



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

Reattività ad alta pressione e temperatura del cristallo di s-triazina

High-pressure and high-temperature reactivity of s-triazine crystal

Relatore

Prof. Roberto Bini

Correlatore

Dott.ssa Margherita Citroni

Candidato

Filippo Mannini

Indice

Introduzione	3
1 Parte Sperimentale	9
1.1 Preparazione della cella e del campione	9
1.2 Misure della pressione	11
1.3 Misure FTIR	12
1.4 Misure ad alta temperatura	14
2 Triazina	15
2.1 Proprietà strutturali e vibrazionali	15
2.2 Proprietà elettroniche	18
2.3 Reattività ad alta pressione e temperatura	20
3 Risultati sperimentali	21
3.1 Transizione I-II	21
3.2 Reattività	26
3.2.1 Reazione in fase I	27
3.2.2 Reazione in fase II	30
4 Discussione	41
Conclusioni	45
Bibliografia	47

Introduzione

Da un punto di vista chimico, lo studio della materia oltre che alla caratterizzazione delle proprietà chimico fisiche e strutturali, è diretto all'analisi delle sue trasformazioni. Questi processi dipendono strettamente dalle condizioni di P e T; ma studi estensivi sono stati condotti sino ad ora solo in funzione della T ed in intervalli di P estremamente limitati. Ciò è particolarmente limitante perché, ad esempio, il nostro pianeta è caratterizzato da pressioni che variano da 10^5 - 10^{11} Pa, ed all'interno di esso si raggiungono circa 360 GPa e 5000 K. Partendo da questo presupposto, la scienza ad alta pressione è diventata parte imprescindibile di studi di geochimica e geofisica, che si prefiggono come scopo quello di riprodurre le condizioni di sintesi tipiche dell'interno terrestre. Tramite queste condizioni si possono inoltre produrre materiali particolari recuperandoli a condizioni ambiente, aventi proprietà inusuali [1]. L'interesse verso questo tipo di metodi di sintesi diventa perciò molto importante nella scienza dei materiali.

Per pressioni superiori a 10 - 15 GPa, gran parte dei sistemi molecolari si trova già in fase solida. Gli studi ad alta pressione e temperatura rappresentano quindi un metodo estremamente potente per caratterizzare processi reattivi in fase condensata, che a P ambiente offrono solo pochissimi esempi. Il principale effetto della pressione è quello di ridurre il volume molare di un sistema, che corrisponde ad un aumento della densità. In questo modo si determinano delle modificazioni delle proprietà strutturali ed elettroniche, che possono causare trasformazioni e riorganizzazioni dei legami, fino a dar luogo a processi di ionizzazione, polimerizzazione e metallizzazione.

Controllando la pressione, è possibile studiare l'evoluzione di un processo di sintesi, una transizione di fase oppure le condizioni che determinano una soglia di reazione. Date le ridotte dimensioni del campione, per monitorare questi processi ci si avvale

principalmente di tecniche spettroscopiche e diffrattometriche, abbinata a analisi computazionali. Le reazioni chimiche ad alta pressione in un cristallo sono strettamente correlate alla struttura cristallina dei composti molecolari, ed avvengono senza l'impiego di catalizzatori, iniziatori radicalici o solventi. E' la pressione stessa a fungere da attivatore, regolatore e iniziatore, garantendo in alcuni casi un'alta selettività. I metodi ad alte P/T richiedono l'uso di strumentazioni particolari, in base alle diverse condizioni operative con cui si lavora. Un modo per raggiungere in laboratorio pressioni piuttosto elevate, usando un approccio di tipo statico, è quello di usare le celle ad incudine di diamante, dette DAC (diamond anvil cells). Esse sono in grado di ottenere una pressione di esercizio fino a 300 GPa. Pressioni minori ma anche volumi maggiori caratterizzano altre attrezzature quali la belt anvil cell e la multianvil cell. Grazie a questa grande versatilità la sintesi ad alta pressione è un ottimo metodo alternativo di preparazione per un grande numero di applicazioni.

La reattività in un cristallo è legata a una complessa interazione fra l'ambiente cristallino, il tipo di forze intermolecolari, la struttura elettronica, le distanze e orientazioni tra i centri reattivi. Tutti questi fattori sono influenzati dalla pressione, ma si possono modificare anche agendo sulla temperatura e l'eccitazione elettronica. Da ciò nasce la necessità di controllare indipendentemente pressione, temperatura e la fotoeccitazione laser. La reattività è legata alla struttura cristallina tramite principi topochimici, secondo i quali una reazione allo stato solido segue il percorso reattivo che richiede la minima quantità di movimento atomico o molecolare [2]. Questo vincolo diventa meno predominante se entrano in gioco eccitazioni elettroniche. Inoltre il movimento atomico o molecolare, regolato nei cristalli attraverso i moti vibrazionali e collettivi del reticolo (i fononi), permette l'innesco e la propagazione della reazione attraverso il cristallo [3].

Gli stati elettronici rivestono un ruolo fondamentale nei meccanismi della reattività indotta dalla pressione dei sistemi molecolari. Tramite una compressione si ottiene in genere una delocalizzazione elettronica dovuta ad un aumento della sovrapposizione degli orbitali molecolari delle molecole tra loro vicine. A livello degli stati elettronici eccitati, si verifica di solito una riduzione del gap di energia tra lo stato fondamentale e

quello eccitato. Questo fenomeno è di gran lunga più marcato nei sistemi contenenti legami di tipo π , più sensibili alla pressione rispetto a quelli di tipo σ , perché posseggono una sovrapposizione minore a condizioni atmosferiche. Proprio per questo le transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ sono a più bassa energia delle $\sigma \rightarrow \pi^*$, e risentono maggiormente della compressione. Non è semplice indicare di quanto si riduca il gap energetico a seguito di un aumento di pressione, poiché le superfici di energia dei diversi stati vengono sottoposte anche a spostamenti diversi lungo le coordinate configurazionali a causa della loro differente compressibilità. Attraverso i due fenomeni, si può avere una significativa riduzione della differenza in energia tra gli stati elettronici, al punto di rendere possibile una popolazione per via termica degli stati eccitati. Questo mescolamento dello stato fondamentale con gli stati eccitati, dovuto ad un aumento della pressione, è risultato utile in molti casi, per spiegare i meccanismi di reazione che si verificano in grandi composti molecolari aromatici cristallini [4]. Tale processo può però essere attivato o incrementato anche in sistemi più piccoli, attraverso l'eccitazione ottica in stati elettronici adeguati. La modificazione strutturale risultante dall'eccitazione può favorire una elevata selettività del processo di reazione come ad esempio nella polimerizzazione fotoindotta ad alta pressione di composti tipo butadiene [5,6] etilene [7,8], e isoprene [9].

Recentemente si stanno diffondendo sempre più i metodi di sintesi ad alta pressione e temperatura, anche su scala industriale, soprattutto per la produzione di materiali altamente duri come diamanti sintetici (tramite il metodo HTHP - alta temperatura/alta pressione - nel quale si simula l'ambiente di formazione naturale del diamante) o il nitruro di boro (il secondo materiale più duro al mondo, creato nelle stesse condizioni del diamante ma a temperature più elevate), andando alla ricerca di nuove tecniche e strumentazioni sempre più efficaci. L'obiettivo in questo ambito di ricerca è di scoprire nuovi prodotti aventi proprietà uniche come la resistenza alla compressione e al taglio, alte temperature di fusione, inerzia chimica e alta conduttività termica, per lo sviluppo di tecnologie innovative. L'attenzione cade sempre sulla chimica dello stato solido, e riguarda diverse classi di composti: inorganici tipo CO_2 , CO , N_2 , NO ; zeoliti o solidi meso/micro porosi; organici tipo idrocarburi insaturi come aromatici ed eteroaromatici. Ad oggi è ormai nota la reattività ad alta pressione di idrocarburi in fase cristallina.

Molecole del genere dimostrano di essere molto interessanti da più punti di vista; per la possibilità di ottenere polimeri nel caso dell'acetilene [10], dell'etilene [8] e del butadiene [5], oppure materiali idrogenati amorfi come nel caso del benzene [11], della piridina [12] e dell'indolo [13]. Lo studio ad alta pressione e la fotochimica dei sistemi aromatici ed eteroaromatici in fase cristallina è di estremo interesse. La stabilità dell'anello aromatico impedisce la reazione, se non in condizioni drastiche di pressione, mentre l'alta simmetria delle molecole e l'elevata delocalizzazione elettronica rendono difficile l'identificazione di percorsi di reazione preferenziali. Nel benzene ad alte P/T si ipotizza che l'innesco della reazione avvenga tramite la formazione di una configurazione dimerica nel cristallo nella fase II, in accordo sia con calcoli di dinamica molecolare ab-initio [3], sia con la geometria degli eccimeri che si formano tramite l'eccitazione elettronica degli stati elettronici più bassi. Questo processo interessa soprattutto le molecole che si trovano su siti cristallini equivalenti, aventi una configurazione parallela. Queste specie rappresentano quindi i siti di nucleazione per la trasformazione del benzene in un carbone idrogenato amorfo (a:C-H). In aggiunta a questo l'eccitazione di stati $\pi\pi^*$ può in generale indurre una distorsione e una localizzazione della carica negli anelli aromatici, dando alle molecole una maggiore flessibilità e riducendone la stabilità. Grazie alle condizioni di densità ottenibili ad alta P, si può quindi arrivare ad aprire l'anello e indurre una reazione chimica irreversibile. Nell'indolo non c'è nessuna presenza degli eccimeri, a causa della struttura cristallina che non permette un avvicinamento sufficiente delle distribuzioni π di molecole in configurazione parallela. Questo si riflette nella grande stabilità fotochimica, e nel fatto che la formazione di eccimeri e la nucleazione della reazione avvengono solo in presenza di difetti strutturali del cristallo. In molecole eteroaromatiche come la piridina, il furano e il tiofene, la reattività è legata all'eteroatomo presente nella struttura molecolare. La piridina ad alte pressioni [12], è caratterizzata da alto polimorfismo, ha un grado di trasformazione limitato dovuto alla sua reattività guidata da difetti cristallini, e a sua volta come accade nel benzene forma un composto solido amorfo, stesso discorso vale per il tiofene [14]. Dal furano invece si ottiene un composto a:C-H contenente polieteri alchilici, gruppi alcolici e legami carbonilici dovuti alla possibile rottura del anello furanico [15].

In questo lavoro di tesi, l'attenzione si è concentrata sulla reattività nel cristallo di s-triazina. La molecola è caratterizzata da un'elevata simmetria, ma in quanto eteroaromatica (a differenza del benzene) può presentare una maggiore selettività nei processi reattivi. Inoltre a differenza della piridina possiede una bassa basicità dovuta alla presenza dei 3 atomi di azoto simmetricamente arrangiati, che comporta una riduzione dei vincoli posti dal legame idrogeno. Grazie alle sue caratteristiche la triazina potrebbe essere utile per la sintesi ad alta pressione di nuovi materiali di estremo interesse tecnologico, poiché contenenti un elevato contenuto di azoto. Essi sono detti HEDM, ovvero materiali ad alta densità di energia, e potrebbero essere impiegati per stoccaggio di energia, e come esplosivi o propellenti. Il motivo dell'importanza di questi particolari prodotti risiede nel contenuto energetico della molecola di azoto. Quest'ultimo è considerato un materiale inerte, perché il triplo legame che lo costituisce è uno dei più stabili legami chimici conosciuti. Tuttavia gli atomi di azoto connessi con un legame singolo in un sistema polimerico (come quello ottenuto tramite la sintesi diretta ad alte P/T, ma non recuperabile a condizioni ambiente) [16], formano un composto ad elevata densità di energia, definito come un polimero metastabile avente struttura cubica gauche (cg-N). La decomposizione di questo materiale, libera infatti una grossa quantità di energia, a causa della grande differenza energetica tra il legame singolo e un terzo del triplo legame. La triazina può essere un ottimo precursore di composti ad alta densità di energia, data la sua struttura molecolare contenente atomi di carbonio e di azoto in egual misura. Questa molecola viene utilizzata anche per produrre materiali bidimensionali, che potrebbero essere di estremo interesse in nanoelettronica: fotocatalizzatori estesi, privi di metallo, per la sintesi di idrogeno da scissione dell'acqua; carbonio super-rigido come il nitruro di grafene drogato (ottenuto tramite CVD su fogli di rame [17]) o il grafene stratificato (C,N). Due derivati dalla triazina, studiati per questo tipo di applicazione, sono la melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) e il cloruro cianurico (2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina) [18], con i quali si possono formare strutture planari oligomeriche a temperatura ambiente tramite la condensazione dell'anello triazinico. Invece per mezzo di policondensazioni della melamina in presenza di idrazina e di reazioni allo stato solido con il cloruro cianidrico si ottengono nitruri di carbonio planari [19]. Gli studi ad alta pressione condotti sino ad ora sulla s-triazina, hanno per-

messo di identificare una transizione di fase a bassa pressione, in cui si passa da un fase romboedrica a una fase monoclinica. È stata anche caratterizzata la soglia di pressione della trasformazione chimica della s-triazina ad un carbonio amorfo esteso ricco di azoto. Innescando la reazione tramite la temperatura o l'irradiazione (4-5 GPa), sono stati ottenuti prodotti con differenti proprietà meccaniche [20], rispetto a quello ottenuto con la sola P sopra a 8 GPa. Studiando la s-triazina per mezzo della fotoeccitazione a due fotoni e di misure di fluorescenza, sono state raccolte informazioni importanti a livello delle proprietà elettroniche del composto cristallino [21]. La molecola presenta un incremento dell'energia degli orbitali π con l'aumento della pressione, che è associato a una destabilizzazione dell'anello aromatico, con conseguente instabilità chimica della s-triazina.

