4.4 | Diffrazione a raggi X | 48 |

| 5 | Discussione | 51 |
|----------|-------------------|----|
| 6 | Conclusioni | 55 |
| Bi | bliografia | 56 |
| El | enco delle figure | 60 |

Capitolo 1

Introduzione

La pressione è un parametro termodinamico di grande importanza e la sua variazione ricopre un ruolo fondamentale nel controllo dell'equilibrio e della cinetica nelle reazioni chimiche. La realizzazione in laboratorio di pressioni molto elevate è il prerequisito per la comprensione del comportamento della materia in condizioni estreme, che sono quelle che caratterizzano ambienti quali l'interno della Terra, così come di molti altri pianeti e esopianeti. 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. Si ha accesso così ad uno stato della materia del tutto nuovo ed intrigante. Tuttavia, nonostante l'interesse che circonda questo argomento, non sono stati effettuati molti studi sulla reattività chimica indotta da pressioni dell'ordine e superiori a 1 GPa (circa 10 kbar), a causa delle difficoltà sperimentali nella realizzazione di tali condizioni.

Da un punto di vista microscopico, l'aumento di pressione provoca, nei sistemi molecolari, una diminuzione delle distanze inter-molecolari responsabili dello stato di aggregazione della materia, e di conseguenza ne forza un riarrangiamento della struttura elettronica. Si ha così un aumento della densità elettronica e una maggiore sovrapposizione tra gli orbitali molecolari. Il sistema si trova quindi in uno stato instabile ad alta energia, e tende ad evolvere verso uno stato più stabile mediante una serie di fenomeni, sia strutturali che chimici. In questo modo si genera una riduzione del gap energetico presente tra gli orbitali HOMO-LUMO, che in certe condizioni perfino si annulla, permettendo così l'accesso ad una serie di stati di aggregazione, anche nei sistemi più semplici, non prevedibili in condizioni ambiente. I sistemi in cui sono presenti insaturazioni sono molto suscettibili all'aumento di pressione: infatti, a causa della maggior estensione degli orbitali π , l'instabilità del sistema è tale da provocare un riarrangiamento verso un sistema costituito da legami semplici, come per esempio avviene nell' N_2 [1]. Un altro esempio significativo di reazione reversibile, favorita dall'aumento della pressione, è rappresentato dall' O_2 , il quale passa attraverso più fasi cristalline fino ad arrivare alla metallizzazione con l'aumento della pressione [2]. Ci sono anche una serie di reazioni irreversibili rese possibili dall'aumento della pressione: nel caso di molecole semplici, come CO [3], acetilene o etilene, l'aumento di pressione porta alla polimerizzazione [4]. Lo sviluppo della pressione come agente principale per favorire determinate reazioni potrebbe avere un ruolo da protagonista nella Green Chemistry: infatti, in queste condizioni, non sono necessari iniziatori di alcun tipo, come ad esempio catalizzatori o solventi vari, il cui smaltimento rappresenta un problema di primaria importanza in molte industrie chimiche. La variazione della pressione, come parametro di reazione, non è stata studiata solamente con sistemi semplici, ma è stata anche applicata nello studio delle biomolecole [5, 6]. Variando la pressione si esercita un controllo fine sulla struttura e sulle interazioni tra le biomolecole, controllo molto maggiore se confrontato con la variazione di altri parametri sperimentali, come ad esempio pH o temperatura.

In combinazione con la generazione di alte pressioni statiche, possono anche essere utilizzate le variazioni di altri parametri per indurre determinate reazioni. Temperatura e irraggiamento selettivo sono usate ad esempio per questo scopo. La temperatura serve principalmente ad aumentare l'ampiezza dei moti collettivi del reticolo favorendo l'interazione (abbassamento dell'energia d'attivazione) tra molecole vicine [7]. La radiazione elettromagnetica invece, tramite l'assorbimento selettivo anche a due fotoni, permette di avere specie eccitate che sono, specialmente nel caso di molecole insature, estremamente reattive e capaci perciò di attivare la trasformazione chimica. Ad esempio nel caso dell'etilene la polimerizzazione viene indotta tramite irraggiamento nel vicino UV [8].

Recentemente l'alta pressione è stata utilizzata per riempire i canali, dal diametro di pochi decimi di nanometro, di zeoliti sintetiche con molecole semplici, per poi indurre, con i metodi descritti sopra, trasformazioni chimiche. In questo modo si sono aggiunti dei vincoli strutturali legati alla geometria di confinamento delle molecole nei canali. Si sono realizzate delle microcamere di reazione, nelle quali è stato possibile far avvenire reazioni di polimerizzazione guidate dal vincolo strutturale esercitato dalla geometria dei canali, come per il CO [3], l'acetilene [4] o l'etilene [8].

In questo lavoro di tesi ci siamo occupati della caratterizzazione di una molecola semplice, l'ossigeno biatomico, confinato all'interno dei canali monodirezionali di una zeolite sintetica, delle dimensioni di pochi angstrom, in condizioni di elevata pressione. 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 forzate in un ambiente confinato. Sono state effettuate anche misure di diffrazione di raggi X per determinare le possibili modificazioni strutturali avvertite dalla zeolite sintetica, in seguito al confinamento delle molecole di O_2 all'interno dei canali monodirezionali presenti [9]. Sappiamo infatti che senza l'inserimento di molecole al suo interno la struttura cristallina delle zeoliti collassa poco sopra 10 GPa, perciò il rilevare il mantenimento della struttura cristallina è di per sé una prova indiretta dell'avvenuto riempimento.

L'ossigeno presenta un diagramma di fase molto articolato: in seguito alla compressione passa attraverso varie fasi cristalline, in particolar modo, sopra 10 GPa, si ha la presenza di una fase ϵ rossa, dove, oltre alla variazione delle proprietà elettroniche, si ha anche un riarrangiamento strutturale dovuto all'associazione di 4 molecole di O₂ per formare un cluster (O₂)₄. La particolarità dell'ossigeno consiste anche nel fatto che, dopo essere rimasto nella fase ϵ fino a circa 100 GPa, passa sotto forma metallica in una nuova fase ζ .

Lo scopo di questo lavoro di Tesi è duplice e consiste nello studio del suo comportamento, alle pressioni caratteristiche della fase ϵ , quando viene confinato all'interno dei canali di una zeolite, e nel verificare l'idea che un confinamento spinto, applicato ad un sistema costituito da molecole diatomiche omonucleari, possa provocare la transizione verso un sistema parzialmente amorfo, il quale, una volta stabilizzato, costituirà un eccellente prototipo per lo studio di un nuovo stato della materia, di notevole interesse per la chimica-fisica. Si ipotizza un comportamento del genere a causa dei limiti fisici che vengono imposti alle molecole per strutturarsi e costituire unità O₈, osservate per l'ossigeno puro. Ci chiediamo quindi se, in alternativa a queste unità O₈, si avrà la formazione di clusters costituiti da un numero inferiore di molecole. Inoltre, il confinamento di queste molecole all'interno dei canali della silicalite, i cui diametri sono dell'ordine di pochi angstrom, impedisce la cristallizzazione e si ipotizza quindi che l'ossigeno vada ad arrangiarsi in un stato confinato semiamorfo. I risultati ottenuti sono stati confrontati anche con i dati ottenuti da misure, effettuate in un altro esperimento, su un campione di N_2 , data la sua forte somiglianza con l'ossigeno.

La presente Tesi è strutturata come segue: a questa introduzione segue un secondo capitolo dove si fornisce una panoramica delle tecniche utilizzate per il caricamento del campione e dei metodi spettroscopici utilizzati per la nostra analisi sperimentale. Nel terzo capitolo vengono trattate le caratteristiche strutturali e magnetiche dell'ossigeno in tutte le sue fasi, e delle zeoliti sintetiche. Nel quarto capitolo sono riportati i risultati sperimentali, che vengono poi discussi nel quinto. Infine, un ultimo capitolo dove sono tracciate le conclusioni di questo lavoro e viene fornita una panoramica sui possibili sviluppi futuri.

Capitolo 2

Tecniche sperimentali

2.1 Cella ad incudine di diamante

La cella ad incudine di diamante, o DAC, è uno strumento mediante il quale si riesce a realizzare una pressione dell'ordine dei 100-200 GPa su campioni di dimensioni ridotte (decine di μ m). Inoltre la cella può essere raffreddata fino a poche decine di K, oppure, attraverso tecniche di riscaldamento resistivo o laser heating, si possono raggiungere temperature elevate permettendo così lo studio delle proprietà chimico-fisiche di sostanze in condizioni variabili di T e P, aggiustabili in modo indipendente. Il diamante è l'incudine utilizzata più comunemente grazie alle sue caratteristiche di durezza, resistenza meccanica e trasparenza ottica in un ampio intervallo spettrale (dal lontano IR fino all' UV). Inoltre si presta ottimamente a studi in funzione di temperatura e di suscettività magnetica in virtù della sua buona conducibilità termica. Tuttavia, in dipendenza dal tipo di esperimento, è possibile l'utilizzo di altre incudini costituite, per esempio, da acciaio, carburi di boro o tungsteno, zaffiri o zirconi cubici.

Il dispositivo è costituito da due diamanti tra i quali si andrà ad inserire



Figura 2.1: La Cella ad Incudini di Diamante.

un supporto metallico, detto gasket, che contiene il campione, mostrato in figura 2.2. Esistono molti tipi di diamanti: in ciascuno varia la geometria ed il taglio della punta, caratteristiche che dipendono dal tipo di esperimento e dalle condizioni operative richieste. Nella nostra cella è stato montato un diamante di tipo Ia, il quale presenta una bassa fluorescenza nel Raman ed un diametro della faccia minore di 200 μ m.

Il gasket è costituito da una lastra metallica, generalmente renio o acciaio, che, oltre a fare da supporto per il campione, permette anche il sostegno delle punte dei diamanti che, altrimenti, già a basse pressioni si frantumerebbero. Nel nostro caso è stato utilizzato un gasket in acciaio con uno spessore iniziale di 60 μ m. Prima di poter essere funzionale per l'esperimento, il gasket subisce un trattamento preliminare detto di *indenting*: viene pressato tra i due diamanti per ottenere una regione con lo spessore desiderato e, successivamente, viene prodotto il foro, attraverso *elettroerosione*, dove verrà alloggiato il campione.



