

**Alma Mater Studiorum**  
**Università di Bologna**

**Facoltà di Chimica Industriale**  
**Corso di laurea Magistrale in Chimica Industriale**

**Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica**

**STUDIO SPETTROSCOPICO DELLA REAZIONE  
FOTOCHIMICA SOLIDO-SOLIDO DEL 9,10-  
DINITRO-ANTRACENE AD ANTRACHINONE**

Presentata da:  
**TOMMASO SALZILLO**

Relatore:  
**Prof. ALDO BRILLANTE**

Co-Relatori:  
Dott.ssa **ELISABETTA VENUTI**  
Dott. **IVANO BILOTTI**  
Prof. **RAFFAELE G. DELLA VALLE**

**Sessione II**

---

**Anno accademico 2010/11**

---





## Sommario

|   |    |
|---|----|
| 1. Introduzione .....   | 6  |
| 1.1 Reazioni fotochimiche allo stato solido .....   | 6  |
| 1.2 Eccitoni in cristalli molecolari .....  | 7  |
| 1.3 Il principio topochimico .....  | 8  |
| 1.3 Effetto della pressione .....   | 10 |
| 1.4 Scopo della tesi .....  | 11 |
| 2 Strumentazione .....  | 13 |
| 2.1 Introduzione .....  | 13 |
| 2.2 Spettroscopia Raman .....   | 13 |
| 2.2.1 I livelli energetici nella spettroscopia Raman .....  | 14 |
| 2.2.2 Regole di selezione .....   | 15 |
| 2.2.3 Schema dello strumento .....  | 18 |
| 2.2.4 Sorgente eccitatrice .....  | 19 |
| 2.2.5 Elemento disperdente .....  | 20 |
| 2.2.6 I rivelatori .....  | 21 |
| 2.2.7 Configurazioni strumentali .....  | 22 |
| 2.2.8 Microscopia confocale .....   | 24 |
| 2.2.9 Raman imaging .....   | 25 |
| 2.3 La cella per alte pressioni .....   | 27 |
| 2.3.1 Finestre ottiche .....  | 28 |
| 2.3.2 Il gasket .....   | 31 |
| 2.3.3 Il meccanismo di compressione .....   | 32 |
| 2.3.4 Il mezzo idrostatico .....  | 35 |
| 2.4 La misura della pressione - Il metodo della calibrazione della pressione con la fluorescenza del rubino ..... | 36 |
| 2.5 Sistemi di eccitazione uv-vis e modalità di irraggiamento per la reazione fotochimica .....                   | 39 |
| 3 Analisi vibrazionale Raman dei cristalli di 9,10-dinitroantracene ed antrachinone .....                         | 43 |
| 3.1 I modi vibrazionali dei cristalli, l'analisi del gruppo fattore <sup>[18]</sup> .....                         | 43 |
| 3.2 9,10-dinitroantracene .....   | 48 |
| 3.2.1 Struttura cristallina del 9,10-dinitroantracene .....   | 48 |
| 3.2.2 Analisi del gruppo fattore del DNO <sub>2</sub> A .....   | 51 |
| 3.2.3 Spettri Raman del DNO <sub>2</sub> A .....  | 52 |
| 3.3 Antrachinone .....  | 54 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.3.1 | Struttura cristallina dell' Antrachinone .....   | 54  |
| 3.3.2 | Analisi del gruppo fattore dell' AQ.....   | 56  |
| 3.3.3 | Effetto della anisotropia del cristallo sullo spettro Raman.....                                       | 58  |
| 3.3.3 | Spettri Raman dell'AQ.....   | 61  |
| 3.4   | Spettri vibrazionali dei solidi molecolari sotto pressione .....                                       | 63  |
| 4     | Studio della reazione solido-solido da 9,10-dinitroantrachinone ad antrachinone a P e T ambiente ..... | 67  |
| 4.1   | La reazione solido-solido di ipso-sostituzione aromatica .....   | 67  |
| 4.2   | Irraggiamento con lampada UV .....   | 70  |
| 4.3   | Irraggiamento con laser .....  | 73  |
| 5     | Studio della reazione solido-solido ad alte P .....  | 87  |
| 5.1   | Effetto della pressione su una reazione fotochimica allo stato solido.....                             | 87  |
| 5.2   | Irraggiamento con laser sotto alte pressioni .....   | 87  |
| 6.    | Analisi e Discussione dei dati sperimentali .....  | 100 |
| 6.1   | Risposta meccanica a impulsi luminosi: le molecole che camminano.....                                  | 100 |
| 6.2   | Analisi dei dati sperimentali e meccanismo di reazione .....   | 102 |
| 6.3   | Analisi del fotoprodotto ed effetto della modalità di irraggiamento .....                              | 110 |
| 6.4   | Conclusione .....  | 113 |
| 7     | Bibliografia .....   | 116 |

## 1. Introduzione

### 1.1 Reazioni fotochimiche allo stato solido

Lo studio delle reazioni allo stato solido svolge un ruolo importante nel campo della chimica fisica in quanto i meccanismi di trasformazione coinvolgono notevoli ricostruzioni strutturali che si propagano attraverso processi collettivi, ovvero movimenti concertati degli atomi o delle molecole che costituiscono il solido cristallino. Nella generalità dei casi queste reazioni vengono studiate sulla base di concetti quali diffusione e mobilità all'interfaccia tra fasi solide distinte. Tali reazioni sono solitamente molto lente e difficilmente arrivano a completamento se non assistite da fattori esterni come temperatura, pressione, radiazione elettromagnetica.

In analogia al processo di cristallizzazione da vapore, dal fuso o da soluzione, anche le reazioni allo stato solido procedono attraverso due stadi: 1) *nucleazione* attraverso la formazione dei primi siti (nuclei) cristallini del prodotto di reazione; 2) *propagazione* della reazione tramite crescita del prodotto dai siti di nucleazione. E' verosimilmente il primo lo stadio più lento nella cinetica di trasformazione, quello cioè che, necessitando di una notevole energia di attivazione, richiede di essere assistito da campi esterni, tipicamente energie termiche e meccaniche. Al contrario, lo stadio della crescita è agevolato dal carattere collettivo dei meccanismi delle trasformazioni in un sistema cristallino, tanto che, una volta innescata, la reazione può procedere con sorprendente rapidità a completamento, come attraverso un meccanismo di autocatalisi.