Lo scopo di questo progetto di tesi è quello di caratterizzare il diagramma di fase della triazina, cercando di determinare le soglie di reazione appartenenti alla fase I e alle fasi II a P e T diverse e di capire il ruolo dei difetti strutturali del cristallo nella reattività della molecola. Inoltre analizzando l'evoluzione in tempo del processo di sintesi si è ricavato il profilo cinetico delle reazioni. Nel primo capitolo vengono descritte sinteticamente le tecniche e le strumentazioni utilizzate. Nel secondo capitolo è stata fatta una breve descrizione delle proprietà strutturali, vibrazionali, elettroniche della s-triazina e delle annesse proprietà legate alla reattività. Nel terzo capitolo sono esposti i risultati sperimentali, che sono discussi nel quarto capitolo. Nel quinto ed ultimo capitolo sono state riportate le conclusioni del lavoro di tesi.

Capitolo 1

Parte Sperimentale

1.1 Preparazione della cella e del campione

L'apparato utilizzato per esercitare sul campione le pressioni desiderate è la cella ad incudine di diamante (DAC) (vedi figura 1.1).



Figura 1.1: Esempio di una cella ad incudine di diamante

Schematicamente il campione è contenuto in un foro praticato in una lastrina di metallo

e compresso tra le facce piccole di due incudini di diamante. La forza applicata sulla parte larga dei diamanti viene trasmessa alle punte, risultando così in una magnificazione della P. La DAC che abbiamo utilizzato è del tipo a membrana, ovvero la forza meccanica per generare alte P sul campione viene applicata tramite la dilatazione di una membrana metallica che viene gonfiata con elio gassoso. La prima operazione da compiere per preparare il campione è l'allineamento dei diamanti. A tale scopo si fa scorrere la semicella superiore rispetto a quella inferiore avvicinando i diamanti. Tramite il microscopio si osserva se le due facce sono sovrapposte. Se non ci sono frange di interferenza (distruttiva e costruttiva) della luce passante attraverso i diamanti, significa che le due facce contrapposte sono parallele e si procede con la preparazione dell'alloggiamento per il campione. Tale procedura si chiama indenting. L'alloggiamento prende il nome di gasket. E' costituito da una lastrina di Renio deformabile, ma inerte rispetto al campione, di dimensioni 12x5mm e di spessore di circa 200 μm . Quest'ultimo viene messo tra le due facce dei diamanti all'interno della cella, che viene avvitata e sigillata iniettando elio a 50 bar nella membrana interna. I diamanti con la pressione si avvicinano e incidono la propria forma sulla lastrina. Il cratere prodotto viene perforato per mezzo di un elettroerosore, in grado di praticare dei fori aventi la geometria della punta, da cui si scarica la tensione che erode il metallo. Nel nostro caso abbiamo usato un filamento circolare di W, avente una punta di circa 150 μm . Si ottiene così una camera campione cilindrica di spessore circa 50 μm e di 150 μm di diametro, delimitata dal metallo del gasket e dalle facce dei diamanti a contatto con essa. Nella camera campione si aggiungono dei rubini sintetici. Essi serviranno per la misura della pressione tramite la fluorescenza del rubino [22, 23]. Successivamente si posiziona un cristallo di s-triazina nel foro del gasket, senza applicare pressione nella membrana. Si usano cristalli trasparenti, ottenuti tramite sublimazione di polvere di s-triazina pura (97%), comprata da Sigma-Aldrich. Il posizionamento del campione non è semplice. Il cristallo di s-triazina è igroscopico, quindi tende ad assorbire H_2O ed a sublimare contaminandosi. Per cui il posizionamento deve essere veloce e la cella va chiusa rapidamente. Sigillando manualmente il nostro campione si raggiungono circa 0,5 - 0,7 kbar, tuttavia la cella si chiude iniettando elio fino a circa 15 bar. In conclusione si controlla la presenza dei rubini e della s-triazina in cella, rispettivamente tramite

la misura della fluorescenza misurata mediante uno spettrometro FTIR (Bruker-IF 120 HR) [24] (vedi figura 1.2).

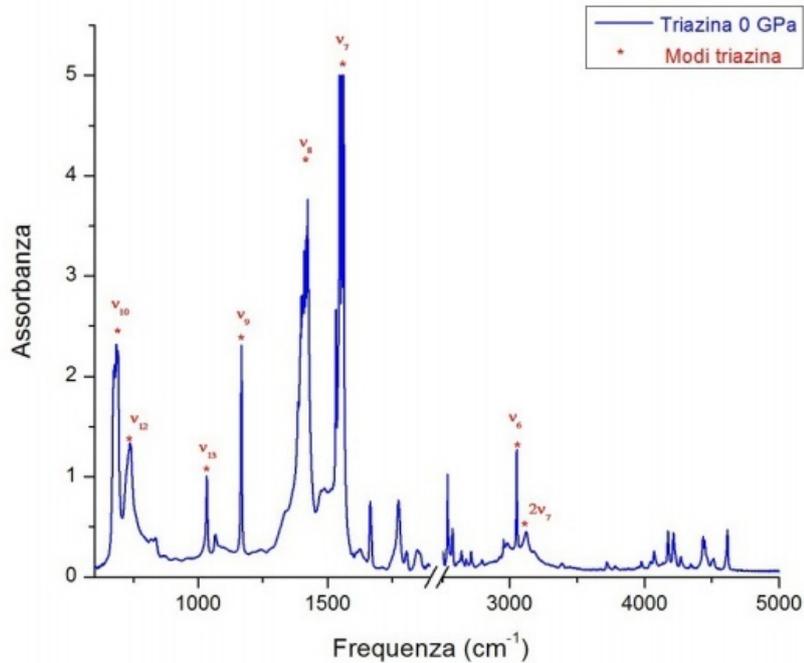


Figura 1.2: Spettro della s-triazina registrato a pressione ambiente

Questo strumento è stato modificato per esperimenti ad alta pressione e ha una risoluzione di 1 cm^{-1} [25].

1.2 Misure della pressione

In questo tipo di misure è estremamente importante sapere qual è la pressione sentita effettivamente dal campione all'interno della cella. Per rilevare la pressione devo impiegare metodi indiretti, a causa del suo isolamento all'interno della cella. A tale scopo abbiamo utilizzato il metodo della fluorescenza del rubino [22]. Il rubino è formato da un cristallo di allumina (Al_2O_3), drogato con Cr^{3+} . Dall'analisi dello spettro di emissione del rubino, si osservano due bande molto intense e strette corrispondenti alla transizione tra lo stato ${}^2\text{E}(\text{t}^3_2)$ e il ${}^4\text{A}_2(\text{t}^3_2)$ dello ione Cr^{3+} . Con la pressione le

due bande si spostano notevolmente verso il rosso [23] (vedi figura 1.3). In breve si fa una misura della lunghezza d'onda dell'emissione RI alla pressione P che si correla con quella a pressione ambiente tramite la relazione

$$P(GPa) = \frac{1904}{7,665} \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} + 1 \right)^{7,665} - 1 \right] \quad (1.1)$$

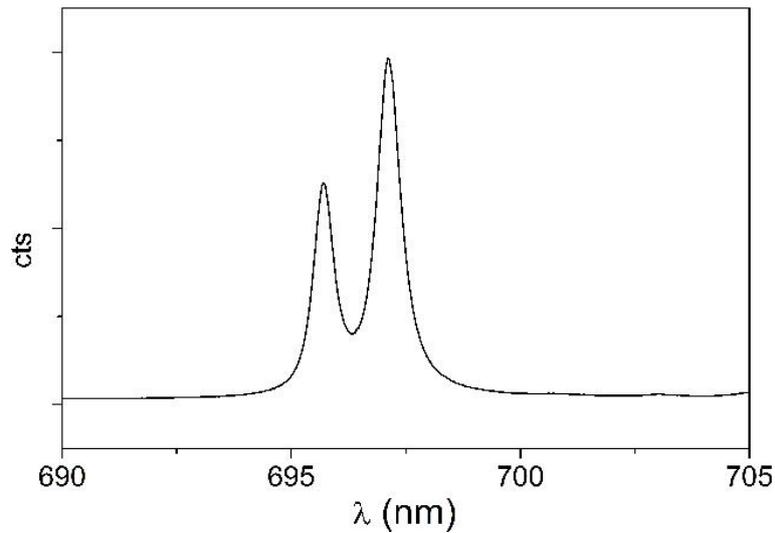


Figura 1.3: Spettro di emissione del rubino a P e T ambiente

L'errore sulla misura dipende dalla pressione con cui si lavora [23]. Fino a 50 GPa l'errore è del 5% circa, via via che si aumenta la pressione l'errore diventa più grande, ad esempio a 300 GPa varia tra il 10 % e il 20%. La pressione può essere calcolata senza l'uso dei rubini. Infatti si può seguire l'andamento di una banda vibrazionale all'aumentare della pressione, calibrata tramite misure IR fatte in precedenza utilizzando il rubino per la determinazione della P.

1.3 Misure FTIR

Per le misure di assorbimento IR è stato usato uno spettrofotometro Bruker-IF 120 HR in trasformata di Fourier. Questo strumento è costituito da un condensatore ottico a

specchi di forma ellissoidale di alluminio, che focalizzano il fascio IR proveniente da una sorgente Glowbar sulla cella. Lo spettrofotometro utilizza rivelatori e beam splitters diversi a seconda dell'intervallo spettrale d'interesse.

Lo strumento è stato modificato per alloggiare la MDAC, per poter effettuare misure ad alta pressione, per gestire in remoto le misure. In questo modo è possibile variare la pressione tramite una valvola, che immette elio nella membrana interna della cella tramite un capillare. E' stato modificato a sua volta anche il banco ottico, per permettere di focalizzare maggior quantità possibile di radiazione sul campione. Grazie a questa accortezza si ottiene un fascio IR comparabile alle dimensioni del campione (50 - 300 μm).

Lo strumento possiede un microscopio integrato nella zona campione, congiunto ad un sistema di due periscopi, così da permettere l'accesso ottico al campione, utile per la misura della fluorescenza del rubino. I periscopi presentano degli specchi orientati a 45° rispetto al fascio infrarosso. Una radiazione laser viene inviata mediante uno specchio diecrico fino al periscopio, da qui giunge al campione passando per gli specchi del banco ottico. La fluorescenza del rubino, che cade nel rosso, viene raccolta in back scattering. Dopo di che viene riflessa dallo specchio diecrico e focalizzata su una fibra ottica accoppiata ad un monocromatore dotato di una CCD (con risoluzione 10^{-3} nm). Esso è collegato ad un computer che dalla lunghezza d'onda della fluorescenza del rubino calcola la pressione in cella. Per le misure tra 500 e 6000 cm^{-1} si utilizza un detector semiconduttivo MCT (Mercurio-Cadmio-Tellurio), raffreddato con azoto liquido per limitare il rumore di fondo, ed un beam splitter in KBr. Le misure vengono effettuate sotto vuoto (10^{-2} - 10^{-3} Pa), per evitare assorbimento nello spettro IR delle molecole di acqua e anidride carbonica presenti nell'aria.

In una parte dell'esperimento di tesi il banco ottico, costituito con gli specchi ellissoidali, è stato sostituito con un altro basato sull'impiego di obiettivi Cassegrain. Ciò è necessario quando si hanno campioni eterogenei e si vogliono studiare zone specifiche del campione. Con questa tecnica si riesce a selezionare zone di campione fino a circa $40\ \mu\text{m}$ in diametro. Si riporta in figura 1.4 il setup usato per gli esperimenti.