Figura 2.2: Una sezione della Cella ad Incudini di Diamante, dove si mostrano le dimensioni ed il supporto per il gasket.

Noi abbiamo utilizzato una cella ad incudine di diamante a membrana (mDAC): i diamanti vengono spinti uno contro l'altro utilizzando la forza generata dall'espansione di una membrana in acciaio che si dilata per effetto del suo gonfiaggio con He gassoso. In base alle dimensioni della faccia in contatto con la membrana e di quella in contatto diretto con il campione varia la pressione massima generabile: la ridotta dimensione della punta del diamante, che andrà a premere sul campione rispetto alla faccia superiore su cui viene applicata la pressione dalla membrana, fa sí che, già applicando una pressione dell'ordine delle decine di bar sulla membrana, si riescano ad ottenere pressioni sul campione dell'ordine dei GPa. Mediante una valvola si varia la quantità di gas nella membrana: la regolazione del gas in ingresso permette un controllo preciso e remoto della pressione esercitata sul campione, è quindi possibile effettuare misure successive senza dover smontare la cella dall'apparato strumentale.

La pressione generata dalla membrana viene mostrata su un display digitale, ma la pressione totale esercitata dalle punte del diamante viene stimata indirettamente, misurando la fluorescenza di un frammento di rubino posto al centro del campione (approfondita nel paragrafo 2.2). Invece, per misure ad alta temperatura, attorno alla cella viene adattata una resistenza elettrica a fascia, collegata ad un alimentatore, così variando l'intensità di corrente varia la temperatura all'interno della cella. Attraverso una termocoppia viene misurata la temperatura all'interno del campione.

2.1.1 Tecniche di caricamento dell'ossigeno nella DAC

I metodi di caricamento di campioni in celle ad incudine di diamante si diversificano in base alle fase in cui essi si trovano. Per campioni liquidi o solidi il caricamento prevede semplicemente la deposizione del composto nella camera di alloggio per il campione (foro) praticata sul gasket; successivamente la cella viene chiusa e si applica pressione. Il caricamento di campioni in fase gassosa risulta più complesso e, in base alla temperatura di ebollizione del campione, si utilizzano due tecniche distinte: *cryo-loading* e *gas-loading*. Per campioni la cui T_{eb} è superiore a quella dell'N₂ liquido (77 K), si usa la tecnica del *cryo-loading*.

In figura 2.3 si vede l'apparato utilizzato per il caricamento. La cella con i diamanti leggermente distanziati (circa 100 μ m) viene alloggiata all'interno del contenitore in acciaio inox e collegata direttamente con il sistema di pressione esterna. Il contenitore viene quindi sigillato, vengono fatti dei lavaggi con N₂ e viene fatto il vuoto all'interno; successivamente viene immersa in un bagno criogenico a base di azoto liquido. L'agente criogenico più utilizzato è appunto l'azoto, tuttavia si possono utilizzare anche altre sostanze per la realizzazione del bagno criogenico a seconda della temperatura di ebollizione del campione da analizzare. A questo punto si fa fluire il gas (nel nostro caso N_2



Figura 2.3: Apparato per il caricamento del campione.

o O_2) all'interno della cella, mantenendo un flusso costante (1-2 bar): quando la cella è sufficientemente raffreddata, fino alla temperatura di ebollizione del gas, il campione inizia la transizione di fase e così condensa all'interno del contenitore. Quando il livello del liquido, controllabile dalla finestra al centro della faccia superiore, ricopre completamente la DAC, si applica pressione in membrana e la camera campione viene sigillata con il gas liquefatto all'interno. È importante che la T di congelamento del campione sia inferiore alla T dell'azoto liquido onde evitare la formazione di composto solido che potrebbe intasare l'apparato per il caricamento.

Per campioni in cui la temperatura di ebollizione è inferiore a quella dell'azoto liquido (77 K), si utilizza il *gas-loading*: questa tecnica viene applicata a temperatura ambiente e consiste nel caricamento del campione a pressione molto alta (1000-3000 bar).

Per gas che presentano una elevata pericolosità, se presi in grandi quantità, come ad esempio l'acetilene o l'ammoniaca, si utilizza una tecnica alternativa, detta di *spray-loading*: in questa tecnica piccoli volumi di gas vengono fatti condensare sulla cella, appositamente raffreddata, e, una volta raggiunta la quantità desiderata, la cella viene chiusa e mandata in pressione.

Per la preparazione del nostro campione, si depongono prima i cristalli della zeolite sintetica, per la precisione ZSM-22 (descritta nel capitolo 3.2), nell'alloggio per il campione praticato sul gasket e, successivamente, si procede con il caricamento dell'ossigeno attraverso *cryo-loading*; l'ossigeno infatti ha una T_{eb} superiore ai 77 K, e in particolare pari a 90.18 K. Lo stesso metodo di caricamento è stato utilizzato anche per preparare i campioni di azoto.

2.2 Misura della pressione

La pressione esercitata dalle due incudini di diamante sul campione non puó essere ricavata direttamente dalla pressione in membrana, perchè la pressione effettiva è influenzata da molti fattori: la geometria e dimensione dei diamanti, caratteristiche strutturali dei campioni ed eventuali forze di attrito. Per questo vengono utilizzati metodi di misura indiretti, basati sulla risposta di un materiale noto in funzione della P. Il metodo più utilizzato consiste nella misura della fluorescenza del rubino [10]. Il rubino è una forma particolare del corindone, un ossido di alluminio Al_2O_3 termodinamicamente stabile in condizioni ambiente, in cui sono presenti tracce di ioni Cr^{3+} . Il rubino possiede una geometria reticolare esagonale in cui i 2/3 degli ioni Al^{3+} occupano le cavità ottaedriche ed, inoltre, alcune di queste cavità occupate presentano impurezze

di ioni Cr^{3+} . In assenza di distorsioni reticolari la geometria delle cavità è descritta dal gruppo O_h. La teoria del campo cristallino per ioni con configurazione d³ prevede una serie di livelli energetici possibili: lo stato fondamentale ${}^{4}\mathrm{A}_{2\mathrm{g}}(t_{2g}^{3}) \text{ e gli stati eccitati } {}^{2}\mathrm{E}(t_{2g}^{3}), \, {}^{2}\mathrm{T}_{1}(t_{2g}^{3}), \, {}^{4}\mathrm{T}_{2}(\mathrm{t}_{2\mathrm{g}} \, {}^{2}\mathrm{e}_{\mathrm{g}}), \, {}^{2}\mathrm{T}_{2}(t_{2g}^{3}) \text{ e } \, {}^{4}\mathrm{T}_{1}(t_{2g}^{3}).$ La debole repulsione che si genera tra gli ioni Al^{3+} e gli ioni Cr^{3+} provoca una leggera distorsione trigonale che porta ad una riduzione della simmetria delle cavità ottaedriche da O_h a C_3 . Questo effetto, combinato anche con altri effetti, correlati all'interazione spin orbita, provoca un ulteriore splitting dei livelli energetici; in particolar modo genera lo splitting del livello energetico ²E. I due nuovi livelli energetici che si sono formati sono collegati alle due righe di emissione R1 e R2 associate alla transizione elettronica ${}^{2}E(t_{2q}^{3}) \rightarrow {}^{4}A_{2g}(t_{2q}^{3})$ aventi lunghezza d'onda rispettivamente 694.25 nm e 692.74 nm a 300 K e a pressione ambiente. Queste righe di emissione (vedi figura 2.4) subiscono uno shift della frequenza dovuto, indipendentemente dal drogaggio di ioni Cr^{3+} (un aumento % aumenta di poco la frequenza delle righe), alla variazione della pressione e alla variazione della temperatura.

Pressione e lunghezza d'onda sono legate, se prese in considerazione condizioni quasi idrostatiche, dall'equazione empirica di Mao e Bell:

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

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. Poiché anche la T influenza la lambda di emissione, nella variazione totale $\Delta\lambda$ va tenuto conto anche di un fattore $\Delta\lambda_{\rm T}$:

$$\Delta \lambda = (\lambda - \lambda_0) - \Delta \lambda_T \tag{2.2}$$



Figura 2.4: Spettro di fluorescenza del rubino in condizioni quasi idrostatiche misurato in laboratorio.

questo fattore si può scrivere sotto forma di espanzione polinomiale al terzo ordine

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

I valori dei coefficienti C_x sono tabulati, e vengono scelti in base alla temperatura della misura. L'emissione di fluorescenza viene ottenuta attraverso l'eccitazione del rubino con un laser, nel nostro caso a ioni Kr⁺ (647.1 nm), e rilevata attraverso un sistema CCD precedentemente calibrato con una lampada al Neon. Le potenze utilizzate sono generalmente basse (<1mW) per evitare il verificarsi di reazioni fotochimiche nel campione. La relazione che intercorre tra pressione e lunghezza d'onda (2.1) permette il calcolo della pressione a meno di un errore del 5% per pressioni fino a 50 GPa, ed un errore compreso tra il 10 e 20 %, per pressioni fino a 250 GPa. Altri metodi per la misura indiretta della pressione prevedono l'uso di cristalli di samario, il quale presenta il vantaggio di avere una minore dipendenza dalla T rispetto al rubino e, quindi risulta più indicato per misure ad elevate T. Oppure, per pressioni superiori ai 10 GPa, si può sfruttare la banda Raman del diamante.