Una delle categorie più affascinanti che riguardano la reattività chimica allo stato solido è dato dalle reazioni fotochimiche, nelle quali il fenomeno cooperativo della crescita del prodotto è innescato e propagato dalle onde di eccitazione collettive (*eccitazioni elementari*) prodotte dalla azione del campo elettromagnetico. In effetti le reazioni fotochimiche nei solidi cristallini presentano un eccezionale interesse in quanto i processi di assorbimento della

luce, il trasferimento di energia e le stesse reazioni avvengono sotto condizioni rese più semplici a causa della struttura ordinata del solido cristallino<sup>[1]</sup>.

Particolarmente rilevante è l'assenza di collisioni che rendono così complicata la comprensione delle reazioni chimiche nei fluidi. Meccanismi diversi da quelli collisionali, o le stesse modalità con cui l'energia viene resa disponibile nei siti di reazione, hanno profonde conseguenze per quel che riguarda la natura delle trasformazioni chimiche nei solidi. In particolare, a differenza delle fasi liquide o gassose, le reazioni termiche nei solidi sono più difficili da studiare mentre sono avvantaggiate le reazioni fotochimiche. Infatti, se non sono presenti collisioni in grado di attivare una molecola, l'attivazione di una reazione termica deve avvenire tramite il casuale accumulo di moti vibrazionali del reticolo e della molecola stessa. Per questa ragione una reazione termica in un cristallo raramente avviene in punti isolati e a un tasso controllato, mentre invece per avvenire è necessaria l'attivazione di un numero elevato di siti che si trovino tutti alla medesima temperatura. Sono inoltre comuni fenomeni di autocatalisi, come risultato di una reazione termica che avviene in un sito che, rilasciando calore, attiva la stessa reazione in un sito adiacente. D'altra parte in una trasformazione fotochimica è possibile controllare il numero di molecole attivate, semplicemente variando l'intensità della radiazione elettromagnetica in funzione della quantità necessaria per produrre l'attivazione richiesta. Infine, l'immagazzinamento dell'energia risulta estremamente efficiente nello solido cristallino<sup>[2]</sup>.

## **1.2 Eccitoni in cristalli molecolari**

Quando una radiazione luminosa incide su un cristallo, questo viene eccitato attraverso l'iniziale delocalizzazione dell'onda di eccitazione che si propaga nell'intero cristallo (*eccitone delocalizzato*<sup>[2]</sup>). Successivamente, l'energia viene intrappolata nei siti determinati dai difetti chimici (impurezze) o fisici che, violando la periodicità del reticolo cristallino, producono uno sfasamento dell'onda di eccitazione che ne impedisce l'ulteriore propagazione (*eccitone localizzato*). Questi siti del cristallo (*trappole*) costituiscono i

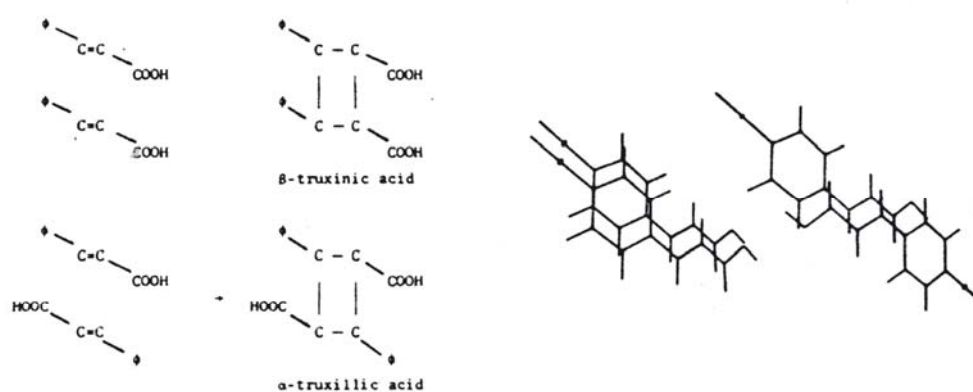
potenziali punti di innesco in cui una trasformazione chimica diventa possibile. L'energia disponibile viene immagazzinata dalle molecole potenzialmente in grado di reagire (molecole elettronicamente eccitate) e può essere utilizzata con grande efficienza. Come anticipato precedentemente, a differenza di quanto avviene nelle reazioni fotochimiche nei gas e nei liquidi, in cui una molecola può reagire isolatamente assorbendo un fotone, le reazioni fotochimiche nello stato solido sono essenzialmente cooperative. Peraltro esse sono ovviamente più limitate per numero e tipologia rispetto alle altre fasi, dato che in un solido le molecole si trovano in posizioni fisse per cui le reazioni chimiche tendono a rimanere confinate tra le molecole vicine.

### 1.3 Il principio topochimico

Lo studio sistematico delle reazioni fotochimiche allo stato solido inizia negli anni '30 e il primo grosso risultato di tali studi è rappresentato dalla generalizzazione del cosiddetto "principio topochimico"<sup>[3-4]</sup>. Tale principio si basa sul postulato che le reazioni allo stato solido avvengono con movimenti atomici o molecolari di minima entità. Questo implica che tali reazioni siano controllate dalle distanze e dalle orientazioni pre-esistenti nella struttura cristallina del prodotto di partenza che diventano i centri potenzialmente reattivi per la formazione del prodotto. In altre parole, il prodotto della reazione è già *prefigurato* dalla disposizione spaziale dei siti molecolari della struttura cristallina di partenza. Per ogni tipo di reazione esiste una soglia minima di reattività per tali distanze intermolecolari (tipicamente  $\sim 4\text{Å}$ ), oltre la quale non avviene nessuna trasformazione.