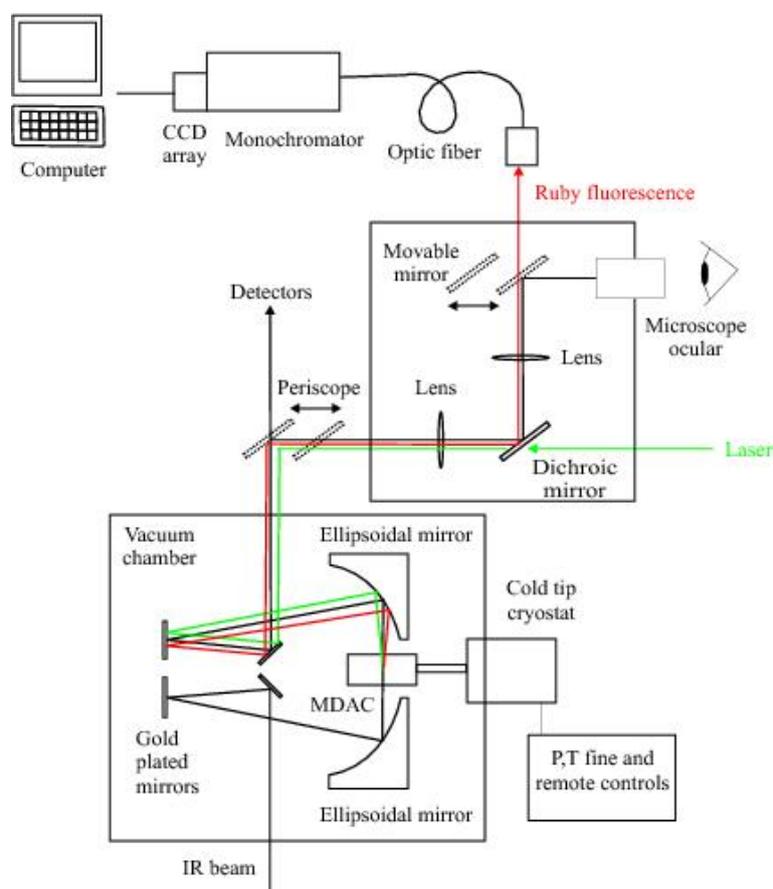


Figura 1.4: Schema a blocchi di uno spettrometro FTIR modificato per esperimenti ad alta pressione

1.4 Misure ad alta temperatura

Per le misure ad alta temperatura si utilizza un riscaldamento resistivo della cella. La DAC viene avvolta da un anello metallico in cui è posta una resistenza ad alta potenza, che viene collegata ad un alimentatore. Regolando l'intensità di corrente si regola la temperatura in cella. Le misure di T sono state effettuate tramite una termocoppia di tipo K collegata all'anello che blocca la cella. La temperatura è stata variata di circa 5-10 K/min. E' stato utilizzato anche un sistema di feed-back della temperatura, con una ulteriore termocoppia saldata al gasket. L'accuratezza sulle misure è di ± 0.1 K. La stima sull'incertezza della misura è di circa di 3 K.

Capitolo 2

Triazina

2.1 Proprietà strutturali e vibrazionali

La triazina è costituita da un anello aromatico eterociclico a sei membri, con formula bruta $C_3H_3N_3$, che appartiene alla famiglia delle azine. È formalmente analogo all'anello benzenico ma con tre atomi di carbonio sostituiti da atomi di azoto. La 1,3,5-triazina o s-triazina, secondo la nomenclatura IUPAC 1,3,5-triazabenzene, è la molecola di interesse nello studio presente. La molecola infatti possiede due isomeri, la 1,2,3-triazina e la 1,2,4-triazina. La s-triazina isolata appartiene al gruppo di simmetria D_{3h} .

La s-triazina ha un totale di 21 modi di vibrazione. Dall'analisi infrarosso e Raman della molecola, si riportano gli assegnamenti dei modi vibrazionali nella tabella in figura 2.1.

La s-triazina a pressione e temperatura ambiente è cristallina, ha una struttura romboedrica $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6 ; $Z = 2$) con due molecole per cella centrate sui siti di Wyckoff di tipo $a(D3)$, con i nuclei 3C, 3N e 3H sui siti $e(C2)$ dell'unità di cella [26]. Alla temperatura di circa 200 K (a P ambiente), ed a 298 K a pressione circa 0,6 GPa si verifica una transizione di fase. Si ha il passaggio dalla forma romboedrica a quella monoclina di simmetria del cristallo C_{2h} e di sito C_2 [27–29]. La fase monoclina ha sei molecole per cella unitaria $C2/c$ (C_{2h}^6 ; $Z = 2$) e due per cella primitiva [30]. In tale fase si contraggono le dimensioni dell'unità di cella. Infatti a temperatura ambiente le dimensioni

Mode (ν)	Sym type	Activity	Description of vibration	IR _(gas)	Raman (liq)	Raman (solid)
ν_6	E'	IR, R _d	CH str, out-of-phase	3057	-	-
ν_1	A ₁ '	R _p	CH str, in-phase	-	3042	3043
ν_7	E'	IR, R _d	Quadrant str, ring + CH rk	1557	1555	1548
ν_8	E'	IR, R _d	CH rk+ring semi- circle str	1409	1410	1404
ν_4	A ₂ '	Inactive	CH rk, in-phase	1367	-	1358
ν_9	E'	IR, R _d	Semi-circle str, ring+CH rk	1172	1176	1171
ν_2	A ₁ '	R _p	C radial, in-phase	-	1132	1123
ν_{13}	E''	R _d	CH wag, out-of-phase	-	1031	1031
ν_3	A ₁ '	R _p	N radial, in-phase	-	992	991
ν_5	A ₂ '	Inactive	Sextant stretch, ring	938	-	-
ν_{11}	A ₂ ''	IR	Sextant out-of-plane bend+ CH wag	927	-	-
ν_{12}	A ₂ ''	IR	Sextant out-of-plane bend, ring	737	-	-
ν_{10}	E'	IR, R _d	Quadrant in-plane bend, ring	676	676	675
ν_{14}	E''	R _d	Quadrant out-of-plane bend, ring	-	340	338

Figura 2.1: Frequenze e assegnamenti dei modi vibrazionali della s-triazina

della cella esagonale sono $a = 9.65 \text{ \AA}$ e $c = 7.28 \text{ \AA}$, invece a $-133 \text{ }^\circ\text{C}$ si ha $a = 9.51 \text{ \AA}$ e $c = 7.06 \text{ \AA}$. Per l'assegnamento dei modi e della simmetria degli spettri infrarosso e Raman relativi alle due fasi, si rimanda alla Tabella 2.1, in cui sono stati riportati i valori delle bande per la fase romboedrica a 307 K e monoclina a 77 K.

Assegnamento	IR (fase II) (307 K)	IR (Fase I) (77 K)	Raman (Fase II) (300 K)	Raman (Fase I) (30 K)
$2\nu_7 (A' + E')$	3121,8	3124,6	3109,8	3115,2 3096,1
$\nu_6 (E')$	3050,6	3051,6	3051,1	3052,7
$\nu_1 (A'_1)$	—	—	3042,9	3042,8
$\nu_7 + \nu_8 (A'_1 + E')$	—	—	2946,3	2948,6
		1561,7		1554,4
$\nu_7 (E')$	1554,3	1557,2	1549,6	
		1550,0		1547,7
$\nu_9 + \nu_{14} (E'')$		1534,8		
or	1532,9		—	—
$\nu_{10} + \nu_{11} (E'')$		1530,7		
		1423,9		
$\nu_8 (E')$	1410,0	1409,6	1409,9	1417,6
		1386,0		1410,3
		1370,7		
		1173,2		1178,4
$\nu_9 (A'_1)$	1166,8	1160,3	1175,7	1171,8
$\nu_2 (A'_1)$	—	—	1124,5	1123,2
$\nu_2(^{13}\text{C}^{12}\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)$	—	—	1112,8	1111,7
$\nu_2 + \nu_{14} (E'')$	1066,8	—	—	—
		1040,7		1043,5
$\nu_{13}(E'')$	1032,9	1031,8	1033,5	1030,4
$\nu_3 (A')$	—	—	991,5	992,0
$\nu_3 (^{13}\text{C}^{12}\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)$	—	—	—	980,0
$\nu_{12} (A''_2)$	737,4	727,8	—	726,5
$\nu_{10} (E')$	678,2	677,7	675,8	675,8
$\nu_{14} (E'')$	—	—	338,5	338,5

Tabella 2.1: Frequenze di picco delle bande IR e Raman nelle fasi I e II della s-triazina

2.2 Proprietà elettroniche

La triazina presenta particolari proprietà elettroniche. Gli orbitali della molecola HOMO sono di carattere di non legame di tipo- n , maggiormente localizzati sui 3 atomi di azoto. Quelli LUMO invece sono di tipo π^* [31]. Dallo schema dell'energia degli orbitali di frontiera, riportato in figura 2.2, si predicono due gruppi di transizioni $n\pi^*$. Il

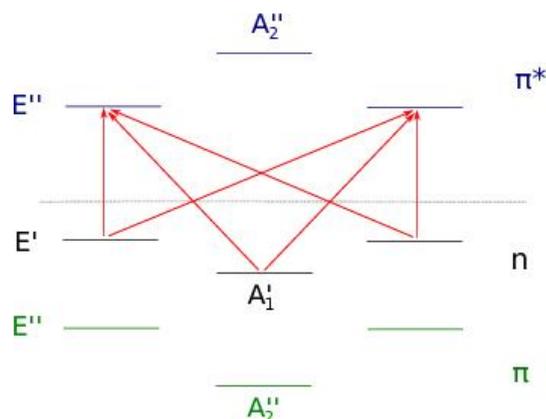


Figura 2.2: Schema dell'energia degli orbitali di frontiera per la singola molecola di s-triazina. Le frecce rosse rappresentano le transizioni $n\pi^*$ e vicino ad ogni orbitale è riportata la relativa simmetria.

primo set di transizioni, è quello a più bassa energia ($n\pi^*$). Esso coinvolge gli orbitali di tipo n della rappresentazione E' e gli stati π^* della rappresentazione E'' . Da tale set si ottengono quattro stati aventi simmetria A'_1 , E'' , A''_2 , A''_1 . Solamente le transizioni allo stato $^1A'_2$ sono dipolo permesse dallo stato fondamentale. Dai calcoli e dagli esperimenti fatti sugli stati elettronici [31–35] si nota che lo stato di singoletto a più bassa energia $n\pi^*$, corrispondente all'origine elettronica della singola molecola, è di simmetria E'' .

Il secondo set delle transizioni $n\pi^*$ coinvolge gli orbitali n a più bassa energia di simmetria A'_1 e gli orbitali π^* di simmetria E'' . Da questa transizione si origina un nuovo stato eccitato E'' , che interagirà con gli stati aventi la stessa simmetria data dal set stesso (attraverso una interazione di configurazione di alto ordine). Tutte queste caratteristiche si osservano negli spettri di assorbimento, in fase gassosa e in soluzione, quest'ultimi

danno una banda centrata a 272 nm in cicloesano [36].

A più alta energia si trova la prima transizione $\pi\pi^*$ non permessa ${}^1A'_1 \rightarrow {}^1A'_2$, per la quale si osserva un massimo di assorbimento (in cicloesano) a circa 222 nm [36], con una sezione d'urto che è quasi un terzo di quella permessa nella transizione $n\pi^*$. In conclusione il primo set di transizioni $\pi\pi^*$ coinvolge la coppia orbitali molecolari π e π^* di simmetria E'' dando gli stati eccitati A'_1 , A'_2 e E'' . Di essi solo la transizione, nella molecola isolata, allo stato E' è permessa ad un fotone (con energia pari a 7,7 eV). La transizione allo stato A'_2 è permessa a due fotoni. L'origine elettronica corrispondente alla prima transizione $n\pi^*$ (${}^1E'$), che è attiva nel cristallo, si osserva nella fase romboedrica della triazina (a condizioni ambiente) a 333 nm [21]. Mentre nella fase monoclinica ad alta pressione, tutte le precedenti transizioni elettroniche predette sono attive sia ad un fotone che a due fotoni.