2.3 Lo spettrometro Raman

Lo spettrometro Raman da noi utilizzato in laboratorio è mostrato in figura 2.5. Si utilizza come sorgente un laser a ioni Kr⁺, con lunghezza d'onda selezionabile tra 350 e 752 nm; nel nostro caso è stata usata la riga a 647.1 nm. Inizialmente il fascio laser passa attraverso un espansore di fascio ed un filtro olografico per ottenere una radiazione più pulita; poi attraverso una serie di specchi viene inviata al beam splitter. Dal beam splitter passa poi attraverso un obiettivo da microscopio (Mitutovo 20x) che serve per focalizzarlo sul campione, in un diametro di circa 3-4 μ m. L'utilizzo della DAC comporta una importante limitazione, infatti la distanza di lavoro dell'obiettivo deve essere compresa tra i 15 e 30 mm [11]. Gli spettri sono stati acquisiti con una configurazione di back scattering normale, dove la radiazione scatterata viene raccolta lungo la stessa direzione di incidenza. Una doppia serie di filtri, prima un filtro spaziale ed in seguito dei filtri Notch, è attraversata dalla radiazione prima di arrivare al monocromatore. Il filtro spaziale è costituito da due lenti che permettono la magnificazione del segnale di un ordine 10, ed un pin hole, inserito tra esse, con il fine di selezionare quella parte di immagine illuminata dallo spot del laser, andando in questo modo a ridurre sensibilmente il segnale di background del diamante. I filtri notch eliminano la componente Raylegh quasi elastica, ma contemporaneamente eliminano anche i segnali Raman a



Figura 2.5: Setup schematico dello spettrometro Raman presente ai laboratori del LENS.

bassa frequenza. Per avere accesso a questa regione spettrale si può far uso di un monocromatore a *triplo stadio*, che tuttavia determina una attenuazione consistente della magnitudo del segnale; per questo è preferibile utilizzare un monocromatore a *singolo stadio*. Il monocromatore impiegato è un Acton SpectraPro 2500i, costituito da tre blocchi e può funzionare in configurazione di *singolo* o *triplo stadio*. Al suo interno si possono selezionare tre diversi reticoli: 300, 900 e 1800 righe/mm. Infine la radiazione arriva al *rivelatore*, un sensore CCD (Princeton Instrument Spec-10:100 BR). La risoluzione spettrale dello strumento arriva fino a 0.6 cm⁻¹, con una risoluzione spaziale di 3-4 μ m e una profondità di campo di 15 μ m.

2.3.1 Automazione del supporto per il campione

Lo spettrometro Raman è provvisto di una opportuna automazione della zona campione (mostrata in figura 2.6), tale da permettere un controllo remoto e preciso sui movimenti e quindi anche sui punti di indagine del campione. Tramite il software *Raman Control*, scritto in ambiente *Lab View*, si ha il controllo su due traslatori micrometrici collegati a motori *Pollux*, mostrati in figura 2.7, i quali permettono traslazioni dell'ordine dei micrometri lungo gli assi $x \, e \, y$. Il fuoco viene regolato manualmente mediante viti micrometriche, che permettono spostamenti sempre nell'ordine dei micron. La visione del campione è resa possibile grazie ad una microcamera diretta sul campione, il quale viene illuminato da una lampada posta dietro alla DAC.

L'automazione della cella permette così di effettuare mappature del campione, potendo inserire direttamente le coordinate dei punti in cui effettuare le scansioni sul software di lavoro, il quale eseguirà le acquisizioni in successione. Oppure è possibile generare una matrice, centrata in un preciso punto, ed assegnare una spaziatura da mantenere costante tra i vari punti. In base alla densità dei punti scansionati è possibile quindi ricavare un imaging del campione.

2.4 Diffrattometro a raggi X

Nel corso del nostro esperimento sono stati raccolti alcuni pattern di diffrazione, con il diffrattometro a raggi X presso il Laboratorio Alta Pressione del LENS, per verificare il mantenimento della struttura cristallina da parte della silicalite in funzione dell'aumento della pressione e quindi, indirettamente, il suo effettivo riempimento con O_2 , come verrà discusso nel capitolo successi-



Figura 2.6: Visione del campione in fase di misura.

vo. Lo strumento, mostrato in figura 2.8, è stato appositamente realizzato per permettere analisi di campioni in DAC.

Il fascio di raggi X è generato da una sorgente al Molibdeno (Xenox-GeniX Mo Small Spot), mostrata in figura 2.9, con una caratteristica lunghezza d'onda pari a 0.719313 Å. La sorgente è costituita da un *tubo radiogenico*, da un'*ottica di focalizzazione* e da un *pin hole*.

L'ottica di focalizzazione X serve per focalizzare il fascio sul campione in uno spot di circa 160 μ m con una divergenza di 0.2° attraverso uno specchio ellittico multistrato. Una porzione del fascio magnificato viene selezionata dal pin hole, la cui apertura può essere selezionata (50, 100 e 200 μ m di diametro) in base al rapporto intensità/risoluzione voluto per la risoluzione dei picchi di Bragg. La posizione del pin hole viene modificata attraverso un controllo remoto con un sistema motorizzato con accuratezza micrometrica, in modo da rendere il più preciso possibile l'allineamento con il fascio. Tutti i processi di allineamento sono controllati da un software apposito, scritto in ambiente MatLab. La parte più delicata ed importante dello strumento è costituita



Figura 2.7: Dettaglio del sistema di automazione del campione.

dall'X-Ray pin diode detector system: questo è un rivelatore di fotoni X utilizzato, prima, per centrare il pin hole sul fascio, poi, per centrare la radiazione uscente sul campione in DAC. È costituito da un pin diode, rivestito da un film di Indio e Germanio, che permette di selezionare la radiazione X che deve arrivare al rivelatore, al di sopra di un certo valore: così facendo si elimina l'eventuale radiazione di fondo dovuta, per esempio, alla radiazione visibile. Sul pin diode viene applicata una corrente continua e così, quando i fotoni riescono a penetrare il film metallico che lo ricopre, si ha una variazione della resistenza del conduttore e attraverso un voltmetro si registra la caduta di tensione. Muovendo con un sistema automatizzato la posizione del campione



Figura 2.8: Struttura interna del diffrattometro X presente nel Laboratorio Alta Pressione del LENS.



Figura 2.9: Dettaglio della sorgente di raggi X Xenox-GeniX Mo Small Spot utilizzata nel nostro laboratorio.

lungo gli assi x, y e z (mostrato nel dettaglio nell'immagine 2.10), si procede con l'allineamento. Una volta che il campione è stato allineato, si toglie il pin

diode dal cammino del fascio e si raccoglie la radiazione X scatterata, che viene elaborata attraverso un sistema di imaging.

Il detector (sistema di imaging) è costituito da un elemento fotosensibile e



Figura 2.10: Ingrandimento focalizzato sul sistema di motorizzazione della cella in fase di misura.

da un sensore CCD (PI-SCX 4300) raffreddato a -50 °C, attraverso una *cella di Peltier*, per eliminare il rumore termico di fondo. L'elemento fotosensibile è costituito da uno schermo ai fosfori dove ogni pixel è collegato, mediante fibra ottica, ad un relativo pixel della CCD. Il fascio X che va a colpire i pixel dello schermo ai fosfori provoca l'eccitazione dal livello fondamentale ad uno eccitato, che andrà poi a stabilizzarsi ad un livello metastabile. Il successivo rilassamento al livello fondamentale avviene con una emissione radiativa con λ pari a 550 nm, cadendo quindi all'interno dello spettro visibile. Queste emis-

sioni sono proporzionali al numero di fotoni X incidenti, e vengono rivelate dalla CCD. Il rivelatore necessita, ad ogni misura, di una calibrazione preventiva, che può essere effettuata attraverso della polvere di LaB_6 o di CeO_2 (utilizzata nel nostro esperimento). Sono stati impiegati tempi di integrazione pari a 30 minuti per il calibrante e di 120 minuti per la misura sul campione. Si ottengono così i pattern 2D di diffrazione del campione, i quali poi possono essere analizzati ed integrati utilizzando vari software: nel nostro caso sono stati analizzati mediante l'uso del software *Dioptas*.

Capitolo 3

Proprietà strutturali e magnetiche dell'Ossigeno e delle Zeoliti sintetiche

3.1 Ossigeno

L'ossigeno è una molecola di notevole interesse, perchè malgrado la sua semplicità, assume molteplici strutture a seconda delle condizioni di pressione e temperatura che modificano in modo sostanziale le sue proprietà magnetiche. Il suo diagramma di fase è riportato in figura 3.1.

In condizioni ambientali (298,15 K e 1 atm) è presente allo stato gassoso; al di sotto dei 90,18 K si ha la formazione del liquido, ed abbassando la T fino a 50,35 K si porta in fase solida, più precisamente nella fase γ con struttura cristallina cubica Pm3n. Se aumentiamo la pressione nell'ordine dei GPa, in condizioni isoterme e a temperatura ambiente, incontriamo più fasi cristalline. Una fase β caratterizzata da una simmetria molecolare esagonale regolare, riconducibile alla cella cristallina trigonale R3m ed una struttura magnetica



Figura 3.1: Diagramma di fase dell'ossigeno.

bidimensionale.

A pressioni maggiori (circa 9.5-10 Gpa) una fase δ ortorombica a facce centrate (Fmmm) con caratteristiche antiferromagnetiche [12], dove la pressione maggiore provoca una contrazione della struttura e la conseguente formazione di due differenti distanze intermolecolari [13]. A T inferiori e pressioni molto ridotte si trova invece una fase α con una struttura cristallina monoclina (C2/m) che si differenzia dalla δ a causa delle caratteristiche isolanti della prima. Questa fase presenta una struttura magnetica 3D, poiché il momento magnetico associato ad ogni molecola di ossigeno non è diretto esclusivamente lungo l'asse b. Le prime molecole vicine nei piani identificati dai centri di massa possiedono momenti magnetici antiparalleli, ne seguono così le proprietà antiferromagnetiche in questa fase. A pressioni maggiori di 10 GPa, sempre a T ambiente, si incontra la fase ϵ . Questa nuova fase è caratterizzata dalla comparsa di nuove bande Raman e dall'intensificazione della banda vibrazio-

nale in IR, dovuta all'associazione intermolecolare, da una forte variazione di colore verso il rosso scuro ed infine un collasso magnetico, infatti la fase ϵ è diamagnetica. La colorazione indica un cambiamento drastico delle proprietà elettroniche. Tutti i cambiamenti elencati sopra sono da ascrivere alla formazione di una nuova unità molecolare formata dall'associazione di 4 molecole di O_2 in un'unità rombo
edrica organizzata in una struttura cristallina C2/m monoclina. Questa unità O_8 è caratterizzata da una simmetria riconducibile al gruppo puntuale D_{2h} , e presenta nove modi in Raman e 7 in IR; tre modi in IR hanno un assorbimento rilevante (B_{3u} a 1,500 cm⁻¹, B_{2u} a 1,443 cm⁻¹ e B_{1u} a 292 cm⁻¹), mentre in Raman sono osservati 4 modi, tutti di tipo A_g . Sono presenti tre modi ben visibili a 1600 cm⁻¹, 342 cm⁻¹ e 161 cm⁻¹, relativi rispettivamente al vibrone ottico, e, facendo riferimento alle fasi di pressione inferiore, ai libroni ν L2 e ν L1, raffigurati in figura 3.2. Sopra i 33 GPa si riesce ad osservare a frequenze superiori ai $1,430 \text{ cm}^{-1}$ la quarta banda [13], la quale è molto debole a causa del modo di stretching antisimmetrico associato alle quattro molecole di O_2 , e inoltre non viene osservata a pressioni inferiori poichè cade sulla banda di fluorescenza del diamante.