Uno dei classici esempi di come le reazioni fotochimiche allo stato solido rispondano al principio topochimico, è rappresentato dagli acidi cinnamici p-sostituiti. Tali acidi, a seconda del tipo di sostituente in para al gruppo fenile, formano cristalli con un'ampia tipologia di impacchettamento molecolare, di cui sono state studiate tre forme:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Queste tre strutture coincidono con tre tipi di comportamento fotochimico diversi: dimerizzazione ad acido  $\alpha$ -trussillico, ad acido  $\beta$ -trussinico oppure stabilità alla luce<sup>[5]</sup>:





*Fig. 1 Diversa reattività dell'acido cinnamico allo stato solido.*

La reazione di dimerizzazione implica la ciclizzazione (formazione di un ciclobutano) attraverso la coppia di doppi legami C=C etilenici appartenenti a due molecole adiacenti: quando la separazione tra questi legami supera un valore critico, non si ha nessuna reazione; quando invece la distanza risulta inferiore a tale limite, la fotodimerizzazione avviene e porta ad un dimero che, in ogni caso, ha una struttura strettamente dipendente dall'impacchettamento delle molecole del precursore (monomero).

Studi successivi hanno dimostrato l'esistenza di casi in cui il principio topochemico viene violato. Un tipico esempio è rappresentato dalla fotodimerizzazione del 9-cianoantracene (9CNA)<sup>[6]</sup>, ove nella struttura cristallina esiste la preformazione del dimero cis (testa a testa) ma non se ne osserva la formazione per impedimento sterico. Si osserva invece la formazione del dimero trans (testa a coda), topochemicamente sfavorito. La spiegazione di questo comportamento apparentemente anomalo è che la reazione viene iniziata in particolari zone difettive della struttura cristallina, cioè in zone in cui viene meno l'ordine perfetto del cristallo, ove le molecole si trovano disposte in trans, ovvero in maniera topochemicamente favorevole per reagire a seguito dello stimolo luminoso. Una volta innescata in questi difetti, la reazione procede velocemente catalizzata dalla progressiva perdita di ordine nel cristallo. Una brillante verifica di queste ipotesi è stata ottenuta da

successive indagini strutturali<sup>[7]</sup>, con cui sono stati individuati i siti difettivi dai quali si innesca la reazione di fotodimerizzazione non topochimica.

In conclusione, è rilevante notare che i punti del cristallo in cui si hanno difetti o impurezze risultano di solito i centri reattivi che intrappolano l'energia assorbita dal cristallo e ne dispongono il conseguente trasferimento e decadimento attraverso i canali radiativi (fluorescenza, fosforescenza) o non radiativi (conversione interna, rilassamento elettronico e vibrazionale, calore, *fotoprodotti*, etc.).

### **1.3 Effetto della pressione**

Da quanto premesso è evidente quanto l'uso della pressione applicato alle reazioni, fotochimiche e non, nei solidi sia uno strumento estremamente efficace nel fornire indicazioni sui possibili prodotti e sui meccanismi che sovrintendono alle conseguenti trasformazioni chimiche. In particolare la sua applicazione allo studio delle reazioni fotochimiche, per quanto rappresenti un metodo di indagine potenzialmente interessante ed innovativo, non presenta che pochi riscontri nella recente bibliografia. Alla luce di quanto afferma il principio topochimico, l'intervento della pressione dovrebbe agevolare quel tipo di reazioni e fotoreazioni geometricamente già preformate nel cristallo. Infatti la sua applicazione porta a modificazioni strutturali per cui le molecole, già disposte favorevolmente, vengono a trovarsi ancora più vicine tra loro e ad una distanza notevolmente inferiore rispetto a quella minima stabilita dal principio topochimico. In linea di principio, con l'ausilio della pressione sarebbe possibile ottenere fotoprodotti anche da cristalli le cui molecole, pur trovandosi nella posizione favorevole per reagire, sono tuttavia distanziate oltre il limite massimo imposto nel principio topochimico. Sarebbe ulteriormente interessante verificare se, per le stesse ragioni, una reazione di dimerizzazione possa avvenire, almeno parzialmente, sotto pressione anche senza l'ausilio della radiazione. D'altra parte per quei cristalli con una "struttura preformata" sfavorevole alla formazione di un fotoprodotto, l'azione della pressione, così come quella della diminuzione della temperatura, sarebbe

quella di “congelare” ulteriormente le molecole in una situazione topochemica non favorevole per reagire e quindi il suo effetto sarebbe in definitiva di inibizione alla reazione stessa. Una importante verifica di questa ipotesi è stata ottenuta proprio per la reazione non topochemica di fotodimerizzazione del 9CNA e della 7-metossi-cumarina che risultano inibite per pressioni maggiori di 0.8 GPa e di 3 GPa rispettivamente<sup>[8]</sup>.

Per via della maggiore perturbazione ottenibile sulle variazioni delle distanze intermolecolari, la pressione, più che la temperatura, può essere quindi utilizzata per determinare il destino di una reazione fotochimica: laddove lo stadio intermedio del fotoprodotto è geometricamente compatibile con la struttura cristallina, la pressione favorisce la resa del fotoprodotto; alternativamente la sua azione è di inibizione<sup>[8]</sup>.

Le precedenti considerazioni sulla fotochimica dei cristalli molecolari e sull'effetto della pressione vogliono essere di introduzione al problema specifico trattato in questa tesi: la fotoinstabilità del 9,10-dinitroantracene ad antrachinone allo stato solido.

#### **1.4 Scopo della tesi**

Scopo della tesi è lo studio della reazione fotochimica del 9,10-dinitroantracene ad antrachinone utilizzando come metodo l'analisi dei modi vibrazionali del reticolo cristallino (fononi ottici) tramite spettroscopia Raman nella regione spettrale 10–150  $\text{cm}^{-1}$ . Le modificazioni dello spettro fononico sono in questi casi molto evidenti, in quanto sensibili anche a piccole variazioni strutturali che determinano marcate conseguenze nelle regole di selezione e nelle simmetrie dei modi normali di vibrazione attivi in Raman. Lo spettrometro usato, lavorando in microscopia confocale, ha permesso inoltre un'analisi in situ efficace e veloce dell'evoluzione della reazione, con l'ulteriore vantaggio di una risoluzione spaziale inferiore al micro-metro.