La molecola in fase vapore è fluorescente emettendo dallo stato ${}^1E''$ di carattere $n\pi^*$. Sono stati effettuati degli studi sull'emissione della triazina indotta dall'assorbimento di due fotoni in funzione della pressione [21]. Questi esperimenti sono stati fatti, nell'intervallo di stabilità della fase monoclinica fino alla soglia di reazione (9 GPa) (vedi figura 2.3). Lo scopo è stato quello di voler evidenziare come si modifica la struttura

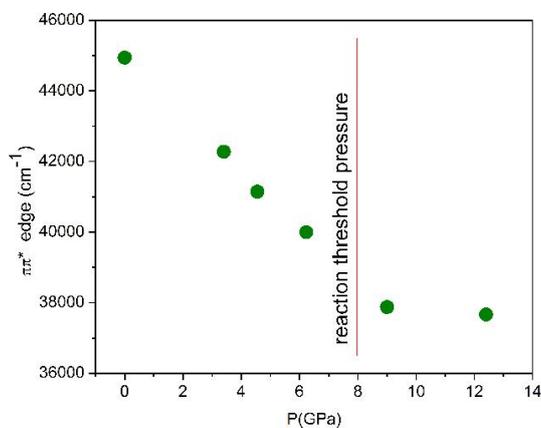


Figura 2.3: Stima della differenza di energia della transizione $\pi\pi^*$ ottenuta dallo spettro di eccitazione della s-triazina al variare della pressione

elettronica all'aumentare della densità. Quest'ultima provoca una destabilizzazione degli orbitali π , che sono connessi alla stabilità dell'anello triazinico. La pressione a cui

l'energia degli orbitali π è aumentata tanto da essere comparabile a quella degli orbitali non di legame di tipo- n , coincide con la soglia di reazione a T ambiente così da lasciar supporre che l'anello diventi instabile così da indurre a una reazione chimica verso un sistema esteso come descritto nel paragrafo seguente [20].

2.3 Reattività ad alta pressione e temperatura

La triazina diventa instabile a T ambiente intorno a 8 GPa, dando luogo ad una reazione che avviene con apertura dell'anello. Dall'analisi spettrale di questa situazione, risulta che le principali bande sono dovute alla presenza di un carbonio amorfo ricco di azoto. A più alta temperatura la soglia di pressione della reazione si abbassa (4 GPa - 530 K) [20] aumentando anche la resa in prodotto. Inoltre sembra che i prodotti ottenuti a più alta P e T ambiente siano diversi da quelli ottenuti a più bassa pressione e alta temperatura. Essi appaiono infatti molto più scuri, indicando una maggiore coniugazione, e molto meno friabili; osservazione quest'ultima legata a delle diverse proprietà meccaniche.

Capitolo 3

Risultati sperimentali

L'obiettivo del progetto di tesi è quello di caratterizzare più approfonditamente il diagramma di fase della s-triazina. Abbiamo perciò compiuto degli esperimenti diretti alla identificazione della transizione tra le fasi I e II e ad una migliore caratterizzazione della reattività della molecola. A tale scopo abbiamo studiato le soglie di reazione in fase I e II e determinato i profili cinetici delle due reazioni. Infine sono riportati anche i risultati preliminari riguardanti la caratterizzazione strutturale del prodotto ottenuto ad alta T e P.

3.1 Transizione I-II

E' ormai nota la presenza di una transizione di fase I-II per la s-triazina. La suddetta transizione potrebbe essere del secondo ordine [27], e si può osservare in più modi. Raffreddando il cristallo a 200 K, rimanendo a pressione ambiente [27,28,30,37]. Comprime-ndo a circa 0,5 GPa mantenendosi a temperatura ambiente. La fase I ha una struttura romboedrica $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6 ; $Z = 2$), la fase II è monoclina $C2/c$ (C_{2h}^6 ; $Z = 2$). Questa transizione è stata anche osservata tramite la risonanza di quadrupolo nucleare ^{14}N [38]; diffrazione neutronica [39] e attraverso lo scattering Raman [29], comprimendo il cristallo in fase I a temperature sopra i 200 K. La transizione è stata da noi monitorata

mediante la spettroscopia FTIR. Le bande di assorbimento dei modi doppiamente degeneri E' e E'' (singoli nella fase I), si sdoppiano in due componenti nella fase monoclinica. Invece i modi A'_1 (ν_2 e ν_3) inattivi all'IR nella fase I (romboedrica), diventano attivi nella fase II. I modi ν_2 e ν_3 che si comportano come la rappresentazione irriducibile A'_1 nella molecola isolata, hanno carattere misto, compreso tra lo stretching e il bending fuori dal piano dell'anello triazinico. Stesso discorso vale per un'altra coppia di modi ν_9 e ν_{13} , rispettivamente E' e E'' , che corrispondono allo stretching dell'anello e al bending dei CH. In generale i modi di vibrazione subiscono forti cambiamenti dovuti all'effetto della pressione sul cristallo; e aumentando la pressione (a 298 K), si nota che non sono evidenti altre transizioni (si rimane in fase II).

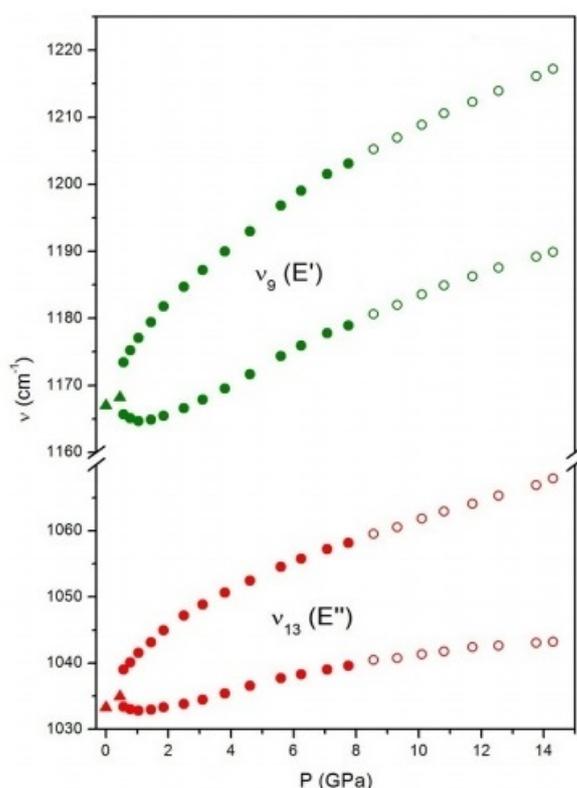


Figura 3.1: Andamento della frequenza dei modi ν_9 e ν_{13} in funzione della pressione

Anche nel nostro caso abbiamo usato la spettroscopia FTIR, per monitorare l'effetto della P sul cristallo di s-triazina. Infatti, fino ad ora sono stati effettuati solo esperi-

menti a temperatura ambiente. Inoltre, il riscaldamento del cristallo se non viene spinto oltre il limite di stabilità del sistema, rappresenta un metodo consolidato di annealing, che permette la riduzione dei difetti cristallini, che possono influenzare la reattività di una molecola [40]. L'annealing termico è stato utilizzato per la s-triazina, per evitare che una parte della fase romboedrica permanga nella fase monoclina dopo la transizione I-II.

I dati inerenti la transizione I-II ad oggi corrispondono a: lo studio della s-triazina sotto raffreddamento ed a P ambiente, in cui si osserva il passaggio alla fase II del cristallo a 200 K circa; l'analisi degli spettri di assorbimento IR nell'intervallo di 0 - 1 GPa circa a T ambiente, tramite i quali è stato individuato il cambio di struttura da romboedrica a quella monoclina della molecola, a 298 K e 0,5 GPa; studi di spettroscopia Raman tra 200 e 298 K in funzione della P [29] e studi della diffrazione neutronica [39] e della risonanza di quadrupolo nucleare [38] della s-triazina, tramite i quali è stata osservata la transizione I-II. Per definire un più ampio bordo di confine della transizione ed avere più punti a disposizione possibili, abbiamo effettuato due compressioni isoterme, una a 340 K e a una 400 K. Estrapolando linearmente i dati disponibili, la transizione dovrebbe avvenire a circa 0,7 GPa a 340 K; e a 0,9 GPa a 400 K.

L'esperimento si è sviluppato nel seguente modo. Non appena il campione è stato caricato nella MDAC, ed è stato preparato il set up per l'esperimento, abbiamo iniziato la procedura di annealing termico. Ci siamo spinti fino alla fase II compiendo un riscaldamento a 400 K e a 3 GPa, per poi tornare successivamente nella fase I sospendendo il riscaldamento e effettuando una decompressione e poter caratterizzare la transizione. Lo spettro IR del cristallo di triazina in queste condizioni di P/T è riportato in Figura 3.2

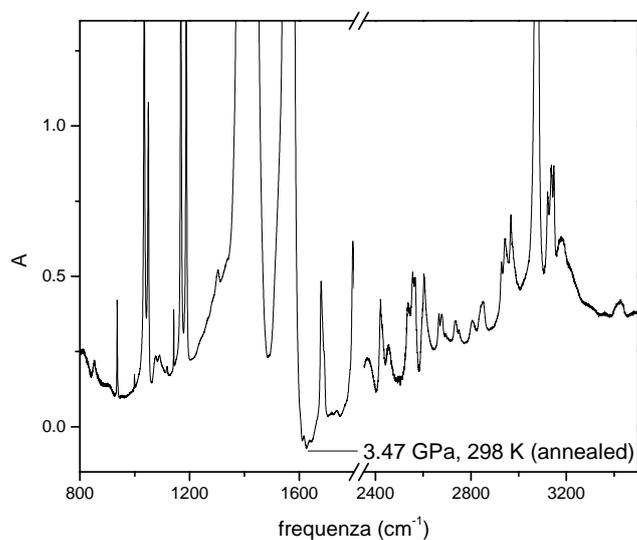


Figura 3.2: Spettro IR della s-triazina a 298 K e 3,47 GPa circa

A questo punto, abbiamo riportato il campione a T e P ambiente. Dopo di che si è osservato al microscopio come appariva il campione, per notare se c'erano delle modificazioni, ma non abbiamo riscontrato nessuno cambiamento. Successivamente, volendo individuare la transizione I-II, abbiamo aumentato la pressione a 0,5 GPa (T ambiente) per poi riscaldare nuovamente. Si aumenta la temperatura in step di 5 K per volta in modo da non far variare bruscamente la pressione. Una volta stabilizzata la T a 335 K, la transizione è stata osservata in compressione tra 0,5 - 0,6 GPa circa (errore sulla misura di P pari a $\pm 0,5$ kbar). Dagli spettri riportati in figura 3.3 è possibile individuare la transizione I-II osservando la rimozione degli splitting dei modi ν_{13} (E'').

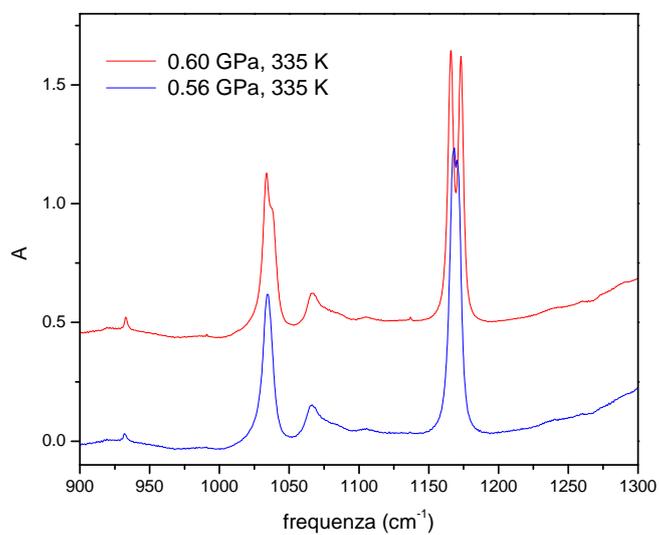


Figura 3.3: Spettro IR della s-triazina che identifica la transizione I-II a 335 K e 0,5 - 0,6 GPa

Abbiamo poi alzato la T, tornando in fase I fino a 400 K. Qui abbiamo nuovamente compresso il campione osservando la transizione a circa 1,12 GPa. I dati ottenuti sono riportati insieme ai valori riportati in letteratura [29] nel nuovo diagramma di fase riportato in figura 3.4.