Da una analisi spettroscopica in IR, durante la transizione $\alpha - \delta$, si vede la presenza di due bande (come mostrato in figura 3.3): una banda stretta associata al vibrone a circa 1550 cm⁻¹, la cui presenza rimane anche dopo la transizione $\alpha - \delta$, che costituisce un segnale indiretto ma indicativo dell'antiferromagnetismo dell'ossigeno in queste due fasi; ed una banda larga che si estende da 1600 fino a 1800 cm⁻¹. Questa è una banda di combinazione tra il vibrone e i fononi reticolari, riflettendo quindi le densità degli stati di questi ultimi. Tale banda ha un notevole incremento in intensità con l'aumentare della pressione [14]. Si può notare anche la comparsa e l'intensificazione di una banda calda all'aumentare della T.



Figura 3.2: Modi vibrazionali presenti nel cluster $(O_2)_4$ in fase ϵ . Nella prima riga abbiamo i modi attivi in Raman: il vibrone ottico (OV) e i due libroni $\nu L1 \ e \ \nu L2$. Nella seconda riga sono riportati i tre modi visibili in IR.

La fase δ presenta una struttura spaziale nel piano ab simile a quella della fase α , ma un accoppiamento magnetico diverso, deducibile dagli spettri ottenuti con tecniche di scattering di neutroni [15]. L'ordine magnetico nel piano a-b è simile all'ordine nella fase α , ma nel piano ortogonale l'accoppiamento magnetico tra le molecole di O₂ è opposto: perciò l'orientazione di spin tra queste molecole vicine è ferromagnetica. In ogni caso anche la fase δ è globalmente antiferromagnetica poichè si intensifica l'interazione a lungo raggio tra gli spin nel piano ancora antiparalleli. Questo comportamento è attribuibile alla maggior delocalizzazione degli orbitali molecolari di ogni molecola di O₂ in seguito all'aumento di pressione. L'accoppiamento di spin indotto nella fase δ provoca una distorsione della struttura esagonale regolare presente invece nella fase β . Tutte e tre queste fasi, β , $\alpha \in \delta$, hanno una struttura in cui l'asse delle molecole di ossigeno è perpendicolare al piano cristallino in cui è contenuto il centro di massa; perciò in queste fasi l'ossigeno solido si può considerare come un sistema bidimensionale, e l'energia di interazione potenziale tra le mole-



Figura 3.3: Spettri di assorbimento IR ottenuti per T pari a 30 K, durante una decompressione tra la fase α e la δ [14]. L'inset mostra l'evoluzione della frequenza del picco del vibrone in funzione della pressione.

cole è in buona approssimazione riconducibile alle sole interazioni nel piano. Entrambe le transizioni dalla fase α , sia verso la fase β che verso la δ , sono guidate da fenomeni magnetici. Nella transizione $\delta - \epsilon$ si nota una notevole contrazione in volume (circa 7 %) a causa del doppio slittamento, sia lungo l'asse a che b, delle molecole di ossigeno; infatti la distanza intermolecolare si riduce, da 2.57 Å nella fase δ a 9.6 GPa, fino a 2.25 Å nella fase ϵ a 13.2 GPa [13].

Dalle condizioni di pressione e temperatura in cui avviene questa transizione si nota una caratteristica unica dell'ossigeno solido: nell'intervallo di pressione compreso tra 8 e 11 GPa si evidenzia un ordinamento magnetico con l' aumentare della temperatura. Da una fase ϵ non magnetica si passa ad una fase δ magnetica. Questo particolare comportamento è riconducibile alla trasformazione molecolare: infatti da cluster (O₂)₄, in cui ogni singola molecola di ossigeno è diamagnetica a basse T, si passa a molecole isolate O₂ che possiedono un momento di spin (S=1) ad alte T. Superati i 96 GPa si ha una ulteriore transizione dalla fase ϵ alla ζ , nella quale si ha il passaggio ad una forma metallica, che sopra i 100 GPa assume caratteristiche di superconduttività.

3.2 Zeoliti sintetiche

Le zeoliti costituiscono una classe di composti inorganici solidi, micro porosi costituiti da unità di SiO₄ e AlO₄, utilizzati largamente come substrati catalitici. Le silicaliti, o zeoliti sintetiche, sono ottenute attraverso una tecnica sol-gel, a partire da un gel costituito dai componenti che andranno a costituire la struttura finale della zeolite e un agente organico, detto templante, attorno al quale si struttura il reticolo cristallino. Le cavità interne di questi composti, sia lineari che sinusoidali a seconda del tipo di zeolite, li rendono ideali per lo studio del comportamento di molecole semplici in un ambiente confinato in funzione della pressione. L'inserimento di molecole semplici, come ad esempio CO₂ o Ar, stabilizzano la zeolite, che altrimenti collasserebbe poco sopra 10 GPa. Zeoliti sintetiche non attive sono state utilizzate per reazioni di polimerizzazione di molecole caratterizzate dalla presenza di doppi legami, sfruttando il confinamento all'interno dei canali di ridotte dimensioni delle zeoliti. Ad esempio è stato possibile stabilizzare un polimero lineare costituito da molecole di CO [16]. Senza confinamento infatti questo materiale tende a formare un composto tridimensionale, strutturalmente e dinamicamente disordinato, che reagisce immediatamente, idrolizzandosi, quando esposto all'atmosfera [17]. Con questo materiale si immagazzina molta energia in un sistema lineare di ridotte dimensione, con una capacità di stoccaggio perfino superiore alla dinamite. Oppure, sfruttando una silicalite, sono stati realizzati polimeri di acetilene e di etilene [8], la cui sintesi è stata possibile anche grazie alla protezione dall'atmosfera da parte della silicalite.

Quella utilizzata per il nostro esperimento è la ZSM-22, detta anche TON (nomenclatura IUPAC [18]), una zeolite costituita completamente da unità di silica (SiO₂) che presenta una struttura reticolare riconducibile al gruppo ortorombico Cmc2₁ (con parametri di cella a = 13.859(3) Å, b = 17.420(4) Å e c = 5.038(2) Å), ed è costituita da anelli a 5, 6 e 10 membri [19]. La ZSM-22 presenta esclusivamente canali unidirezionali e monodimensionali lungo l'asse c, a differenza della ZSM-5 che presenta anche canali sinusoidali che incrociano trasversalmente i precedenti.

Nella figura 3.4 si vede una sezione della ZSM-22 nel piano ab; in corrispondenza dell'anello a 10 termini si estendono i canali monodirezionali delle dimensioni di 5.7x4.6 Å. La ZSM-22 viene preparata utilizzando trietilenetetramina come templante [9], seguita da una cristallizzazione a 170 °C ed infine una calcinazione a 550 °C per eliminare il reagente organico.



Figura 3.4: La struttura del ZSM-22 riportata lungo una proiezione sul piano ab; si riporta inoltre la dimensione dei canali monodirezionali.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

Nel corso di questo lavoro sono stati studiati due campioni di ossigeno in TON. I campioni sono stati preparati mediante il metodo di caricamento descritto nella sezione 2.1.1: l'ossigeno, che al momento della chiusura della cella era inizialmente liquido, è passato, successivamente, in seguito all'aumento della pressione esercitata, allo stato solido. Per la misura della pressione è stato utilizzato un cristallo di rubino posto al centro del campione, come spiegato nel capitolo 2.2. Per lo studio del comportamento dell'ossigeno all'interno dei canali monodirezionali della zeolite sintetica ci siamo serviti di tecniche spettroscopiche quali Raman e IR. Sono stati raccolti numerosi spettri a varie pressioni, partendo da una pressione di 0.5 GPa fino ad arrivare alla pressione di 19.9 GPa in Raman. Successivamente sono stati raccolti altri spettri anche in fase di decompressione fino a pressione ambiente. Per quanto riguarda i dati IR, questi sono stati ottenuti da un'analisi effettuata su un altro campione di ossigeno in TON. Gli spettri sono stati acquisiti in modo tale da ottenere una scansione nel range di pressione compreso tra 9.6 e 20.3 GPa. Durante l'esperimento Raman abbiamo inoltre misurato spettri di diffrazione a raggi X, con lo scopo di verificare la cristallinità della zeolite in seguito alla compressione fino a 19.9 GPa.

4.1 Misure Raman sull'ossigeno

Spettri Raman dell'ossigeno all'interno della mDAC sono stati misurati, alla temperatura di 298 K, partendo da una pressione di 0.5 GPa fino ad arrivare alla pressione di 19.9 GPa. La regione spettrale investigata è quella del vibrone ottico attivo in Raman, presente nelle fasi β , δ ed ϵ , nell'intervallo spettrale prossimo ai 1600 cm⁻¹. Gli spettri sono stati acquisiti in tempi di misura variabili, tra i 2 ed i 5 minuti per spettro, a seconda dell'intensità del segnale, per evitare la saturazione dello stesso. Prima di qualsiasi misura viene calibrato il monocromatore sfruttando l'emissione di una lampada al Neon, di cui si conoscono con precisione al millesimo di nanometro le lunghezze d'onda delle righe di emissione. Questa operazione è necessaria prima di ogni acquisizione, sia che si vada ad indagare il segnale dell'ossigeno, della zeolite oppure del rubino per la misura della pressione.

Per il fit degli spettri è stato utilizzato il software Fityk, ed è stato effettuato un fit libero, ovvero non sono state forzate le posizioni di massimo o altri parametri delle curve immesse: da principio, per delineare il profilo dei molteplici segnali presenti negli spettri, dovuti alle diverse posizioni in cui si trovava l'ossigeno, sono state utilizzate delle funzioni Gaussiane ma, a causa della scarsa corrispondenza con i segnali degli spettri, sono state utilizzate delle funzioni *Voigt*, che corrispondono alla convoluzione di un profilo gaussiano ed uno lorentziano.