Questo lavoro ha permesso di approfondire lo studio del meccanismo di tale reazione, finora studiata solo in soluzione, seguendo l'evoluzione dello spettro dei fononi reticolari a partire dalla cella elementare del 9,10-

dinitroantracene (triclina con  $Z=1$ ) fino alla completa trasformazione alla struttura cristallina dell'antrachinone (monoclina con  $Z=2$ ). Le prove sono state eseguite utilizzando radiazione UV sia eccitando con una lampada Hg/Xe ( $\lambda \approx 280-380$  nm) che con un laser a diodo ( $\lambda=405$  nm). In base ai tempi e alle modalità di irraggiamento sono stati ottenute variazioni morfologiche e tempi di reazione differenti, raccogliendo una serie di importanti informazioni su questa reazione solido-solido. Poiché sulla base dei dati sperimentali è stato ipotizzato, a seguito di irraggiamento, un largo coinvolgimento di forze meccaniche nell'evoluzione di tale reazione, si è pensato di estendere lo studio alle alte pressioni per ottenere ulteriori informazioni sul meccanismo di reazione. A tale scopo sono state usate diverse celle ad alta pressione con incudini di zaffiro (0-10 kbar) e incudini di diamante ( $p > 10$  kbar).

## 2 Strumentazione

### 2.1 Introduzione

La strumentazione utilizzata per effettuare le misure spettroscopiche in questa tesi è consistita di varie apparecchiature: uno spettrometro Raman confocale per le misure delle frequenze intramolecolari e reticolari con una sorgente eccitatrice (laser a Kr,  $\lambda=647.1$  nm); un sistema di irraggiamento UV e laser a diodi per la reazione fotochimica; celle a incudini di zaffiro e di diamante per la realizzazione di elevate pressioni.

### 2.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman si basa sull'effetto Raman: viene cioè misurato lo scattering anelastico di una radiazione monocromatica che interagisce con il campione. A seguito di questa interazione la lunghezza d'onda della radiazione incidente subisce uno shift direttamente collegato alle vibrazioni delle molecole e del reticolo cristallino producendo un profilo spettrale caratteristico delle specie in esame. A differenza della spettroscopia IR, dove l'energia vibrazionale della molecola cambia in seguito all'assorbimento diretto della radiazione, la spettroscopia Raman è virtualmente praticabile in un'ampia regione spettrale dall'uv-vis fino al vicino IR.

E' possibile determinare per via teorica le vibrazioni attive nel Raman e nell'IR sfruttando le rispettive *regole di selezione*, essenzialmente basate sulla simmetria dei modi normali di vibrazione. Il risultato è che in molti casi le informazioni che si ottengono da questi due tipi di spettroscopia sono complementari.

La spettroscopia Raman riguarda una ampia gamma di applicazioni, dalla identificazione dei gruppi funzionali di una struttura molecolare a più complesse applicazioni nella scienza dei materiali<sup>[11-12]</sup>.

I tipi di informazione che si possono ottenere con questa tecnica possono essere riassunti nei seguenti punti:

- Studio dei modi “intramolecolari” (proprietà molecolari) e dei modi intermolecolari (proprietà del reticolo cristallino)<sup>[9]</sup>;
- Misure in luce polarizzata per indagare l’ordine molecolare, l’anisotropia, l’allineamento e la auto-organizzazione molecolare e dei domini cristallini<sup>[9]</sup>;
- mappature sulle superfici dei campioni per monitorare la distribuzione spaziale delle disomogeneità strutturali (chimiche, fisiche, fasiche, etc..) con una risoluzione spaziale dell’ordine di un  $\mu\text{m}$ <sup>[10]</sup>.

### 2.2.1 I livelli energetici nella spettroscopia Raman

L’interazione tra la materia e la radiazione elettromagnetica può essere interpretata come una interazione fra il fotone incidente e una molecola, o un solido cristallino, che vibra. Nel caso dello scattering Raman si hanno tre possibili tipi di interazione:

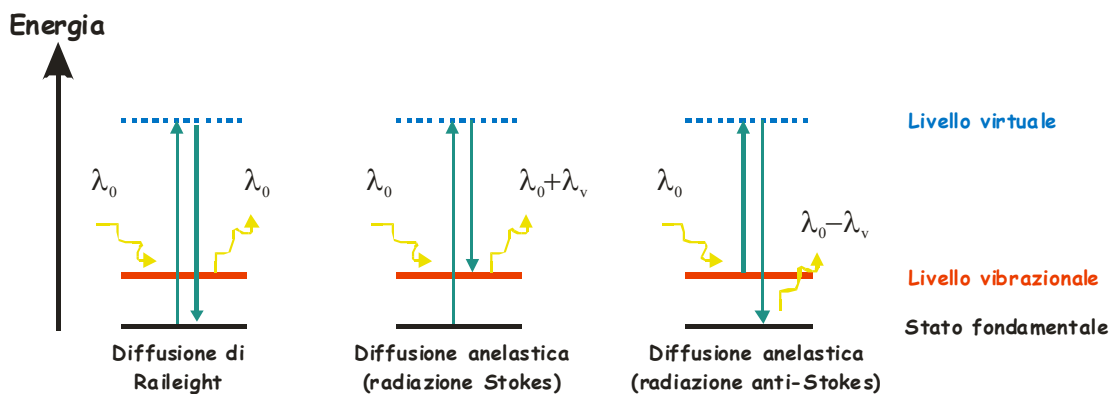
- Se si ha una collisione elastica, l’energia  $h\nu_0$  del fotone, così come quella della molecola, non cambiano in seguito alla collisione. Lo scattering elastico del fotone è chiamato scattering Rayleigh.

La collisione anelastica tra fotone e molecola viene invece chiamato effetto Raman: la differenza di energia tra i fotoni scatterati e quelli incidenti corrisponde esattamente alla differenza energetica che divide due livelli vibrazionali della molecola o del solido cristallino.