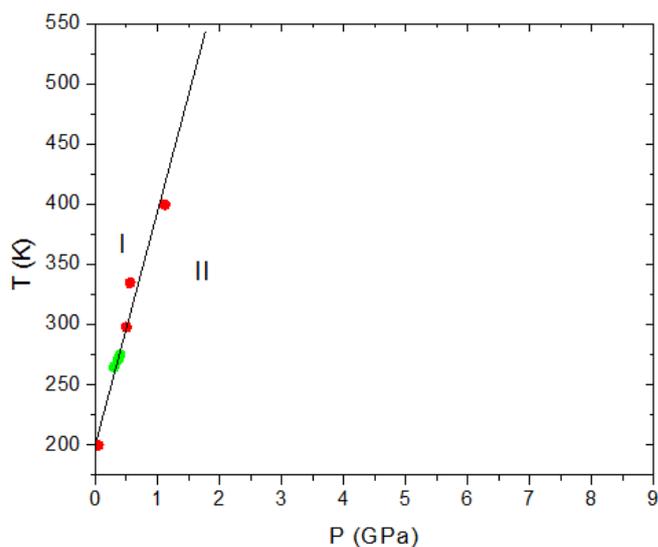


Figura 3.4: Diagramma di fase della s-triazina, rappresentante la transizione I-II. In rosso sono raffigurati i dati acquisiti tramite gli esperimenti, in verde i dati della letteratura [29]

3.2 Reattività

La reattività indotta dalla pressione nella s-triazina è stata studiata fino ad ora solo in fase II mediante la spettroscopia FTIR. Sono state individuate due soglie di pressione a seconda della temperatura: una a 8 GPa e 298 K ed una a 4 GPa e 530 K [20]; identificate dall'apparizione di nuove bande dovute al prodotto e dalla diminuzione di quelle della s-triazina. Tuttavia, nell'esperimento di alta temperatura, non sappiamo quale sia il valore effettivo di soglia, poiché la T è stata aumentata da 298 K a 530 K senza monitorare l'inizio della reazione. Inoltre non si hanno dati sulla reattività in fase I. A tale proposito volendo caratterizzare la reattività del cristallo, abbiamo cercato di individuare le soglie delle reazioni, in funzione della T e della P nelle due fasi. Inoltre abbiamo anche determinando i corrispettivi profili cinetici.

3.2.1 Reazione in fase I

A T ambiente abbiamo portato il campione a circa 1 GPa e gradualmente abbiamo aumentato la temperatura, in step di 5 K ogni 30 minuti, mantenendo la pressione costante. Di volta in volta abbiamo acquisito degli spettri IR in modo da monitorare gli effetti dell'aumento della T. Fino a 400 K e 1,2 GPa non si è verificato nessun cambiamento negli spettri.

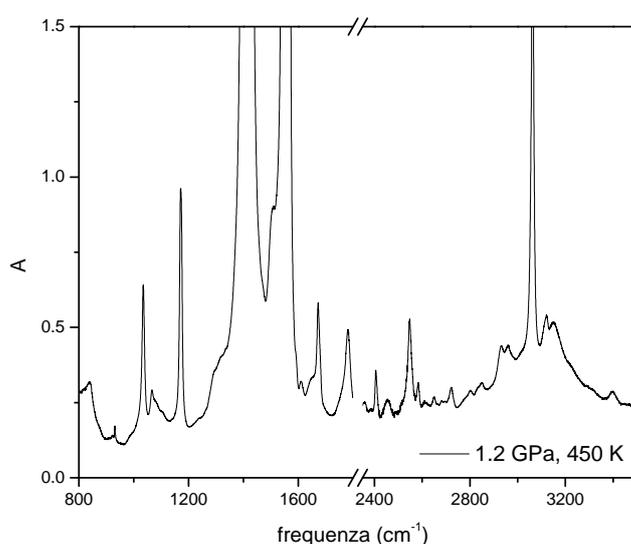


Figura 3.5: Spettro IR della s-triazina prima di aver raggiunto la soglia di pressione di reazione

Aumentando la temperatura si raggiunge la soglia di pressione di reazione in fase I a 450 K e 1,2 Gpa. Confrontando lo spettro riportato in figura 3.5, acquisito in queste condizioni di P/T, con quello riportato in figura 3.6, si osserva la presenza di bande più intense tra 1600 e 800 cm⁻¹, appartenenti a quelle del prodotto di reazione in fase I, dovute probabilmente alla formazione di legami chimici tra gli atomi di carbonio e azoto e tra gli azoti stessi.

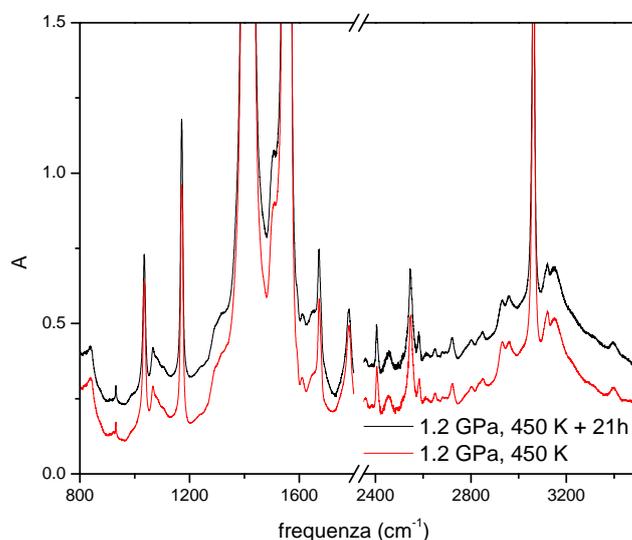


Figura 3.6: Confronto degli spettri della s-triazina prima e dopo la soglia di reazione

Successivamente abbiamo seguito l'evoluzione temporale della reazione a condizioni fisse di P e T misurando spettri IR ogni 2 ore circa, in modo da definire il profilo cinetico. Per questo scopo abbiamo seguito la seguente procedura. Si utilizza una banda della s-triazina (1035 cm^{-1}), di cui si misura l'assorbanza per plottarla in funzione del tempo. L'assorbanza varia linearmente con la concentrazione del prodotto e rappresenta perciò un dato quantitativo dell'abbondanza della specie. Tramite un programma (Fityk) si fitta la banda scelta con una funzione Voigt (una convoluzione di bande laureziane e gaussiane) [41]. L'area integrata, così ottenuta si riporta in grafico, in funzione del tempo. L'evoluzione in tempo dell'intensità integrata della banda viene riprodotta con una legge cinetica: la legge di Avrami [42–44].

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty)e^{[k(t-t_0)]^n} \quad (3.1)$$

A_t è l'assorbanza integrata della banda vibrazionale della s-triazina al tempo t, A_∞ corrisponde all'area integrata della banda della s-triazina alla fine della reazione; k è la costante cinetica ed n il parametro che contiene informazioni sulla dimensionalità di

crescita del prodotto. Nel nostro caso (reazione in fase I) abbiamo ottenuto l'andamento riportato in Figura 3.7.

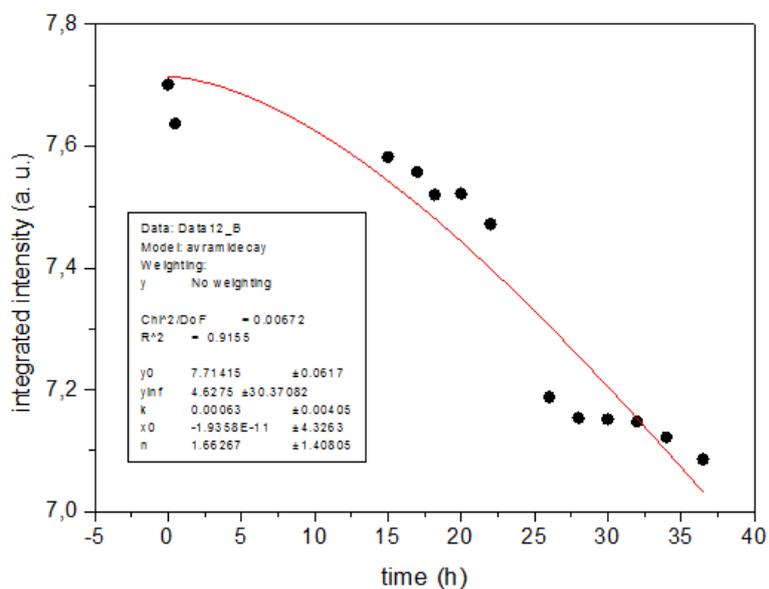


Figura 3.7: Evoluzione in tempo dell'intensità integrata della banda a 1035 cm^{-1} della s-triazina misurata durante la reazione in fase I a 450 K e 1,2 GPa. La linea continua rappresenta il fit con la legge di Avrami

I dati sperimentali possono essere ben riprodotti utilizzando i seguenti valori : $A_\infty = 0$; $k = 0,0002$; $t_0 = 0$; $n = 1,5$. Il valore ottenuto per n non ci permette di individuare la geometria di crescita poiché questo valore può essere ottenuto sia con crescita 1D, 2D e 3D (vedi tabella 3.1) dipendente dalla legge di nucleazione.

Geometria di crescita	Rapporto di nucleazione	n
3D (spheres)	I=0	2,5
	I=k	1,5
	$I=fN_0 e^{(-ft)}$	1,5-2,5
2D (plates)	I=0	2,0
	I=k	1,0
	$I=fN_0 e^{(-ft)}$	1,0-2,0
3D (spheres)	I=0	1,5
	I=k	0,5
	$I=fN_0 e^{(-ft)}$	0,5-1,5

Tabella 3.1: Correlazione tra i valori del parametro n della legge di Avrami e la geometria di crescita per diverse leggi di nucleazione

Il prodotto recuperato osservato al microscopio è di colore nero scuro, e corrisponde ad un composto carbonioso amorfo esteso ricco di azoto.

3.2.2 Reazione in fase II

Dopo aver caricato il campione in cella, abbiamo effettuato l'annealing termico (3 GPa e 400 K). Successivamente abbiamo riportato la DAC a temperatura ambiente, e abbiamo cominciato ad aumentare gradualmente la pressione. Abbiamo monitorato gli effetti dell'aumento di P mediante spettroscopia FTIR, per controllare l'andamento della reazione. Il campione è stato portato a 3 GPa circa (298 K). Dopo di che abbiamo proseguito con l'aumento graduale della pressione, registrando degli spettri di controllo. Giunti a 8,2 GPa si è individuata la soglia di pressione per la s-triazina in fase II a T ambiente. Ciò è mostrato in Figura 3.8 dove si può osservare la formazione di una banda tipica del prodotto intorno a 1650 cm^{-1} . Questo dato ha confermato quello degli esperimenti precedenti, in cui il campione non era stato trattato con l'annealing termico,

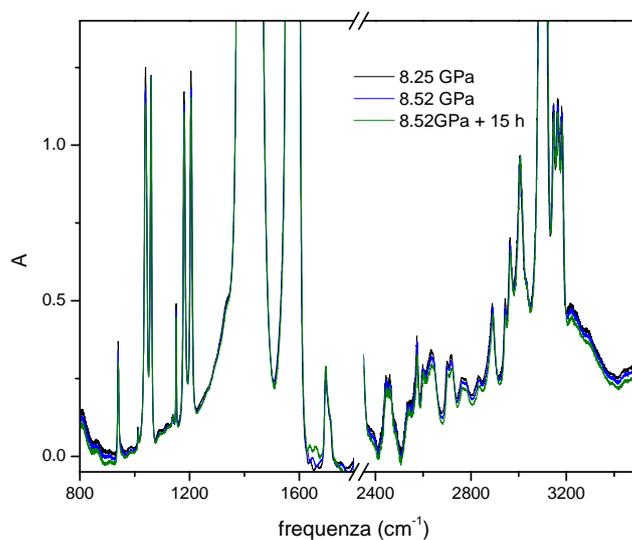


Figura 3.8: Spettri IR della s-triazina a temperatura ambiente

permettendo così di escludere una reazione principalemnte attivata dai difetti reticolari. Un altro campione è stato prima compresso a T ambiente fino a 4-5 GPa. Raggiunta tale pressione, si è aumentato la T fino a 430 K con step veloci (di circa 100 K); poiché gli esperimenti precedenti avevano mostrato che la s-triazina è ancora stabile a questa temperatura. Dopo di ché abbiamo aumentato la temperatura in step di 2-3-K, ogni 30 minuti, arrivando a 530 K. Ad ogni step abbiamo fatto degli spettri di controllo. Aumentando la T la pressione tende a salire, per cui è necessario rilasciare la P in membrana per mantenere la P costante. Fino a 490 K non abbiamo osservato nulla di significativo.

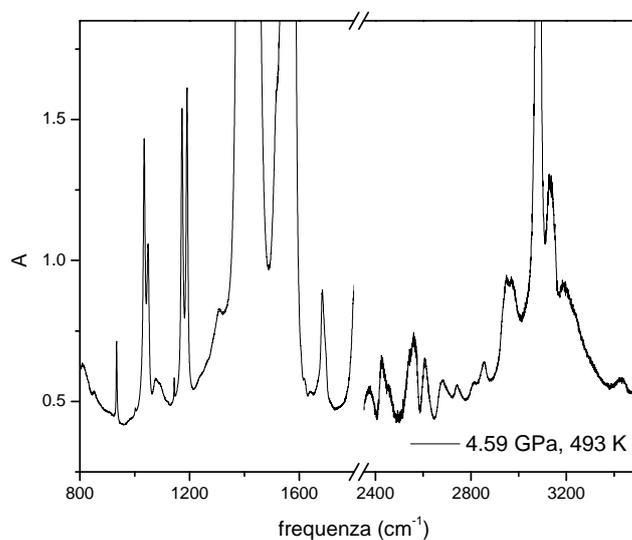


Figura 3.9: Spettro IR della s-triazina prima della soglia di reazione

Durante il riscaldamento il numero dei conteggi al detector diminuisce a causa dell'assorbimento del materiale desorbito da tutte le componenti metalliche che vengono scaldate e che si deposita sugli specchi prossimi alla cella. Proseguendo con l'innalzamento della T e acquisendo via via gli spettri, si osserva che la soglia di reazione è a 520 K circa. A questa T si osserva la comparsa delle bande del prodotto tra 1300 e 1700 cm⁻¹ come si vede in figura 3.10.