In figura 4.1 è riportato uno spettro effettuato a 10.0 GPa nella regione del vibrone ottico dell'ossigeno: qui si nota un picco molto intenso a 1585.4 cm⁻¹, banda relativa all'ossigeno massivo, e una spalla molto chiara a frequenze più



Figura 4.1: Spettro Raman dell'ossigeno alla pressione di 10.0 GPa, simboli in nero; in rosso e blu sono riportate le funzioni Voigt utilizzate nel processo di deconvoluzione, rispettivamente per l'ossigeno massivo e confinato.

basse, di circa 2 cm⁻¹. Questa spalla è dovuta alla presenza dell'ossigeno all'interno dei canali della silicalite, che ne provoca un incremento delle interazioni intermolecolari, cadendo così a frequenze più basse.

Nel processo di deconvoluzione dello spettro, riportato sempre in figura 4.1, abbiamo utilizzato due funzioni *Voigt*: una molto intensa a 1585.4 cm⁻¹ ed un altra più debole e larga a 1582.9 cm⁻¹. Le frequenze di queste bande subiscono una notevole variazione con l'aumentare della pressione che determina, sia nell'ossigeno massivo che nel confinato, uno spostamento verso numeri d'onda maggiori. Questa crescita lineare della frequenza si interrompe in seguito alla transizione $\delta - \epsilon$: questa netta variazione è dovuta al riarrangiamento strutturale che occorre durante questa transizione di fase, dove si ha una forte contrazione in volume ed una riduzione delle distanze intermolecolari tra le molecole di O_2 .



Figura 4.2: Spettro Raman dell'ossigeno acquisito a diverse pressioni; in ordine crescente dal basso verso l'alto vediamo uno spettro della fase liquida, in blu; uno spettro in fase β , in viola; due spettri in fase δ , in rosso; e 5 spettri in fase ϵ , in nero.

Nel grafico 4.2 sono riportati vari spettri ottenuti durante il processo di compressione: viene mostrato il primo spettro ottenuto alla pressione di 4.3 GPa, in cui l'ossigeno è ancora liquido, ed in successione gli spettri ottenuti a pressioni via via maggiori, fino ad arrivare ad una pressione pari a 19.9 GPa, in cui l'ossigeno si trova sotto forma solida nella fase ϵ . Si evidenzia la netta diminuzione della frequenza del vibrone ottico in seguito alla transizione di fase $\delta - \epsilon$, che dal grafico corrisponde al passaggio da 10.0 GPa a 12.1 GPa. La transizione provoca una netta variazione per la frequenza del vibrone nella fase massiva (9 cm⁻¹), mentre una minor variazione si osserva per quanto riguarda

la stessa banda nel confinato, come vedremo meglio successivamente.

Alla transizione verso la fase ϵ si osserva la comparsa di una nuova banda a frequenza più elevata, perciò è stato necessario aggiungere una terza funzione nella deconvoluzione dei picchi (come mostrato in figura 4.3). Anche questa banda si sposta verso il blu con l'aumentare della pressione, infatti da 1589.4 cm⁻¹ ad una pressione di 11.7 GPa si arriva fino a 1605.5 cm⁻¹ alla pressione di 19.9 GPa. Nella figura 4.3 si riporta la deconvoluzione dello spettro ottenuto



Figura 4.3: Deconvoluzione del segnale per lo spettro ottenuto alla pressione di 19.6 GPa; le funzioni utilizzate per le tre bande dell'ossigeno sono tutte Voigt; nell'inset si mostra il dettaglio sul Confinato1 e Confinato2. In nero si riporta lo spettro ottenuto in seguito alla sottrazione del fondo, in rosso il segnale dell'ossigeno massivo, e in blu e rosa sono riportate le rispettive bande per i due segnali dell'ossigeno confinato.

alla pressione di 19.6 GPa, per il quale è stato appunto necessario aggiungere

una terza funzione Voigt, centrata a 1604.8 cm⁻¹. Questa banda è estremamente debole ed è mostrata meglio nell'ingrandimento presente nella figura 4.3.

Si riporta infine nella figura 4.4 l'andamento di tutte le frequenze di vibrazione osservate per il vibrone Raman al variare della pressione, durante la fase di compressione. Fino ad una pressione di circa 10 GPa, in cui l'ossigeno attraversa le fasi liquida, $\beta \in \delta$ rispettivamente, si nota un incremento costante della frequenza di vibrazione del vibrone ottico, andamento comune sia per l'ossigeno massivo (quadrati neri) che per l'ossigeno confinato nei canali della silicalite (cerchi rossi). La spaziatura tra i due segnali durante l'attraversamento di tutte queste fasi rimane costante ed è pari a circa 2 cm⁻¹.

In seguito alla transizione nella fase ϵ , che alla temperatura di 298 K avviene intorno ai 10 GPa, si vede bene dal grafico una notevole variazione del profilo delle frequenze. Il segnale del vibrone per l'ossigeno massivo subisce uno shift a frequenze più basse di circa 9 cm⁻¹ e, contemporaneamente, anche il segnale per il confinato riporta una diminuzione anche se minore, pari a circa 2 cm⁻¹. Tutto ciò si verifica a causa del riarrangiamento strutturale che occorre durante questa transizione di fase. Da una analisi più fine dei due risultati, come si può vedere dal dettaglio in figura 4.5, si nota la presenza di un minimo assoluto, per l'ossigeno massivo, per pressioni intorno ai 12-14 GPa, e la presenza di un massimo relativo alla stessa pressione per la banda Raman associata al confinato. Per quanto riguarda l'ossigeno cristallino era già stato osservato un minimo in seguito alla transizione nella fase ϵ [2], e successivamente, superato questo minimo, la frequenza cresce di circa 2.33 cm⁻¹/GPa fino a raggiungere la frequenza di 1753 cm⁻¹ alla pressione di 94.3 GPa.

La frequenza dell'altra banda debole, discussa precedentemente, che compare nella fase ϵ è riportata nel grafico 4.4 (triangoli blu). Anche la frequenza di



Figura 4.4: Andamento della frequenza di vibrazione in funzione della pressione durante la fase di compressione fino a 19.9 GPa; i quadrati neri, i cerchi rossi ed i triangoli blu rappresentano rispettivamente l'ossigeno massivo e le due bande dell'ossigeno confinato che compaiono dopo la transizione nella fase ϵ .

questa banda presenta una dipendenza dalla pressione, aumentando da 1589.8 cm⁻¹ alla pressione di 11.7 GPa, fino ai 1605.5 cm⁻¹ alla pressione di 19.9 GPa. Da notare la continuità con la banda dell'ossigeno nella fase δ , la quale ci lascia presumere che, dopo la transizione di fase, si abbiano tipologie di diverse molecole di ossigeno nei canali della silicalite.

Infine si riporta l'andamento in fase di decompressione in figura 4.5, evidenziando un comportamento completamente reversibile in quanto frequenze e relativo andamento sono gli stessi osservati durante la fase di compressione in figura 4.4.



Figura 4.5: Evoluzione delle frequenze di vibrazione durante la fase di decompressione; i quadrati, cerchi e triangoli si riferiscono alle stesse bande della didascalia della figura 4.4; nell'ingrandimento si mostra il dettaglio del minimo osservato per l'ossigeno massivo e il massimo relativo per il confinato.

4.2 Misure IR sull'ossigeno

In questa sezione si riportano i dati ottenuti dagli spettri IR effettuati su un altro campione di ossigeno confinato nei canali della silicalite ZSM-22, effettuati attraverso lo spettrometro IR in trasformata di Fourier presente nei laboratori del LENS, in funzione della pressione e a T ambiente. Sono stati raccolti spettri partendo da un valore di 9.6 GPa fino ad arrivare ad una pressione massima di 20.3 GPa, e in seguito sono stati raccolti altri spettri in decompressione fino a 10.1 GPa.



Figura 4.6: Spettri IR raccolti sull'ossigeno in funzione della pressione, in ordine crescente dal basso verso l'alto.

Nella figura 4.6 viene mostrata la variazione dello spettro IR riscontrata durante la fase di compressione. E' stata selezionata la regione spettrale compresa tra i 600 e 1600 cm⁻¹, regione in cui cadono le bande IR della silicalite (800-1400 cm⁻¹) e dell'ossigeno (circa 1500 cm⁻¹). Partendo già dal secondo spettro dal basso, a 10.4 GPa, fino ad arrivare all'ultimo, a 20.3 GPa, si nota una sempre maggiore intensificazione del modo di vibrazione dell'ossigeno: infatti questo comportamento è ben noto e dovuto alla transizione di fase $\delta - \epsilon$, che si verifica proprio a 10 GPa.



Figura 4.7: Nell'immagine superiore è riportato l'ingrandimento degli spettri acquisiti a sei pressioni distinte per evidenziare la variazione della frequenza della banda dell'ossigeno confinato; sono riportati in ordine crescente di pressione, dal basso verso l'alto. Nell'immagine sottostante è riportato lo spettro (in nero), ottenuto alla pressione di 10.7 GPa, dopo la sottrazione del fondo, e la relativa funzione Voigt utilizzata per il fit (in rosso).

Nella figura 4.7 viene mostrato un ingrandimento nella regione spettrale compresa tra i 1510 e 1610 cm⁻¹, regione in cui cade la banda che ci interessa studiare, ovvero quella associata all'ossigeno confinato nei canali della zeolite sintetica. Il fatto che ci sia assorbimento IR significa che è presente un aggregato molecolare. L'attività IR nelle fasi $\delta \in \epsilon$ di alta pressione sono infatti dovute all'aumentata dimensionalità dell'unità molecolare considerata: cella magnetica con due molecole di O_2 nella fase δ e unità O_8 nella ϵ . Sulla coda della banda molto più intensa, dovuta all'ossigeno massivo, il quale è presente nel campione in grande quantità, è messo in evidenza il debole picco assegnato all'ossigeno confinato. Per il fit è stato utilizzato nuovamente il software Fityk: per isolare il segnale dovuto esclusivamente al confinato è stata effettuata una sottrazione del fondo utilizzando una funzione Spline, generata in modo autonomo dal software dopo aver impostato alcuni punti guida sullo spettro. Si è provato anche ad effettuare la sottrazione utilizzando una funzione lineare: i risultati riscontrati si sono verificati comparabili, basandoci sulla minima differenza tra gli errori sul fit in entrambi i casi. Abbiamo deciso di utilizzare esclusivamente la funzione Spline per effettuare il fit di tutti gli spettri.