- Se l’energia diffusa della molecola è *aumentata* in seguito alla collisione, l’energia dei fotoni scatterati risulterà diminuita della stessa quantità e verrà perciò rivelata a lunghezze d’onda maggiori. Le linee spettrali corrispondenti vengono definite shift Stokes.

- Se l'energia diffusa della molecola è *diminuita* in seguito alla collisione, l'energia dei fotoni scatterati risulterà incrementata della stessa quantità, e verrà di conseguenza rivelata a lunghezze d'onda minori. Le linee spettrali corrispondenti vengono definite shift anti-Stokes.

Questi processi sono schematizzati nella *figura 2*:



**Fig.2** Rappresentazione dei livelli di energia nello scattering Rayleigh e Raman. Nello scattering Raman la lunghezza d'onda della luce diffusa è spostata, rispetto alla radiazione incidente, verso le energie minori (Raman Stokes) o maggiori (Raman anti-Stokes)

### 2.2.2 Regole di selezione

Utilizzando le regole di selezione, è possibile prevedere se una vibrazione molecolare risulterà Raman o IR attiva. In presenza di un centro di simmetria, le vibrazioni molecolari simmetriche rispetto al centro di inversione della molecola sono proibite in IR e permesse in Raman, e viceversa. Questo fenomeno è noto come principio di mutua esclusione IR/Raman.

Le regole di selezione della spettroscopia Raman sono differenti da quelle della spettroscopia IR: una transizione tra 2 livelli vibrazionali è permessa quando il momento di transizione ad essa associato è diverso da zero, in altre parole quando

$$\int \Psi_j \hat{\Theta} \Psi_i d\tau \neq 0$$

dove  $\Psi_j$  e  $\Psi_i$  sono le autofunzioni degli stati vibrazionali finale ( $j$ ) e iniziale ( $i$ ), mentre  $\hat{\Theta}$  è l'operatore momento di transizione. Nel caso della spettroscopia Raman tale termine dipende dalla variazione del tensore polarizzabilità  $\alpha$  lungo la coordinata normale di riferimento.

L'assorbimento IR avviene se si ha una variazione del *momento di dipolo*  $\mu$  durante una vibrazione lungo una coordinata normale  $q$ . L'intensità di una banda  $I_{IR}$  dipende dal quadrato della variazione del momento di dipolo durante la vibrazione:

$$I_{IR} \propto \left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0^2$$

Una vibrazione è invece attiva in spettroscopia Raman se durante la vibrazione lungo una coordinata normale  $q$  si ha una variazione della *polarizzabilità* della molecola. L'intensità di una banda Raman dipende dal quadrato della variazione della polarizzabilità durante la vibrazione:

$$I_{Raman} \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2$$

Poiché la probabilità di creare un dipolo indotto non è uguale in tutte le direzioni la polarizzabilità  $\alpha$  è un tensore di rango due ricavabile dalla relazione che intercorre tra le componenti del dipolo indotto e quelle del campo elettrico è la seguente:

$$\mu_{x,indotto} = \alpha_{xx} \cdot E_x + \alpha_{xy} \cdot E_y + \alpha_{xz} \cdot E_z$$

$$\mu_{y,indotto} = \alpha_{yx} \cdot E_x + \alpha_{yy} \cdot E_y + \alpha_{yz} \cdot E_z$$

$$\mu_{z,indotto} = \alpha_{zx} \cdot E_x + \alpha_{zy} \cdot E_y + \alpha_{zz} \cdot E_z$$

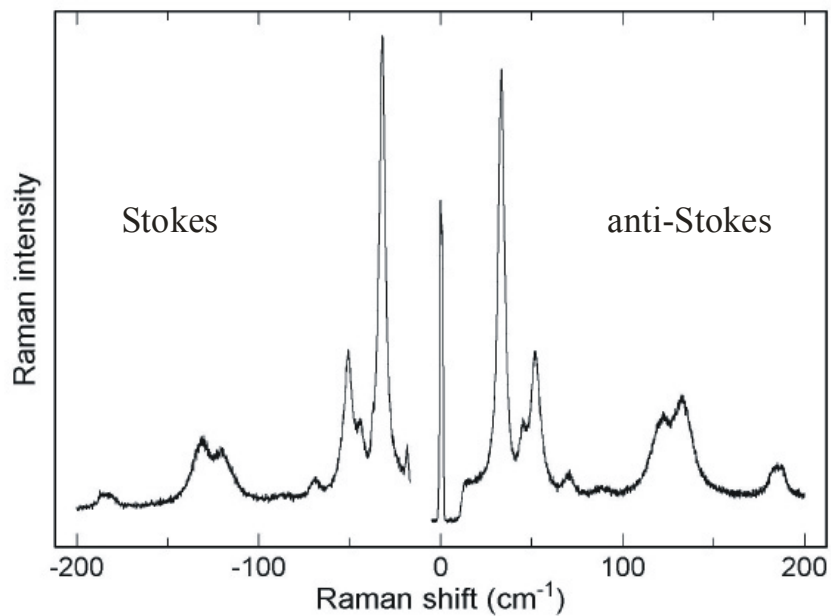
o, adoperando le matrici:



$$\begin{bmatrix} \mu_{x,\text{indotto}} \\ \mu_{y,\text{indotto}} \\ \mu_{z,\text{indotto}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

dove la matrice contenente i termini  $\alpha$  è detta *tensor* di polarizzabilità.