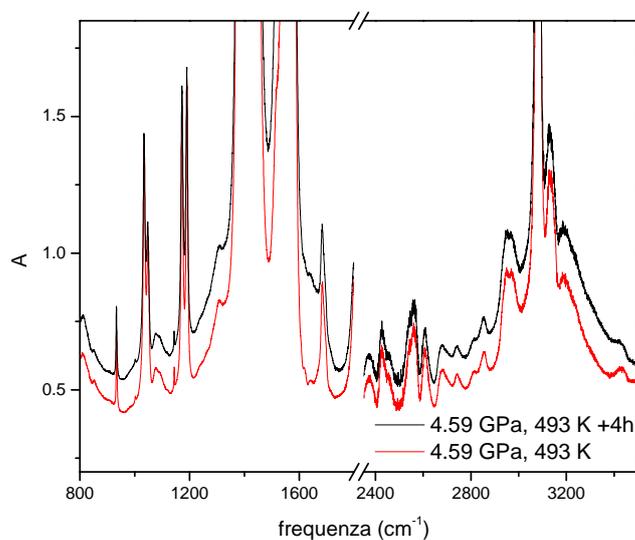


Figura 3.10: Spettro IR della s-triazina in fase II a 493K

Confrontando questi spettri con quelli registrati durante la reazione in fase II a temperatura ambiente, è possibile notare che anche in questo caso l'inizio di essa è dato dalla formazione di bande a 1290 e 1660 cm^{-1} , caratteristiche della trasformazione chimica della s-triazina. La reazione è stata monitorata a 530 K , acquisendo gli spettri ogni 2 ore circa (vedi Figura 3.11), in modo tale da potersi ricavare la cinetica corrispondente. Dopo 26 ore la s-triazina si è esaurita completamente, e lo spettro IR è quello del solo prodotto di reazione.

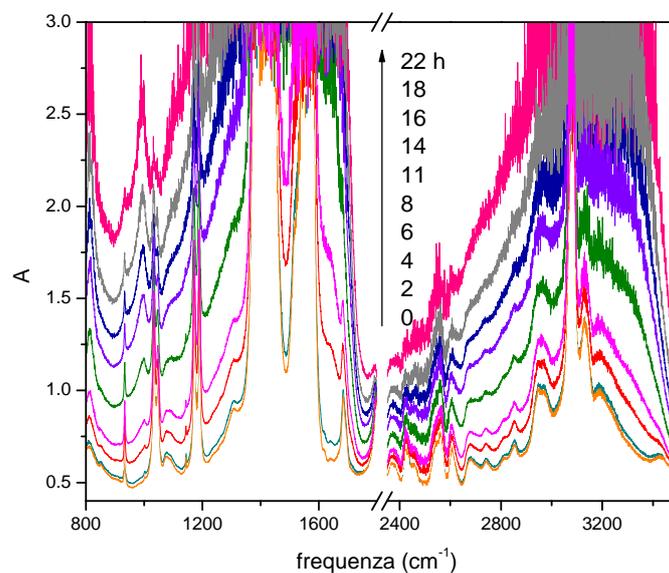


Figura 3.11: Spettri IR della s-triazina relativi alla cinetica di reazione in fase II a 530K e 4,6 GPa

Si raffredda il campione e si effettuano gli spettri a 298 K ed a 4 GPa e poi in decompressione a T ambiente. Gli spettri sono molto saturi, a causa dei bassi conteggi, e confrontandoli con quelli fatti in precedenza non permettono di ricavare informazioni utili.

Il prodotto osservato al microscopio è di colore nero. Quest'ultimo è stato recuperato dalla cella (si trova all'interno del gasket), in modo da misurare la diffrazione X per verificarne la cristallinità. Per campioni con queste dimensioni e spessore è necessario utilizzare luce di sincrotrone. I risultati di diffrazione X sono riportati in seguito. Dopo aver recuperato il prodotto piccole quantità di esso sono rimaste sui diamanti della DAC; perciò abbiamo acquisito ulteriori spettri di controllo in modo da poterli confrontare con quelli fatti in precedenza, e notare se ci sono delle diversità. Questo materiale recuperato appare di colore rosso con caratteristiche morfologiche che sembrano in parte amorfe

e in parte cristalline (vedi figura 3.12).

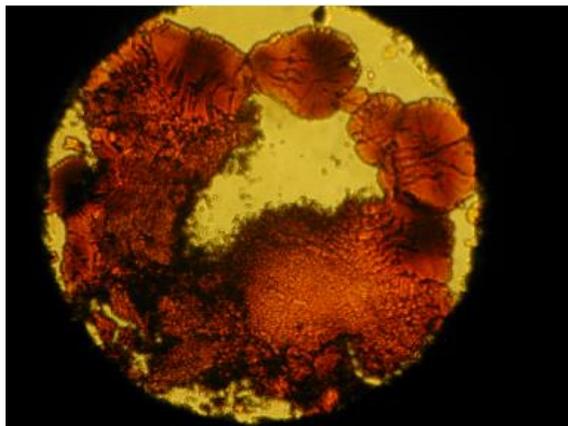


Figura 3.12: Immagine al microscopio, delle piccole quantità del prodotto di reazione in fase II rimasto sui diamanti

Purtroppo il prodotto non è distribuito in maniera uniforme, rendendo molto difficile l'acquisizione di spettri FTIR. Per ovviare a questo problema abbiamo utilizzato gli obiettivi Cassegrain per avere più risoluzione spaziale. Uno spettro acquisito in questo modo è riportato in figura 3.13, ed è comparabile a quelli fatti in precedenza.

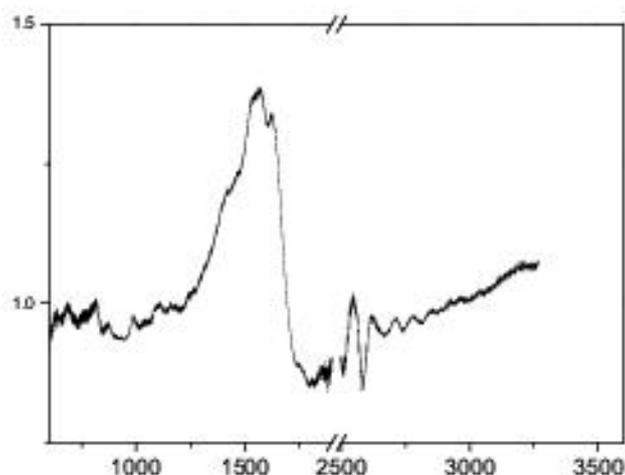


Figura 3.13: Spettro IR della s-triazina misurato con gli obiettivi Cassegrain

Confrontando uno spettro di questo tipo con quello ottenuto comprimendo del materiale ottenuto per il benzene a-C:H, CVD di miscele N_2 / CH_4 , del prodotto di reazione della s-triazina indotta dalla fotoeccitazione ad alta pressione e dalla s-triazina compressa fino a 20 GPa (a T ambiente), si osservano come nei casi elencati ampi assorbimenti dovuti a : stretching degli N-H terminali a 3400 cm^{-1} ; stretching degli N=N a 1560 cm^{-1} di N=N-CH₃ o N=N-H terminali; stretching degli N=N a 1420 cm^{-1} ; C-N stretching di gruppi N=N-C a 1045 e 1255 cm^{-1} ; stretching dei C=N a 1635 cm^{-1} . Oltre a questi assorbimenti intensi compaiono anche delle bande più strette a 815 cm^{-1} dovute a -NH₂ wagging, a 990 cm^{-1} dovute a stretching C-N e a circa 2900 cm^{-1} dovute a stretching dei C-H sp³ (vedi figura 3.14).

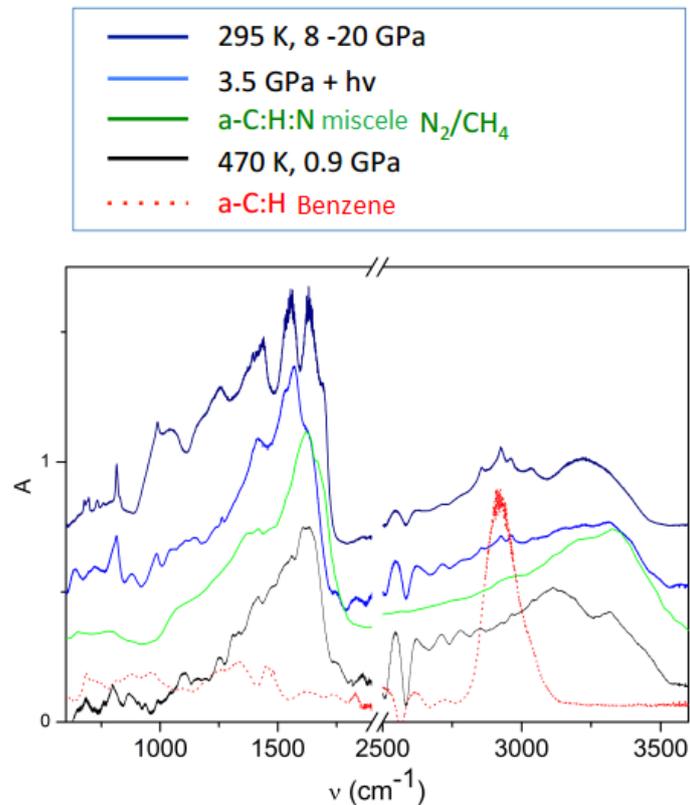


Figura 3.14: Spettro IR di prodotti di reazione a diverse condizioni di P/T

Per il profilo cinetico della reazione in fase II ad alta T, si è scelto di seguire una overtone della s-triazina (4060 cm^{-1}), la cui forma di riga non è alterata dalla formazione del prodotto, inoltre le altre bande dello spettro hanno raggiunto una intensità troppo bassa a 530 K (es. 933 cm^{-1}). L'evoluzione in tempo dell'intensità integrata della banda considerata viene riprodotta nuovamente con la legge di Avrami (figura 3.15). In questo caso dal fit ottengo un valore di n pari a 3 che corrisponde ad una crescita tridimensionale. La costante k è 0,00063. Dalla tabella 3.1 possiamo osservare che $n = 3$ si verifica solo per una velocità di nucleazione pari a zero, che se fosse valida anche per la fase I implicherebbe una crescita monodimensionale per la reazione in fase I, essendo in quel caso $n = 1,5$.

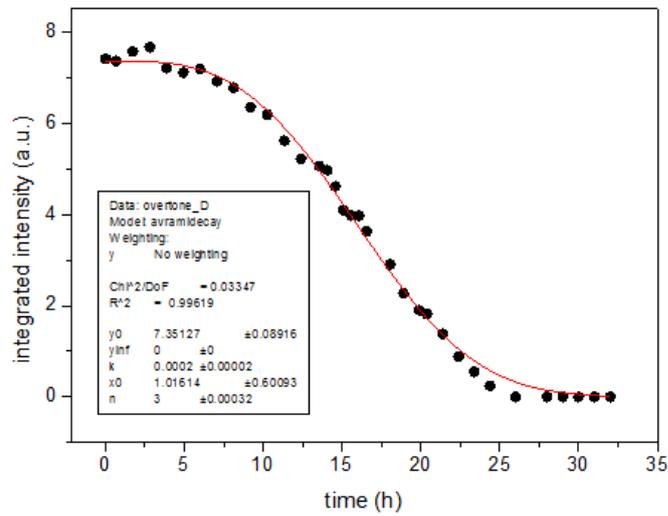


Figura 3.15: Evoluzione in tempo dell'intensità integrata della banda a 4060 cm^{-1} della s-triazina durante la reazione in fase II a 520K e 4,6 GPa riprodotta con la legge di Avrami

Riportando nel grafico P-T i risultati relativi alla transizione di fase I-II ed alle soglie di reazione in fase II, ottengo il diagramma riportato in figura 3.16.