Sempre in figura 4.7 è riportata la banda ottenuta dopo la sottrazione di tutto il segnale di fondo non riconducibile all'ossigeno confinato, e la funzione Voigt che meglio si sovrappone con il risultato ottenuto. Data la debolezza di questa banda, se paragonata con la maggiore intensità dovuta all'ossigeno massivo, il fit non ci ha permesso di ottenere dei risultati oltre un certo livello di precisione, riportando un errore sulla frequenza del picco per la banda ottenuta a 10.7 GPa di ± 0.02 cm⁻¹ e sull'ampiezza della banda di ± 0.09 . Un errore comunque accettabile data la difficoltà del fit.

La medesima procedura di fitting è stata effettuata su tutti gli spettri, sia in fase di compressione che di decompressione, e in figura 4.8 viene mostrata



Figura 4.8: Nell'immagine superiore è riportato l'andamento della frequenza del vibrone ottico in IR nella fase ϵ alla temperatura di 300 K [20]. Sotto la variazione della frequenza di vibrazione per l'ossigeno confinato all'interno dei canali della zeolite, nell'intervallo di pressione compreso tra 10 e 20 GPa; in nero sono riportati i dati relativi alla fase di compressione e in rosso quelli relativi alla decompressione, con il rispettivo errore dovuto al fit.

l'evoluzione delle frequenze di vibrazione dell'ossigeno confinato in funzione della pressione. La variazione delle frequenze, nell'intervallo di pressioni 10-20 GPa, si estende per 6 numeri d'onda (tra i 1558 e 1552 cm^{-1}) e mostra un minimo per pressioni comprese tra i 13 e 14 GPa. La presenza di questo minimo si discosta dal comportamento osservato per l'ossigeno massivo: in seguito alla transizione $\delta - \epsilon$, la frequenza di vibrazione subisce una diminuzione progressiva fino ad un massimo di 40 cm⁻¹ alla pressione di 20 GPa [20, 21], dove raggiunge il valore minimo, e successivamente torna ad aumentare. Questo comportamento è stato interpretato con la completa formazione della molecola O_8 a pressioni ben superiori (20 GPa) rispetto a quelle dove si ha la transizione strutturale (10 GPa). In pratica, dopo l'avvenuta transizione alla fase ϵ , l'aumento della pressione provoca un ulteriore avvicinamento tra le molecole e la conseguente delocalizzazione della densità elettronica su tutta la struttura O_8 , con conseguente diminuzione della costante di forza del legame più forte che riguarda l'originaria molecola O_2 . Questa "costruzione" della molecola O_8 si completa a 20 GPa e un successivo aumento di pressione torna a provocare un aumento della frequenza di vibrazione.

4.3 Misure Raman sull'azoto

In questo paragrafo sono riportati i dati Raman ottenuti su un campione di N_2 in TON. Il confronto di questi dati con quelli dell'ossigeno può infatti aiutare a capire se nell'ossigeno si hanno processi associativi per effetto del confinamento, data l'assenza di quest'ultimi nell'azoto massivo, almeno nelle condizioni di P e T dei nostri esperimenti, e la somiglianza dei meccanismi di interazione intermolecolare. Per quanto riguarda l'azoto in forma massiva sono note dalla letteratura le sue frequenze di vibrazione, che risultano essere due: ν_1

e ν_2 . Queste due bande sono dovute alla presenza di due molecole di azoto che possiedono un diverso disordine orientazionale all'interno della cella cristallina in cui si struttura l'azoto. Questa struttura cubica a corpo centrato è costituita da molecole di N₂ con i centri di massa coincidenti con i vertici del cubo, ma con una orientazione del tutto casuale (molecole definite *sphere-like*); e da altre molecole, due per faccia del cubo, i cui centri di massa giacciono sulla faccia stessa, ma in questo caso possono solamente ruotare perpendicolarmente al piano cristallino (molecole dette *disk-like*). Dato il numero maggiore di queste ultime (in rapporto 6:2), deriva una maggiore intensità della banda associata a questo tipo di molecole.

Sono stati raccolti una serie di spettri partendo dalla pressione di 2.5 GPa fino ad arrivare alla pressione di 40 GPa. In figura 4.9 si riporta uno spettro di esempio ottenuto alla pressione di 30.2 GPa, dove viene messa in evidenza la banda associata all'azoto confinato nei canali della zeolite sintetica che abbiamo poi fittato. A questa pressione sono presenti tre bande per l'azoto massivo: una a frequenze maggiori dovuta al vibrone ν_1 , e altre due dovute allo splitting di Davydov del modo dovuto al vibrone ν_2 . Per la deconvoluzione degli spettri sono state utilizzate funzioni Voigt per le bande associate all'azoto massivo: la frequenza dei picchi si confronta bene con le frequenze già note in letteratura [22], infatti per una pressione di 30.2 GPa si sono ottenute tre bande alle frequenze di 2386.2, 2389.3 e 2416.8 cm^{-1} (con solo un cm^{-1} di differenza dalle frequenze osservate precedentemente). Una volta fissate queste funzioni, per il fit dell'azoto confinato abbiamo utilizzato una funzione gaussiana. In figura 4.10 sono riportati i valori delle frequenze ottenuti, sia per l'azoto massivo che per il confinato, in funzione della pressione, e si riportano anche l'andamento in frequenza osservato per le due bande $\nu_1 \in \nu_2$, presente in letteratura [22]. Si vede come l'incremento della pressione provochi un aumento della frequenza di



Figura 4.9: Spettro Raman ottenuto alla pressione di 30.2 GPa su un campione di N_2 in TON (in nero). In blu, verde scuro e viola sono raffigurate le tre funzioni Voigt utilizzate per il fit dei segnali dell'azoto massivo; in verde è riportata la funzione Gaussiana utilizzata per il fit della banda del confinato; e in rosso la funzione somma ottenuta dalla deconvoluzione di tutte le bande.

vibrazione dell'azoto confinato. La frequenza di vibrazione inferiore rispetto a quella osservata per l'azoto massivo è dovuta al confinamento all'interno dei canali della zeolite ed è presumibilmente dovuto alle interazioni con le pareti del canale. Il risultato di gran lunga più interessante è che in questo caso, al contrario di quanto osservato nel caso dell'ossigeno, si ha una sola banda dovuta alle molecole confinate. Ciò è facilmente interpretabile con la presenza di una sola tipologia di molecole all'interno dei canali.



Figura 4.10: Andamento delle frequenze di vibrazione del N_2 in funzione della P, da 9.0 GPa fino a 40 GPa. Le righe rosse rappresentano l'andamento delle frequenze dei vibroni osservate da Olijnyk et al [22]. I quadrati sono i dati ottenuti in questo lavoro, pieni e vuoti rappresentano rispettivamente compressione e decompressione; i quadrati neri sono da attribuire alla frequenza assegnata all'azoto confinato.

4.4 Diffrazione a raggi X

In questo ultimo paragrafo sono riportati i pattern di diffrazione misurati attraverso il diffrattometro a raggi X situato presso i laboratori del LENS. Sono state effettuate solamente tre misurazioni: una prima misura è stata effettuata prima della fase di compressione, subito dopo aver caricato il campione di O_2 nella cella ad incudini di diamante; un'altra dopo aver portato il campione alla pressione massima di 19.9 GPa e infine un'ultima misura, successiva alla fase di decompressione. Lo scopo di questa analisi è puramente rivolto allo studio della zeolite sintetica: si vuole verificare se questa, in seguito al confinamento dell'ossigeno nei canali monodirezionali, mantiene la sua struttura cristallina durante la compressione. Infatti, come verificato in studi precedenti [23], questo avviene solo se i canali sono stati efficacemente riempiti, e rappresenta perciò una riprova efficace dell'avvenuto riempimento con il materiale d'interesse.

In figura 4.11 sono riportati i tre spettri di diffrazione: non è stata effettuata la sottrazione del fondo, infatti è evidente il segnale di scattering Compton dell'aria per angoli piccoli, e il Compton del diamante per angoli grandi. I segnali della zeolite mostrano una intensità rilevante negli spettri raccolti prima della compressione e dopo la fase di decompressione a 1.1 GPa, indicando che questa mantiene la sua struttura cristallina anche dopo il ciclo di compressionedecompressione. Dal pattern riportato in rosso, quello corrispondente alla pressione massima di 19.9 GPa, si notano ancora i segnali della zeolite per valori di 2θ corrispondenti a 4.1, 9.6 e 10.8 (contrassegnati dalle linee continue sul grafico), nonostante l'intensità del segnale sia comunque diminuita fortemente. Si osservano inoltre i segnali dovuti alla presenza dell'ossigeno massivo in fase ϵ , per valori di 2 θ pari a 12.4, 18.3, 19.1 e 19.6 contrassegnati dalle frecce (sono conosciuti i valori ottenuti da uno spettro di diffrazione alla pressione di 8.5 GPa e temperatura di 180 K per valori di 2θ pari a 8.5, 11.9, 12.1 e 13.0 [24]). Nell'inset in figura 4.11 si riporta un ingrandimento, per valori di 2θ compresi tra 3 e 5, per mostrare meglio il segnale della zeolite. Da questo risultato si deduce, indirettamente, che la struttura cristallina della zeolite rimane anche alla pressione di 19.9 GPa.



Figura 4.11: Spettri di diffrazione X ottenuti sul campione di ossigeno in TON. Lo spettro in nero è stato acquisito subito dopo il caricamento del campione, prima della fase di compressione; in rosso si riporta lo spettro ottenuto alla fine della fase di compressione, alla pressione massima esercitata di 19.9 GPa, dove le righe continue indicano le riflessioni della zeolite, e le frecce le riflessioni dell'ossigeno massivo in fase ϵ [24]; in blu lo spettro ottenuto dopo la fase di decompressione, alla pressione di 1.1 GPa.