L'aspetto di uno spettro Raman è schematizzato nella figura 3

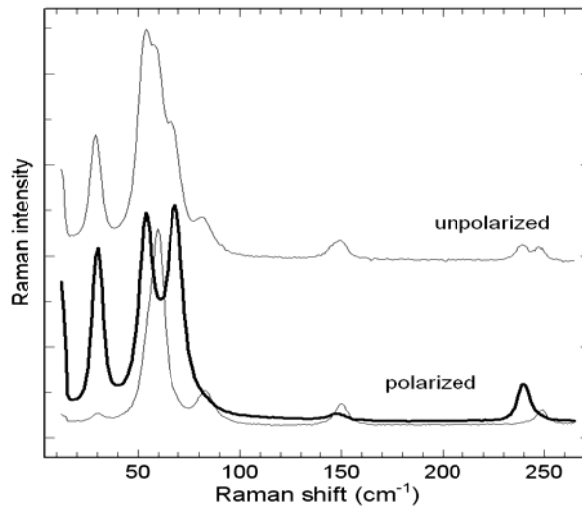


**Fig. 3** Tipico spettro Raman; le righe Stokes e anti-Stokes hanno posizione simmetrica rispetto alla riga Rayleigh

Nel caso di solidi cristallini vi sono importanti differenze rispetto allo studio di campioni allo stato liquido o gassoso<sup>[11]</sup>. In particolare la presenza di un reticolo cristallino determina:

- modi intermolecolari (fononi reticolari)
- nuove regole di selezione (basate sulla simmetria della cella elementare)
- regole di polarizzazione
- dipendenza dalla geometria dell'esperimento

Si osservano pertanto, come illustrato nella figura 4, delle nuove bande nella regione dei fononi reticolari ( $0-150\text{ cm}^{-1}$ ) e forti dipendenze dei profili spettrali dalla geometria dell'esperimento e dalla anisotropia del solido cristallino, ottenute in funzione della polarizzazione della luce incidente e scatterata.

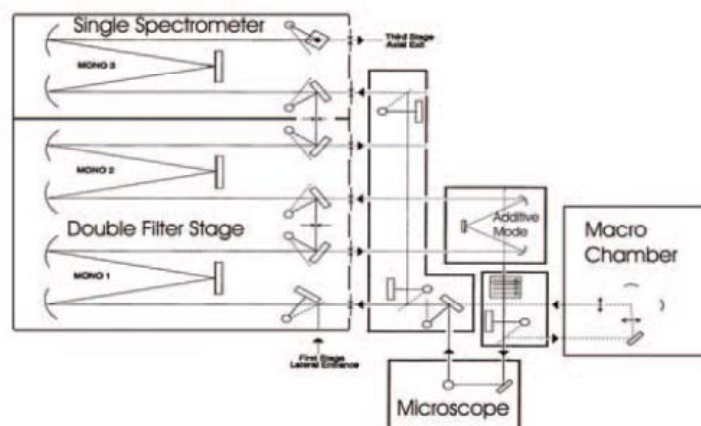


*Fig. 4 Esempio di spettro polarizzato (in basso) e non polarizzato (in alto) di un cristallo singolo nella regione dei fononi reticolari.*

### 2.2.3 Schema dello strumento

La rivelazione degli spettri Raman necessita di un apparato sperimentale (vedi figura 5) in cui siano presenti

- una sorgente eccitatrice
- un elemento dispersivo (spettrometro)
- un rivelatore
- un sistema di focalizzazione sul campione
- un sistema per la raccolta del segnale diffuso
- un sistema di filtraggio della riga Rayleigh



*Fig. 5 Schema di uno spettrometro Raman basato su un triplo monocromatore con reticoli di diffrazione*

### 2.2.4 Sorgente eccitatrice

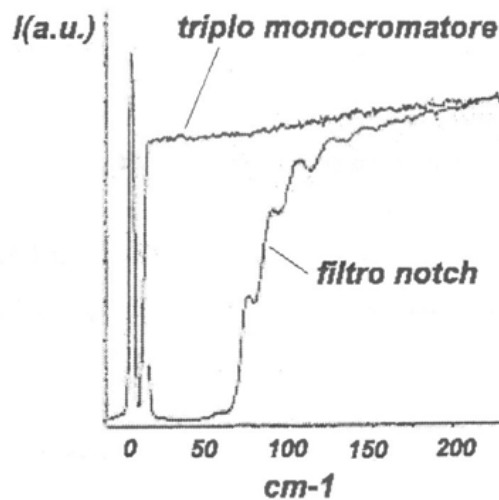
La scelta della sorgente di eccitazione condiziona la scelta di gran parte delle altre caratteristiche strumentali. Infatti, nella maggior parte dei campioni i deboli segnali Raman possono essere oscurati dalla fluorescenza di fondo, per evitare la quale si cerca di usare energie di eccitazioni inferiori rispetto alle transizioni elettroniche del campione in esame. Come sorgenti di eccitazione più comuni si scelgono nella regione del visibile laser Ar<sup>+</sup> (verde/blu), o a Kr<sup>+</sup> (rosso/giallo). A minori energie (NIR) si usano laser a diodi (~800 nm) o Nd:YAG (1064 nm). L'intensità del segnale Raman è proporzionale alla quarta potenza della frequenza della luce diffusa, pertanto la situazione ideale prevede di scegliere la minore lunghezza d'onda laser che prevenga il fenomeno della fluorescenza, senza introdurre altri problemi, come il surriscaldamento del campione o la sua fotodegradazione. Con questo criterio nei nostri esperimenti abbiamo scelto di usare prevalentemente un laser al Kr<sup>+</sup> con  $\lambda = 647.1$  nm.

*Tab. 1 Caratteristiche del laser.*

|                       |                          |
|-----------------------|--------------------------|
| <b>Tipo laser</b>     | <b>Kr+</b>               |
| <b>Produttore</b>     | <b>Coherent</b>          |
| <b>Modello</b>        | <b>Innova 90 C</b>       |
| <b>Raffreddamento</b> | <b>Circuito ad acqua</b> |

### 2.2.5 Elemento disperdente

La maggior parte degli strumenti Raman sono dispersivi e utilizzano reticoli olografici con eventualmente diversi tipi di filtri dielettrici o Notch olografici per eliminare la banda Rayleigh. Una caratteristica importante di questi strumenti è la capacità di trasmettere più luce possibile.