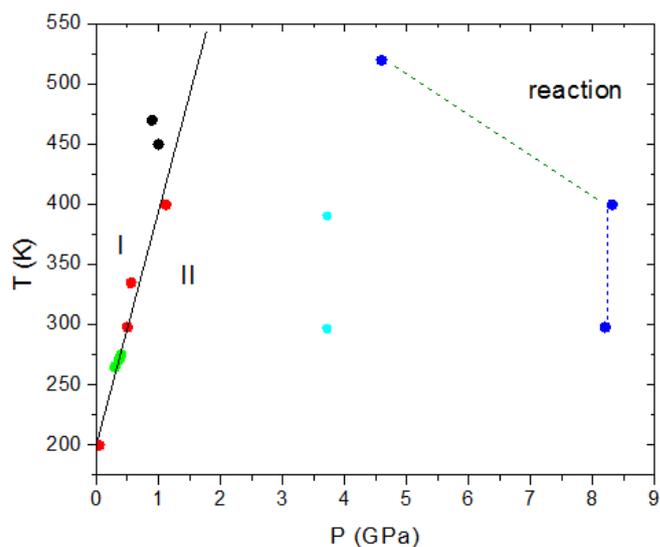


Figura 3.16: Diagramma di fase della s-triazina, rappresentante la transizione I-II e il limite di stabilità delle due fasi. In rosso sono riportati i dati relativi alla transizione I-II che abbiamo misurato, in verde i dati di letteratura inerenti alla transizione di fase I-II [29], in nero la reattività osservata in fase I, in blu la reattività osservata in fase II e in celeste i punti P/T dove la reazione è stata fotoindotta

Dall'analisi dello diffrazione X del prodotto di reazione in fase II, riportata in Figura 3.17, si nota innanzitutto l'elevata cristallinità e l'ottenimento di un pattern completamente diverso da quello delle fasi I e II.

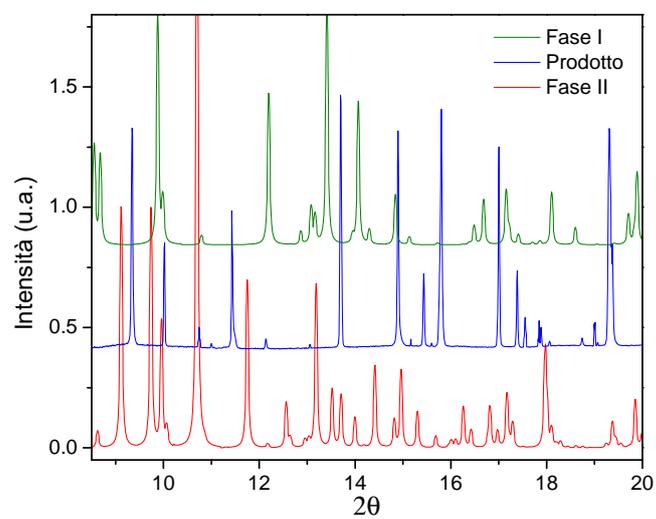


Figura 3.17: Spettro di diffrazione X del campione recuperato dalla reazione a 520K e 4,6 GPa, confrontato con le diffrazioni delle fasi I e II della triazina. La λ di emissione utilizzata è pari a 0,4153 Å

Capitolo 4

Discussione

In questo progetto di tesi abbiamo studiato la transizione di fase I-II della s-triazina, definendone il bordo fino a 400 K. Volendo caratterizzare la reattività della molecola, abbiamo cercato di individuare le soglie di reazione appartenenti alla fase I e alle fase II a P e T diverse, determinando anche il profilo cinetico delle due reazioni.

Dagli esperimenti effettuati risulta che la temperatura della transizione I-II cresce linearmente con la pressione (vedi figura 4.1). Un fit lineare di questi dati e di quelli già riportati in letteratura mostra una pendenza di $185,32 \text{ cm}^{-1}/\text{Gpa}$. Da 200 K a P ambien-

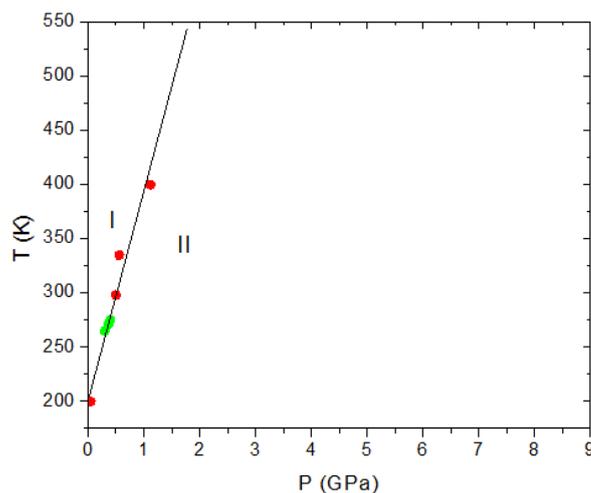


Figura 4.1: Diagramma di fase della s-triazina, rappresentante la transizione I-II

te a 400 K e 1,12 GPa (fase II). La fase I ha una struttura romboedrica $R\bar{3}c$ (D^6_{3d} ; $Z = 2$), la fase II è monoclina $C2/c$ (C^6_{2h} ; $Z = 2$). Dal punto di vista strutturale, a pressione ambiente (fase I) si hanno brevi contatti intermolecolari, tra i C...N dello stesso piano (3.5 Å); dato che le interazioni tra i legami N...H sono ostacolate da un angolo CHN sfavorevole. Mentre le distanze tra i C...C delle molecole vicine sono il 6% più lunghe a T e P ambiente, come i contatti dei C...N tra i piani adiacenti. La transizione dalla fase I alla fase II avviene attraverso una rotazione della molecola rispetto all'asse b di circa 12,5° con conseguente passaggio da una struttura romboedrica a una monoclina [37]. La transizione è stata monitorata mediante la spettroscopia FTIR. Questa ci ha permesso di poter osservare le possibili modificazioni dei modi vibrazionali della s-triazina, legate all'effetto della pressione sulla molecola e alla transizione di fase.

Dal punto di vista della reattività, la s-triazina presenta delle caratteristiche interessanti che la differenziano dalle altre molecole aromatiche o eteroaromatiche simili ad essa. La molecola è molto più vicina ad un composto come il benzene anche se può presentare una maggiore selettività per quanto riguarda l'attacco chimico, piuttosto che ha un eteroaromatico tipo la piridina. Analogamente al benzene nella s-triazina non avvengono reazioni guidate dai difetti cristallini come invece si verifica nell'indolo o nella piridina. Questo lo abbiamo potuto confermare, dato che nel nostro esperimento una volta eseguito l'annealing termico sul campione in cella, non si sono riscontrati cambiamenti di nessun tipo, sia a livello di reazione che a livello di transizione I-II rispetto al campione non trattato con l'annealing termico. La soglia di reazione a T ambiente è la stessa ovvero 8,2 GPa e dato che l'annealing serve a eliminare possibili difetti strutturali dovuti alla transizione I-II, una minore quantità di questi difetti potrebbe alzare la soglia di P necessaria per la reazione. Ma abbiamo verificato che questo non avviene. Ciò significa che anche nel campione senza annealing o non erano presenti difetti in misura tale da alterare la reattività, oppure più probabilmente quest'ultima è indotta dalla struttura del cristallo.

Dallo studio della reattività della s-triazina abbiamo definito le soglie di reazione: a 450 K e 1,2 GPa per la reazione in fase I, a 525 K e 4,6 GPa e 8,2 GPa a 300 K e 400 K. per la reazione in fase II. Grazie agli esperimenti effettuati abbiamo confermato che con l'aumento della temperatura si abbassa la pressione di reazione, e si ha una cine-

tica più veloce. Questo comportamento è stato riscontrato anche nel benzene, dove le condizioni di P-T a cui si osserva la reazione sono determinate da un compromesso tra compressibilità del cristallo e ampiezza del movimento delle molecole legata ai moti collettivi del reticolo che determinano un bordo di stabilità linearmente decrescente con la pressione [3]. Questo tipo di fenomeno non si verifica nella s-triazina. Infatti a 8 GPa si osserva l'innesco della reazione in un intervallo ampio di temperatura come se il processo di innesco non dipendesse dai moti reticolari. Effettivamente questa è la pressione dove il processo di destabilizzazione dell'anello aromatico, per effetto dell'innalzamento dell'energia degli orbitali π , si completa. Si può pensare che questo bordo reattivo tra l'altro molto esteso in P sia legato in realtà alla variazione della struttura elettronica con la pressione, indicando che la s-triazina non può esistere a pressioni maggiori indipendentemente da T.

I processi reattivi ad alta P/T portano alla formazione di prodotti di reazione, con caratteristiche differenti in base alle condizioni in cui sono stati ottenuti, così che il prodotto di sintesi può cambiare colore e proprietà meccaniche col variare della pressione di reazione. Nel caso della s-triazina il prodotto ottenuto al di sopra di 8 GPa è giallo e fragile. Questo sta a indicare che c'è meno coniugazione dei legami che costituiscono il prodotto e c'è un alto contenuto di gruppi terminali. Il prodotto ottenuto nelle reazioni ad alta temperatura e bassa pressione ha invece un colore rosso scuro ed è duro e resistente, presumibilmente per un'alta coniugazione che potrebbe essere dovuta alla formazione di un polimero esteso. Nel nostro esperimento abbiamo recuperato un prodotto di reazione di colore nero, il cui pattern di diffrazione misurato con la luce di sincrotrone, ha mostrato una cristallinità molto elevata. L'analisi di questo pattern è attualmente in corso ma la struttura cristallina del prodotto sebbene diversa sia dalla fase I che dalla fase II non è ancora stata ottenuta.

Per quanto riguarda l'analisi degli spettri dei prodotti di reazione, in generale si osservano bande caratteristiche di gruppi azinici, immino e azo, e se è stata effettuata una decompressione si osservano picchi che evidenziano la presenza di un'ammina primaria alifatica (come nel caso del prodotto di reazione della s-triazina decompresso da 20 GPa a P ambiente e T 298 K). Le bande caratteristiche dell'inizio della reazione cadono tra 1600 e 800 cm^{-1} e corrispondono alla formazione di legami chimici tra gli atomi di

carbonio e azoto e tra gli azoti stessi.

In questa tesi abbiamo determinato anche i profili cinetici, delle reazioni in fase I e II. Per questo scopo abbiamo studiato, l'evoluzione in tempo dell'intensità integrata di una banda spettrale della s-triazina tramite una legge cinetica: la legge di Avrami. Questa legge ci dà importanti informazioni sulla dimensionalità di crescita del prodotto indicando una crescita tridimensionale che potrebbe non essere comparabile con un prodotto esteso formatosi per lo sviluppo della reazione nei piani.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi abbiamo studiato la reattività ad alta pressione e temperatura della s-triazina. Abbiamo cercato di caratterizzare il diagramma di fase della s-triazina, compiendo degli esperimenti volti a determinare le soglie di reazione appartenenti alla fase I e alle fasi II in diverse condizioni di P e T. Abbiamo investigato il ruolo dei difetti strutturali del cristallo nella reattività della molecola. In aggiunta a questo abbiamo studiato l'evoluzione del processo di reazione, ricavando il profilo cinetico delle reazioni nelle due fasi. Le informazioni che abbiamo ottenuto, ci hanno permesso di ampliare il bagaglio di conoscenze sul comportamento della s-triazina ad alte P/T. Infatti abbiamo esteso la caratterizzazione della transizione di fase I-II fino a 400 K e abbiamo ottenuto una miglior caratterizzazione della reattività della molecola, dato che fino ad ora era stata studiata solo la reattività appartenente alla fase II. La reattività sembra non essere indotta da difetti cristallini, quindi probabilmente è la struttura cristallina stessa che gioca un ruolo importante in tutto questo. Per quanto riguarda le soglie di reazione, esse si abbassano all'aumentare della T, anche se a pressioni superiori a 8 GPa non c'è più dipendenza dalla temperatura.

Questo comportamento sembra suggerire una competizione tra la struttura del cristallo e la sua dinamica regolata dalla temperatura e quella elettronica della molecola nell'attivare la reazione. Per pressioni superiori a 8 GPa la destabilizzazione dell'anello dovuta alla sovrapposizione degli orbitali π sembra essere alla base del processo reattivo, facendo sì che questo non dipenda dalla temperatura. A pressioni inferiori la soglia di temperatura aumenta come osservato nel benzene, dove ciò è stato quantitativamente messo in relazione con l'ampiezza dei modi reticolari, che compensava l'allontanamento tra le molecole dovuto alla ridotta densità.

I diversi prodotti ottenuti a seconda della P, le diverse cinetiche che indicano crescite diverse del prodotto esteso dipendentemente dalle condizioni di P-T e soprattutto la cristallinità osservata nel prodotto sintetizzato a 4 GPa e 530 K e recuperato a condizioni ambiente, dove è perfettamente stabile, indicano le potenzialità di questa sintesi nel campo dei materiali energetici dove un materiale di questo tipo potrebbe essere impiegato per stoccaggio di energia o come esplosivo o propellente.