Capitolo 5

Discussione

I risultati Raman, infrarossi e diffrazione X presentati nel capitolo precedente e riguardanti l'effetto del confinamento nei canali di una zeolite sintetica su due sistemi biatomici modello, quali O_2 e N_2 , possono essere schematizzati nel modo seguente. Prima di tutto il riempimento dei canali è efficiente e completo, come dimostrato dal confronto degli spettri di diffrazione raccolti sul campione di ossigeno. In questi spettri si riescono ad individuare i picchi relativi alla zeolite anche alla pressione di 19.9 GPa, questa evidenza fornisce una prova indiretta dell'avvenuto riempimento dei canali. Infatti in assenza di molecole semplici all'interno di questi canali, la struttura cristallina della zeolite collasserebbe poco sopra 10 GPa [23] e dallo spettro di diffrazione non si rivelerebbero i picchi relativi. Soprattutto, dopo la decompressione, ritornano molto intensi i picchi della zeolite, indicando una completa reversibilità delle proprietà strutturali.

Il confronto degli spettri Raman di N_2 e O_2 , due molecole strutturalmente simili e caratterizzate da tipologie di interazione intermolecolari analoghe, ha messo in evidenza differenze importanti. Come atteso, le limitazioni spaziali dovute al confinamento nei canali della zeolite sintetica sono tali da impedirne la cristallizzazione.

Nel caso dell'azoto dagli spettri Raman si riscontra la presenza di una singola banda attribuibile all'azoto confinato, mentre per l'ossigeno confinato si osservano due bande. Questa differenza sostanziale è attribuibile alla presenza di una singola tipologia di molecole per l'azoto, e alla presenza di due tipologie di molecole per l'ossigeno. Nel caso dell'ossigeno, una delle due bande ha una frequenza vicina a quella dell'ossigeno massivo, che si abbassa rispetto alla fase δ in virtù dell'associazione nella nuova unità O₈, e ne segue poi l'andamento. Questo riscontro sperimentale suggerisce la formazione di oligomeri all'interno dei canali, che presumibilmente non saranno più unità O_8 a causa dell'impedimento sterico generato dal confinamento, le dimensioni di questa unità molecolare non sono infatti compatibili con le dimensioni dei canali. Le frequenze di vibrazione del massimo di questa banda sono molto vicine a quelle dell'ossigeno massivo (circa 2 cm⁻¹). Le interazioni inter-molecolari O_2 - O_2 risultano indebolite ma tuttavia non sono trascurabili e, a causa del confinamento, cadono a frequenze leggermente maggiori, molto vicine alle frequenze di vibrazione delle unità O_8 che caratterizzano la fase ϵ . Da questo fatto deriva una ulteriore conferma dell'avvenuta aggregazione di molecole all'interno dei canali della zeolite.

Unità O_4 , riconducibili al gruppo puntuale D_{2h} , erano state suggerite da Gorelli et al. [25] per interpretare i dati spettroscopici ottenuti sull'ossigeno in fase ϵ . Queste unità spiegavano bene le proprietà vibrazionali, specialmente quelle IR, riscontrate per l'ossigeno, le quali non potevano essere spiegate attraverso un modello costituito da singole unità O_2 o da catene polimeriche. In base alla variazione delle frequenze di vibrazione è stato ipotizzato un processo di trasferimento di carica, il quale determina l'indebolimento del legame molecolare e contemporaneamente la formazione di un nuovo legame intermolecolare. Come detto, le dimensioni dei canali (5.7x4.6 Å) della zeolite non sono sufficienti per permettere l'associazione di 4 molecole di O_2 con la stessa struttura osservata in fase massiva. In questo caso la struttura che meglio descrive questo comportamento può essere ricondotta proprio all'associazione di 2 singole molecole di O_2 a formare una unità $(O_2)_2$.

La seconda banda associabile all'ossigeno confinato cade ad una frequenza maggiore di circa 9 cm⁻¹ rispetto alla prima. Questa seconda banda, oltre ad essere molto debole, presenta un profilo e un andamento crescente comune con la banda riscontrata nella fase δ per l'ossigeno, dove l'ossigeno è sotto forma di molecola singola (O₂). Questi risultati suggeriscono quindi che nei canali si possono avere due diverse specie di ossigeno molecolare: una aggregata, presumibilmente in dimeri fortemente interagenti quali quelli osservati nella fase ϵ , e un'altra isolata. Data la diversa intensità delle due bande, appare che le specie dimerizzate siano di gran lunga più abbondanti all'interno dei canali. La disposizione all'interno dei canali di queste molecole si può ipotizzare che sia costituita dall'alternasi di unità bimolecolari fortemente interagenti seguite da molecole singole, con un successione del tutto casuale. Per ottenere una più raffinata caratterizzazione saranno effettuati studi di diffrazione a raggi X con radiazione di sincrotrone.

Una differenza sostanziale che intercorre tra il comportamento dell'ossigeno confinato e quello massivo è data dall'intervallo di pressione in cui si osserva un minimo delle frequenze in IR. Per l'ossigeno massivo viene osservata per pressioni intorno ai 20 GPa [25], pressione alla quale le molecole di ossigeno hanno completato la formazione delle ormai note unità O_8 . Per l'ossigeno confinato si è osservata invece la presenza di questo minimo nell'intervallo di pressione 12-14 GPa. La presenza di questo minimo a pressioni inferiori si può interpretare prendendo in considerazione il processo di aggregazione che avviene tra le molecole di ossigeno. Per l'ossigeno massivo, in seguito alla transizione $\delta - \epsilon$, viene osservata una forte contrazione in volume, segno che il cambio strutturale è avvenuto con la formazione di unità composte da 4 molecole di O₂. La dinamica di interazione tra le molecole fa si che, con un successivo aumento di pressione, si indebolisca l'interazione tra i due atomi di ossigeno che compongono ogni singola molecola e contemporaneamente si favorisce il trasferimento di carica tra le quattro molecole che compongono l'aggregato, stabilizzandone la struttura. Per pressioni superiori ai 20 GPa, dove si presume sia completata la formazione dell'aggregato, un ulteriore aumento della pressione ha l'effetto consueto sulla costante di forza del legame, aumentandola per la maggiore localizzazione della densità di carica e si osserva quindi un nuovo aumento della frequenza.

Nel caso di aggregati costituiti da due molecole di O_2 , nei quali le interazioni intermolecolari sono inferiori, come abbiamo ipotizzato si formino all'interno dei canali, l'indebolimento dei legami intramolecolari e, allo stesso tempo, l'aumento delle interazioni tra le molecole raggiungerebbe il suo massimo in condizioni meno spinte rispetto alle più complesse ed estese unità O_8 . La presenza del minimo a frequenze inferiori per l'ossigeno confinato, compreso tra 12 e 14 GPa, si può ricondurre al processo di trasferimento di carica che lega le due molecole di ossigeno, ed è plausibile che si verifichi a pressioni inferiori rispetto alla fase massiva. Bisogna inoltre ribadire l'importanza che ricopre l'osservazione della banda IR per l'ossigeno confinato, la quale indica necessariamente la presenza di aggregati molecolari.

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro di Tesi è stato studiato il comportamento dell'ossigeno, una molecola caratterizzata da particolari proprietà strutturali e magnetiche, sfruttando la combinazione della pressione e del confinamento all'interno dei canali monodirezionali di una zeolite sintetica, costituita completamente da molecole di SiO_2 e con dei pori delle dimensioni di pochi Å.

Questo sistema possiede grande interesse dato che, malgrado la sua semplicità, esibisce ad alta pressione una varietà di modificazioni strutturali e di ordinamento magnetico essenzialmente riconducibile all'interazione, spesso a coppie, 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.

Per lo studio ci siamo serviti di misure Raman, IR e di diffrazione a raggi X cercando analogie e differenze con le misure effettuate nella fase cristallina massiva. Tramite il confronto con i dati Raman, ottenuti su un campione di azoto nelle medesime condizioni, è stato possibile discutere e dare maggior valore ai risultati ottenuti. Infatti le due molecole sono caratterizzate da interazioni molto simili, a parte quelle di tipo magnetico, condividendo anche configurazioni cristalline peculiari (siti *disk-like/sphere-like* presenti nella fase δ dell'azoto e γ dell'ossigeno). Dall'analisi dei dati si è riscontrata la presenza di un solo tipo di molecola di N₂ all'interno dei canali perchè si osserva una sola banda Raman relativa al confinato, mentre le bande, e quindi le tipologie di molecole di ossigeno all'interno dei canali monodirezionali, sono due. Pur non essendo possibile definire l'ordine con cui tali tipologie siano disposte all'interno dei canali, dall'analisi delle loro frequenze in funzione della pressione, si è potuta rilevare la presenza preponderante di un aggregato molecolare presumibilmente formato da due molecole di O₂, e una quantità molto minore di molecole isolate. La presenza di queste nuove tipologie di molecole è supportata dalle dimensioni dei canali di pochi angstrom, che non rendono possibile per le molecole di O₂ organizzarsi nelle unità O₈, della fase ϵ , previste per l'ossigeno massivo.

Una caratterizzazione più precisa della struttura assunta dall'ossigeno all'interno dei canali potrà essere fornita da studi di diffrazione a raggi X con luce di sincrotrone. Un progetto con questa finalità è stato sottoposto e approvato a l' ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) di Grenoble.

I risultati ottenuti in questo lavoro di Tesi 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 osservino 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, in unità di maggiore complessità, fino alla transizione isolante-metallo.

Bibliografia

- M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, N. R. Serebryanaya, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, H. K. Mao, and R. J. Hemley. Structural transformation of molecular nitrogen to a single-bonded atomic state at high pressures. *Journal of Chemical Physics*, 121(22):11296–11300, 2004.
- [2] Y Akahama and H Kawamura. High-pressure infrared spectroscopy of solid oxygen. *Physical Review B*, 61(13):8801–8805, 1996.
- [3] Mario Santoro, Federico a Gorelli, Roberto Bini, Giancarlo Ruocco, Sandro Scandolo, and Wilson a Crichton. Amorphous silica-like carbon dioxide. *Nature*, 441(7095):857–60, 2006.
- [4] Demetrio Scelta, Matteo Ceppatelli, Mario Santoro, Roberto Bini, Federico A. Gorelli, Andrea Perucchi, Mohamed Mezouar, Arie Van Der Lee, and Julien Haines. High pressure polymerization in a confined space: Conjugated chain/zeolite nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 26(7):2249–2255, 2014.
- [5] J. Winter, R. and Jonas. High Pressure Molecular Science, Nato Science Series C: Vol. 401 (Kluver Academic Publishers, Dordrecht). 1999.
- [6] J. Winter, R. and Jonas. High Pressure Chemistry, Biochemistry and Materials Science (Kluver Academic Publishers, Dordrecht). 1993.

- [7] Lucia Ciabini, Mario Santoro, Roberto Bini, and Vincenzo Schettino. High pressure reactivity of solid benzene probed by infrared spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 116(7):2928–2935, 2002.
- [8] Mario Santoro, Federico A Gorelli, Roberto Bini, Julien Haines, and A van der Lee. High-pressure synthesis of a polyethylene/zeolite nano-composite material. *Nat Commun*, 4:1557, 2013.
- [9] Mark W Simon, Steven L Suib, and Chi Lin. O'Young. Synthesis and characterization of ZSM-22 zeolites and their catalytic behavior in 1-butene isomerization reactions., 1994.
- [10] K Syassen. Ruby under pressure. High Pressure Research, 28(2):75–126, jun 2008.
- [11] Mario Santoro. Optical Spectroscopy at High Pressure. pages 111–129. jun 2012.
- [12] Federico Gorelli, Lorenzo Ulivi, Mario Santoro, and Roberto Bini. Antiferromagnetic order in the δ phase of solid oxygen. *Physical Review B*, 62(6):R3604–R3607, 2000.
- [13] Lars F Lundegaard, Gunnar Weck, Malcolm I McMahon, Serge Desgreniers, and Paul Loubeyre. Observation of an O8 molecular lattice in the epsilon phase of solid oxygen. *Nature*, 443(7108):201–4, 2006.
- [14] Federico Gorelli, Mario Santoro, Roberto Bini, and Lorenzo Ulivi. Extended infrared absorption spectroscopy study of the magnetic properties of solid oxygen at high-pressure and low-temperature. *Physical Review B -Condensed Matter and Materials Physics*, 77(13):2–5, 2008.

- [15] I. N. Goncharenko, O. L. Makarova, and L. Ulivi. Direct determination of the magnetic structure of the delta phase of oxygen. *Physical Review Letters*, 93(5):4–7, 2004.
- [16] Mario Santoro, Kamil Dziubek, Demetrio Scelta, Matteo Ceppatelli, Federico A. Gorelli, Roberto Bini, Jean Marc Thibaud, Francesco Di Renzo, Olivier Cambon, Jerome Rouquette, Patrick Hermet, Arie Van Der Lee, and Julien Haines. High Pressure Synthesis of All-Transoid Polycarbonyl [-(C=O)-]n in a Zeolite. *Chemistry of Materials*, 27(19):6486–6489, 2015.
- [17] Matteo Ceppatelli, Anton Serdyukov, Roberto Bini, and Hans J. Jodl. Pressure induced reactivity of solid CO by FTIR studies. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(19):6652–6660, 2009.
- [18] S. a. I. Barri, G. W. Smith, D. White, and D. Young. Structure of Theta-1, the first unidimensional medium-pore high-silica zeolite. *Nature*, 312(5994):533–534, 1984.
- [19] R B Lapierre, A C Rohrman, J L Schlenker, J D Wood, E W Valyocsik, M K Rubin, J B Higgins, and W J Rohrbaugh. The framework topology of ZSM-12 - A high silica zeolite. *Zeolites*, 5(6):352–354, 1985.
- [20] Federico A Gorelli, Lorenzo Ulivi, Mario Santoro, and Roberto Bini. Spectroscopic study of the ε phase of solid oxygen. *Physical Review B*, 63(10):104110, feb 2001.
- [21] F.A. Gorelli, M. Santoro, L. Ulivi, and R. Bini. Intermolecular interactions in the *ϵ* phase of solid oxygen studied by infrared spectroscopy. *Physica* B: Condensed Matter, 265(1-4):49–53, 1999.
- [22] H Olijnyk and A P Jephcoat. Vibrational Dynamics of Isotopically Dilute Nitrogen to 104 GPa. *Physical Review Letters*, 83(2):332–335, 1999.

BIBLIOGRAFIA

- [23] Julien Haines, Olivier Cambon, Claire Levelut, Mario Santoro, Federico Gorelli, and Gaston Garbarino. Deactivation of pressure-induced amorphization in silicalite SiO 2 by insertion of guest species. Journal of the American Chemical Society, 132(26):8860–8861, 2010.
- [24] Yuichi Akahama, Haruki Kawamura, and Osamu Shimomura. Structural phase transitions of solid oxygen at low temperature and high pressure. *Physical Review B*, 64(5):054105, 2001.
- [25] Federico Gorelli, Lorenzo Ulivi, Mario Santoro, and Roberto Bini. The ϵ Phase of Solid Oxygen: Evidence of an O4 Molecule Lattice. *Physical Review Letters*, 83(20):4093–4096, 1999.

Elenco delle figure

| 2.1 | La Cella ad Incudini di Diamante. | 10 |
|------|---|----|
| 2.2 | Una sezione della Cella ad Incudini di Diamante, dove si mo- | |
| | strano le dimensioni ed il supporto per il gasket | 11 |
| 2.3 | Apparato per il caricamento del campione | 13 |
| 2.4 | Spettro di fluorescenza del rubino in condizioni quasi idrostati- | |
| | che misurato in laboratorio. | 16 |
| 2.5 | Setup schematico dello spettrometro Raman presente ai labora- | |
| | tori del LENS | 18 |
| 2.6 | Visione del campione in fase di misura | 20 |
| 2.7 | Dettaglio del sistema di automazione del campione. \ldots | 21 |
| 2.8 | Struttura interna del diffrattometro X presente nel Laboratorio | |
| | Alta Pressione del LENS. | 22 |
| 2.9 | Dettaglio della sorgente di raggi X Xenox-GeniX Mo Small Spot | |
| | utilizzata nel nostro laboratorio. | 22 |
| 2.10 | Ingrandimento focalizzato sul sistema di motorizzazione della | |
| | cella in fase di misura. | 23 |
| 3.1 | Diagramma di fase dell'ossigeno. | 26 |

ELENCO DELLE FIGURE

| 3.2 | Modi vibrazionali presenti nel cluster $(O_2)_4$ in fase ϵ . Nella pri- | |
|-----|--|----|
| | ma riga abbiamo i modi attivi in Raman: il vibrone ottico (OV) | |
| | e i due libroni $\nu L1$ e $\nu L2$. Nella seconda riga sono riportati i | |
| | tre modi visibili in IR | 28 |
| 3.3 | Spettri di assorbimento IR ottenuti per T pari a 30 K, durante | |
| | una decompressione tra la fase α e la δ [14]. L'inset mostra l'e- | |
| | voluzione della frequenza del picco del vibrone in funzione della | |
| | pressione. | 29 |
| 3.4 | La struttura del ZSM-22 riportata lungo una proiezione sul pia- | |
| | no ab; si riporta inoltre la dimensione dei canali monodirezionali. | 32 |
| 4.1 | Spettro Raman dell'ossigeno alla pressione di 10.0 GPa, simboli | |
| | in nero; in rosso e blu sono riportate le funzioni Voigt utilizzate | |
| | nel processo di deconvoluzione, rispettivamente per l'ossigeno | |
| | massivo e confinato. | 35 |
| 4.2 | Spettro Raman dell'ossigeno acquisito a diverse pressioni; in | |
| | ordine crescente dal basso verso l'alto vediamo uno spettro della | |
| | fase liquida, in blu; uno spettro in fase β , in viola; due spettri | |
| | in fase δ , in rosso; e 5 spettri in fase ϵ , in nero | 36 |
| 4.3 | Deconvoluzione del segnale per lo spettro ottenuto alla pressione | |
| | di 19.6 GPa; le funzioni utilizzate per le tre bande dell'ossigeno | |
| | sono tutte Voigt; nell'inset si mostra il dettaglio sul Confinato1 e | |
| | Confinato2. In nero si riporta lo spettro ottenuto in seguito alla | |
| | sottrazione del fondo, in rosso il segnale dell'ossigeno massivo, | |
| | e in blu e rosa sono riportate le rispettive bande per i due segnali | |
| | dell'ossigeno confinato. | 37 |

ELENCO DELLE FIGURE

| 4.4 | Andamento della frequenza di vibrazione in funzione della pres- |
|-----|---|
| | sione durante la fase di compressione fino a 19.9 GPa; i quadrati |
| | neri, i cerchi rossi ed i triangoli blu rappresentano rispettiva- |
| | mente l'ossigeno massivo e le due bande dell'ossigeno confinato |
| | che compaiono dopo la transizione nella fase ϵ |

- 4.8 Nell'immagine superiore è riportato l'andamento della frequenza del vibrone ottico in IR nella fase ε alla temperatura di 300 K [20]. Sotto la variazione della frequenza di vibrazione per l'ossigeno confinato all'interno dei canali della zeolite, nell'intervallo di pressione compreso tra 10 e 20 GPa; in nero sono riportati i dati relativi alla fase di compressione e in rosso quelli relativi alla decompressione, con il rispettivo errore dovuto al fit. 44

ELENCO DELLE FIGURE

- 4.9 Spettro Raman ottenuto alla pressione di 30.2 GPa su un campione di N_2 in TON (in nero). In blu, verde scuro e viola sono raffigurate le tre funzioni Voigt utilizzate per il fit dei segnali dell'azoto massivo; in verde è riportata la funzione Gaussiana utilizzata per il fit della banda del confinato; e in rosso la funzione somma ottenuta dalla deconvoluzione di tutte le bande. 47
- 4.10 Andamento delle frequenze di vibrazione del N₂ in funzione della P, da 9.0 GPa fino a 40 GPa. Le righe rosse rappresentano l'andamento delle frequenze dei vibroni osservate da Olijnyk et al [22]. I quadrati sono i dati ottenuti in questo lavoro, pieni e vuoti rappresentano rispettivamente compressione e decompressione; i quadrati neri sono da attribuire alla frequenza assegnata all'azoto confinato.
 48