Come sviluppi futuri, è opportuno individuare il meccanismo di innesco della reazione che può venire solo da uno studio del ruolo della struttura cristallina nella reattività della molecola, che richiede misure di diffrazione X delle fasi I e II in funzione di P e T e il monitoraggio della reazione stessa.

Bibliografia

- [1] R. Bini and V. Schettino, *Materials Under Extreme Conditions - Molecular Crystals at High Pressure*. Imperial College Press, 2013.
- [2] M. D. Cohen and G. M. J. Schmidt, "Topochemistry. Part I. A survey," *J. Chem. Soc.*, p. 1996, 1964.
- [3] L. Ciabini, M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, V. Schettino, and S. Raugei, "Triggering dynamics of the high-pressure benzene amorphization," *Nat. Mat.*, vol. 6, no. 1, p. 39, 2007.
- [4] H. G. Drickamer and C. W. Frank, *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*. London: Chapman and Hall, 1973.
- [5] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, and V. Schettino, "The high-pressure chemistry of butadiene crystal," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 4, 2003.
- [6] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, and V. Schettino, "Laser-induced selectivity for dimerization versus polymerization of butadiene under pressure," *Science*, vol. 295, no. 5562, p. 2058, 2002.
- [7] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, and V. Schettino, "High-pressure synthesis of crystalline polyethylene using optical catalysis," *Nat. Mat.*, vol. 3, no. 7, p. 470, 2004.
- [8] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, and V. Schettino, "Pressure-induced polymerization in solid ethylene," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 46, p. 21658, 2005.

- [9] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, and V. Schettino, "Dimerization and polymerization of isoprene at high pressures," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 15, pp. 3910–3917, 2007. PMID: 17388560.
- [10] M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, and V. Schettino, "Fourier transform infrared study of the pressure and laser induced polymerization of solid acetylene," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 14, p. 5991, 2000.
- [11] L. Ciabini, M. Santoro, R. Bini, and V. Schettino, "High pressure reactivity of solid benzene probed by infrared spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 7, p. 2928, 2002.
- [12] S. Fanetti, M. Citroni, and R. Bini, "Structure and reactivity of pyridine crystal under pressure," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 20, pp. –, 2011.
- [13] M. Citroni, B. Costantini, R. Bini, and V. Schettino, "Crystalline indole at high pressure: Chemical stability, electronic, and vibrational properties," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 41, pp. 13526–13535, 2009. PMID: 19769333.
- [14] M. Gauthier, J. C. Chervin, and P. Pruzan, "Polymerization of benzene and thiophene at high pressure: What is the reaction path?," *High Pressure Research*, vol. 9, no. 1-6, pp. 300–304, 1992.
- [15] M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, and V. Schettino, "High pressure reactivity of solid furan probed by infrared and raman spectroscopy," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 3, 2003.
- [16] M. I. Eremets, A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, and R. Dzivenko, Dymitro A. and Boehler, "Single-bonded cubic form of nitrogen," *Nature Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 558–563, 2004. PMID: 21936571.
- [17] Y.-F. Lu, S.-T. Lo, J.-C. Lin, W. Zhang, J.-Y. Lu, F.-H. Liu, C.-M. Tseng, Y.-H. Lee, C.-T. Liang, and L.-J. Li, "Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: Synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport," *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6522–6532, 2013. PMID: 23879622.

- [18] X. Li, J. Zhang, L. Shen, Y. Ma, W. Lei, Q. Cui, and G. Zou, "Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine," *Applied Physics A*, vol. 94, no. 2, pp. 387–392, 2009.
- [19] P. F. McMillan, V. Lees, E. Quirico, G. Montagnac, A. Sella, B. Reynard, P. Simon, E. Bailey, M. Deifallah, and F. Corà, "Graphitic carbon nitride $c_6n_9h_3 \cdot hcl$: Characterisation by {UV} and near-ir {FT} raman spectroscopy," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 10, pp. 2670 – 2677, 2009.
- [20] M. Citroni, S. Fanetti, and R. Bini, "Pressure and laser-induced reactivity in crystalline s-triazine," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 19, pp. 10284–10290, 2014.
- [21] S. Fanetti, M. Citroni, and R. Bini, "Tuning the aromaticity of s-triazine in the crystal phase by pressure," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 25, pp. 13764–13768, 2014.
- [22] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg, "Specific volume measurements of cu, mo, pd, and ag and calibration of the ruby r1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 mbar," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 6, 1978.
- [23] K. Syassen, "Ruby under pressure," *High Pressure Research*, vol. 28, no. 2, pp. 75–126, 2008.
- [24] R. Bini, R. Ballerini, G. Pratesi, and H. J. Jodl, "Experimental setup for Fourier transform infrared spectroscopy studies in condensed matter at high pressure and low temperatures," *Rev. Sci. Instr.*, vol. 68, no. 8, p. 3154, 1997.
- [25] R. Bini, R. Ballerini, G. Pratesi, and H. J. Jodl, "Experimental setup for fourier transform infrared spectroscopy studies in condensed matter at high pressure and low temperatures," *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, pp. 3154–3160, Aug 1997.
- [26] P. J. Wheatley, "The crystal and molecular structure of s-triazine," *Acta Crystallographica*, vol. 8, pp. 224–226, Apr 1955.

- [27] S. J. Daunt, H. F. Shurvell, and L. Pazdernik, "The solid state vibrational spectra of s-triazine and s-triazine-d₃ and the monoclinic to rhombohedral phase transition," *J. Raman Spectr.*, vol. 4, no. 2, p. 205, 1975.
- [28] P. Coppens and T. M. Sabine, "A low-temperature phase transition in s-triazine," *Molecular Crystals*, vol. 3, no. 4, pp. 507–512, 1968.
- [29] M. T. Dove and P. J. S. Ewen, "A Raman-scattering study of the pressure-induced phase-transition in s-triazine," *J. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 4, p. 2026, 1985.
- [30] S. M. Prasad, A. I. M. Rae, A. W. Hewat, and G. S. Pawley, "The crystal structure of s-triazine at 5K," *J. Phys. C Solid State*, vol. 14, no. 31, p. L929, 1981.
- [31] J. S. Brinen and L. Goodman, "Sequence and spacing of $n \rightarrow \pi$ transitions in s-triazine," *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 2, p. 482, 1959.
- [32] L. Goodman and R. W. Harrell, "Calculation of $n \rightarrow \pi$ transition energies in n-heterocyclic molecules by a one-electron approximation," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 5, p. 1131, 1959.
- [33] G. Fischer and G. J. Small, "Jahn-Teller distortion of s-triazine in its lowest excited singlet state," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 12, p. 5934, 1972.
- [34] J. D. Webb, K. M. Swift, and E. R. Bernstein, "Vibronic assignments and vibronic coupling in the $^1E''$ state of sym-triazine by two photon spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 73, no. 10, p. 4891, 1980.
- [35] M. Heaven, T. Sears, V. E. Bondybey, and T. A. Miller, "The free jet cooled, laser induced fluorescence spectrum of sym-triazine," *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 11, p. 5271, 1981.
- [36] R. C. Hirt, F. Halverson, and R. G. Schmitt, "s-Triazine. II. The Near Ultraviolet Absorption Spectrum," *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 6, p. 1148, 1954.
- [37] J. H. Smith and A. I. M. Rae, "The structural phase change in s-triazine. i. the crystal structure of the low-temperature phase," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 11, no. 9, p. 1761, 1978.

- [38] M. Oron, A. Zussman, and E. Rapoport, “ ^{14}N pnr study of the effect of pressure on the phase transition and molecular reorientation in s-triazine,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 68, no. 3, 1978.
- [39] J. Eckert, C. F. Jr., and I. Heilmann, “Neutron scattering study of the phase transition in s-triazine at high pressure,” *Solid State Communications*, vol. 41, no. 11, pp. 839 – 842, 1982.
- [40] M. Citroni, S. Fanetti, P. Foggi, and R. Bini, “Non-linear optical properties of molecular systems under high static pressures,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 500, no. 2, p. 022003, 2014.
- [41] M. Wojdyr, “*Fityk*: a general-purpose peak fitting program,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, pp. 1126–1128, Oct 2010.
- [42] M. Avrami, “Kinetics of phase change. i general theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, no. 12, 1939.
- [43] M. Avrami, “Kinetics of phase change. ii transformation time relations for random distribution of nuclei,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, no. 2, 1940.
- [44] M. Avrami, “Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. iii,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 2, 1941.

Ringraziamenti

Le persone che dovrei ringraziare sono molte, dato che il mio cammino verso la laurea è stato decisamente lungo e ricco di difficoltà, ma soprattutto pieno di sorprese, gioie e momenti indimenticabili che rimarranno indelebili nella mia mente!

In primo luogo ringrazio i miei genitori, che mi hanno dato la possibilità di poter studiare, cosa non da poco, cercando di darmi tutto il sostegno possibile durante questo mio percorso. Vorrei ringraziare anche la mia ragazza, per l'affetto, la comprensione e l'incoraggiamento che da parte sua ho ricevuto.

Colgo l'occasione per dire grazie al Prof. Roberto Bini, che mi ha dato la possibilità di entrare in tesi da lui e che mi ha compreso, sopportato e aiutato con pazienza e dedizione. Mi ha proposto un progetto davvero interessante, che ha contribuito ad accrescere la mia volontà di studiare e di andare avanti in questi ultimi mesi. Ringrazio la mia correlatrice Dott.ssa Margherita Citroni e anche Dott. Samuele Fanetti e Dott. Marcelo Medre, i quali mi hanno dato un grande appoggio, facendomi interessare alla materia e fornendomi qualsiasi tipo di informazione di cui ho avuto bisogno. Tutta la mia gratitudine va anche a Dott. Matteo Ceppatelli, Dott. Demetrio Scelta e Dott. Marco Pagliari - "ci son troppi pratesi al Lens" (cit.) - che hanno mostrato sempre interesse al mio progetto di tesi, dandomi a loro volta supporto e aiuto quando ce n'è stato bisogno.

Vorrei porgere anche sentiti ringraziamenti al Prof. Gianni Cardini che mi ha dato un piccolo contributo per scrivere questa tesi.

Esprimo la mia riconoscenza verso tutti quei Professori che hanno cercato di darmi una mano quando gliel'ho chiesta, che hanno saputo consigliarmi la strada giusta da intraprendere e che hanno insegnato con passione nell'intento di voler trasmettere qualcosa. Vorrei ringraziare il mio compagno di laboratorio Alessandro Chen, con il quale ho con-

diviso gran parte del periodo di tesi. Insieme abbiamo affrontato qualsiasi problema che ci siamo trovati davanti (ogni minuto ne spuntava uno, tutta colpa delle norme burocratiche dell'Università di Firenze). A lui auguro buona fortuna per tutto.

Un grande grazie va a tutti i ragazzi del mio corso di laurea, con i quali ho passato gran parte delle mie giornate al polo scientifico tra lezioni e ore di studio estenuanti, partite ricche di agonismo a carte ed a Worms, cene e feste spassose. Inoltre ci sono sempre stati quando ho avuto bisogno di una mano. Per cui un ringraziamento speciale va ad Amabile, Tesi (la tua tesi mi è stata di grande aiuto), Bessi, Luche, Cirri, Berni, Benelli, Mungianu, Briganti, Bernardo, Jack, Croce, Sciortino, Duccio, Venturini, Domenichini, Olio, Folliero, Caratelli, Ligi, Caselli, Xhenti, Vanni (il tuo computer è stato fondamentale), Crulli, Masi, Baha, Crocini, Colzi, Sordi, Giusti, Ravagli, Mancuso (Fenara for president), Casarano, Bucelli, il mio amico fisico dell'aula di informatica (non ricordo mai il tuo nome!), il personale addetto all'aula computer e alla biblioteca e tutti gli amici del polo di cui mi sono dimenticato.

Inoltre ringrazio i miei amici di Prato, di Firenze, i miei compagni di squadra (Forza P.A.P.) e i componenti dei miei due gruppi. Perciò il mio più sincero grazie è rivolto a Gale, Giova, Donno, Lore, Simo, Jessy, Giordi e tutti ragazzi della Misericordia di Galciana; Mirko, Dani, Emi (i bamba), Faggi (clamorosooo), Gianluca, Mage, Cudia, Bernok, Menci, Chiti, Paoli, Soffi, Bianucci, Zompa, Duranti, Klaus, Magnolfi, Brandini, Mutu, Fabio, Bartolotti, Lore, Tiziano, Edo, Gloria, Sandra, Banci, Vivi, Viterbo, Grima, Rossi, Gozzi, Panza, Naomi, Falciani e chiunque mi sia scordato.

Per farla breve un ringraziamento generale va a tutti coloro a cui voglio bene e a chi da sempre mi dà man forte nella vita di tutti i giorni.