*Fig. 6 Differenza tra filtro Notch e sistema a triplo monocromatore.*

Vi sono vari disegni per ottenere ciò: in un caso, ad esempio, il singolo componente olografico è costituito da due reticoli, in grado di disperdere separatamente le zone a bassa e quelle ad elevata lunghezza d'onda, dirigendole verso zone a differenti altezze del rivelatore CCD. In questo modo si può acquisire simultaneamente, con elevata risoluzione, segnali a bassa ed alta frequenza. Nel caso di acquisizione di immagini si utilizzano anche filtri interferenziali tipo Fabry-Perot, in grado di fornire risoluzioni fino a  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . In tutti questi strumenti dispersivi lo spettro è distribuito bidimensionalmente su rivelatore CCD ed il segnale è integrato in pochi secondi. Apparentemente la parte ottica è solo un mezzo per ingrandire il campione all'occhio dell'operatore, in realtà l'accoppiamento è piuttosto delicato. Ad esempio è necessario rendere confrontabili la fenditura di osservazione dello spettrometro con il fuoco più stretto ottenibile con l'ottica del microscopio. Ci sono inoltre configurazioni strumentali per la scansione lineare confocale del

campione, finalizzata alla ricostruzione dell'immagine mediante mappatura di caratteristiche fisiche e chimiche del campione ricavabili dallo spettro Raman.

### **2.2.6 I rivelatori**

I rivelatori CCD (Charge-Coupled Devices) hanno reso possibile un approccio sostanzialmente diverso alla spettroscopia Raman e sono considerati i rivelatori d'elezione per gli strumenti dispersivi, particolarmente nel visibile-NIR. Il funzionamento del CCD è basato sulla raccolta in pixel delle cariche fotogenerate dalla superficie sensibile del rivelatore. La carica accumulata è trasportata sequenzialmente durante la lettura in un sensore di carica singola e in un amplificatore d'uscita. I CCD sono prodotti disponendo gli elementi sensibili in schiere monodimensionali o in matrici bidimensionali di un numero elevato di pixel. Dal punto di vista della spettroscopia Raman i principali vantaggi sugli altri rivelatori multicanale sono il basso rumore e l'alta efficienza quantica. Il basso rumore non rende necessaria l'intensificazione ottica per bassi livelli di luce. Ciò ha parecchie implicazioni, perché la linearità, l'intervallo dinamico, la stabilità geometrica e la sensibilità di un CCD non intensificato sono superiori ai rivelatori multicanale intensificati. Inoltre le efficienze quantiche di picco per i CCD superano il 90% e la finestra spettrale di efficienza quantica utilizzabile copre il campo da 120 a 1000 nm, con la sensibilità del picco centrata nella zona del rosso e del NIR, utilizzate normalmente negli spettrometri Raman commerciali. Parte del successo del rivelatore CCD è dovuto alla possibilità di essere impiegato, oltre che per l'acquisizione di spettri, anche per catturare immagini bidimensionali del campione in esame (Raman Global Imaging). Da quando sono apparsi sul mercato, i rivelatori a CCD sono diventati i rivelatori per eccellenza dei sistemi dispersivi.

I rivelatori CCD raffreddati offrono parecchi vantaggi sui fotomoltiplicatori utilizzati in passato. Il primo vantaggio è che, essendo un rivelatore a schiera (array), può acquisire simultaneamente tutte le lunghezze d'onda di interesse. Inoltre essendo una matrice bidimensionale, può rivelare

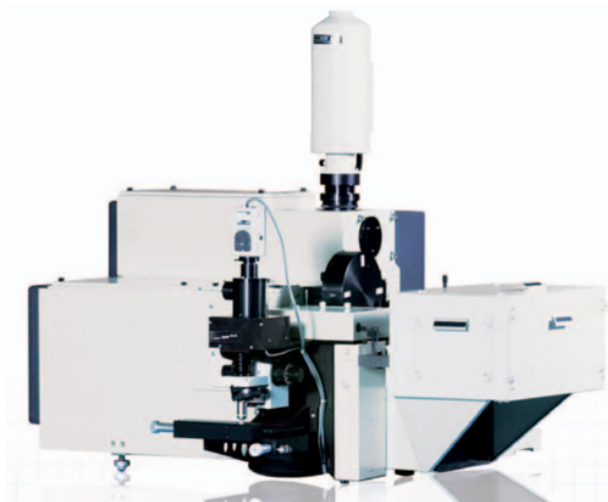
spettri da differenti punti separati spazialmente lungo l'asse non dispersivo. Ad esempio è possibile con un solo strumento acquisire contemporaneamente spettri da campioni multipli. Questo tipo di rivelatore ha un eccezionale rapporto segnale/rumore: gli ultimi modelli MPP (multi pinned phase)-CCD raggiungono livelli di rumore non superiore ad un fotoelettrone/pixel/ora.

### 2.2.7 Configurazioni strumentali

Gli spettrometri Raman si differenziano sia per i vari tipi di componenti presenti, sia per la configurazione ottica che lo strumento presenta, che varia in funzione del tipo di analisi che deve essere eseguita con lo strumento. Si distinguono tre categorie, sulla base del numero di reticoli presenti:

1. Spettrometri a singolo monocromatore + filtro notch e camera CCD (sistemi Raman integrati usati diffusamente per applicazioni analitiche; anche in versione sigillata e portatile)
2. Doppio monocromatori Raman con rivelatori PMT o CCD
3. Triplo monocromatore con CCD

Negli esperimenti descritti in questa tesi è stato usato uno spettrometro con triplo monocromatore (Jobin Yvon T64000, vedi figure 7-8) in quanto è stato essenziale, nel nostro caso, un accesso alla zona spettrale in prossimità della riga laser ( $\Delta\nu = 10\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ ) per lo studio dei fononi reticolari:

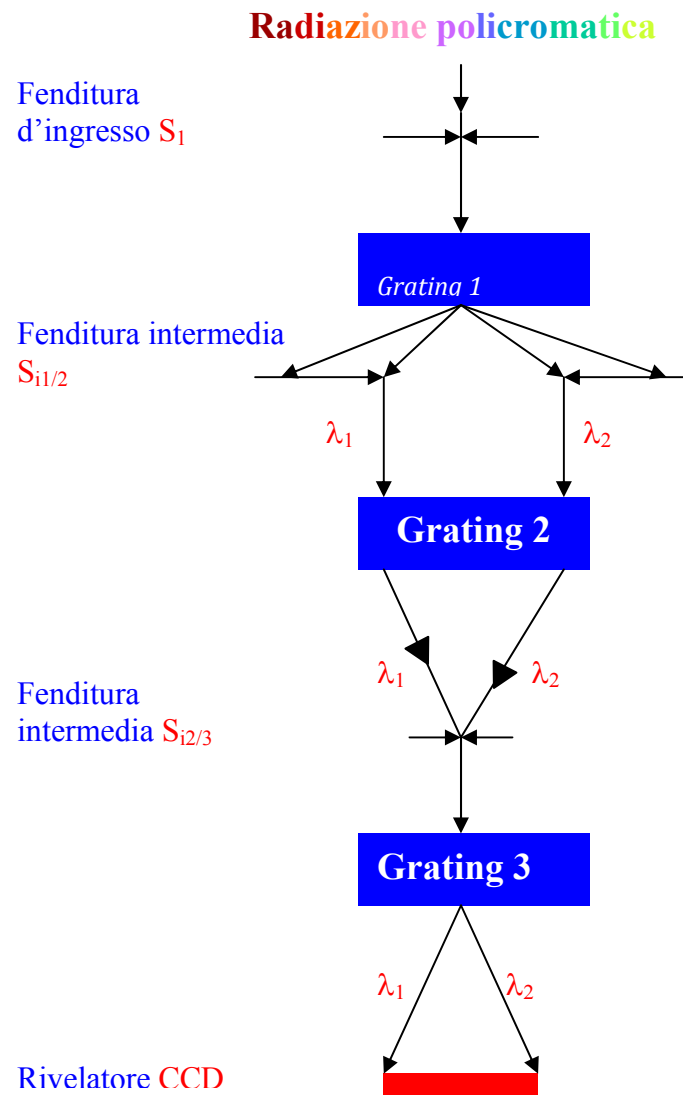


*Fig. 7 Spettrometro Raman Jobin Yvon T64000, utilizzato nel lavoro per gli esperimenti Raman.*

Con questo strumento abbiamo essenzialmente i seguenti vantaggi:

- 1) Massimo rigetto della luce diffusa
- 2) Misure nelle vicinanze della riga Rayleigh (virtualmente  $\Delta\nu$  pochi  $\text{cm}^{-1}$ ) anche con rivelazione CCD
- 3) Alta risoluzione
- 4) Versatilità per ogni tipo di esperimento di macro- e micro-spettroscopia ottica.

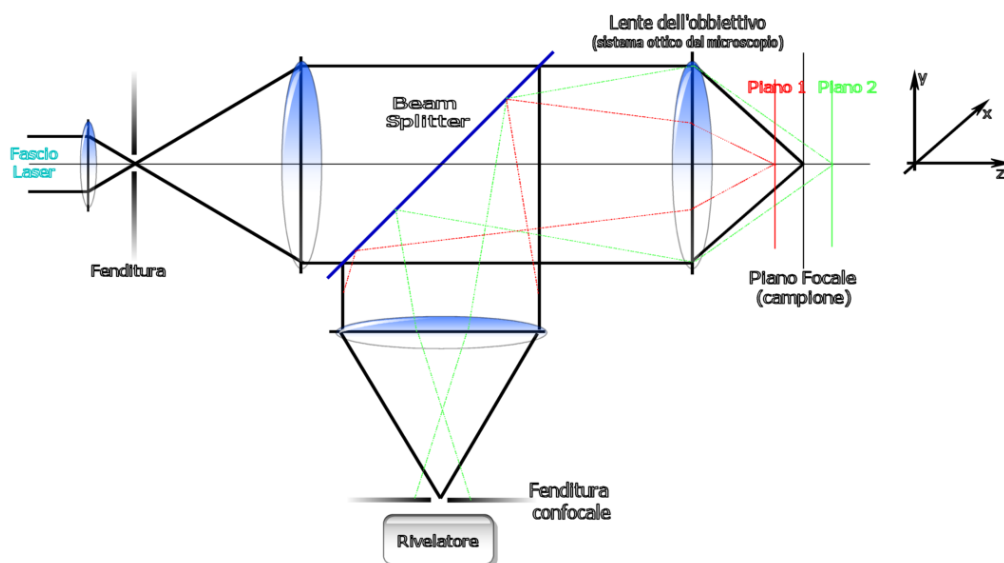
La configurazione usata per il massimo rigetto della stray light è schematizzata nella figura 8:



**Fig. 8** Schema ottico dello spettrometro Raman T64000 (Jobin-Yvon): triplo monocromatore in configurazione sottrattiva + doppio additiva.

## 2.2.8 Microscopia confocale

Per l'analisi dei materiali nel campo delle nanotecnologie è necessario poter disporre di uno strumento che analizzi i campioni con la massima risoluzione spaziale, allo scopo di correlare le informazioni morfologiche con quelle molecolari. Ciò si ottiene interfacciando allo spettrometro un microscopio ottico. Lo spettrometro utilizzato in laboratorio, assemblato dalla Jobin-Yvon, monta un microscopio ottico della Olympus (mod. BX40), dotato di quattro obiettivi (10x, 20x, 50x, 100x) che permettono di poter lavorare in microspettrometria Raman, con mappature del campione fino a risoluzioni spaziali di un micron o meno. Questo scopo si ottiene lavorando in **confocalità**. Ottica confocale significa che il campione viene illuminato da uno spot di dimensioni micrometriche la cui immagine spettrale risulta idealmente puntiforme sul detector. Il vantaggio del campionamento confocale è una considerevole riduzione della profondità di campo con selettiva separazione lungo l'asse Z di campioni a multistrati. Si può inoltre isolare il segnale di un punto dal suo intorno, con relativa mappatura XY del campione in esame. La confocalità si ottiene usando un filtro spaziale, essenzialmente un pinhole, che trasmette lo scattering esclusivamente dal piano focale (punto **nero**) bloccando i raggi dai punti (**rosso e verde**) al di fuori del piano focale dell'apertura confocale (fig. 9).



**Fig. 9** Schema ottico di un microscopio confocale ed effetto dell'ottica confocale sulla profondità di campo.

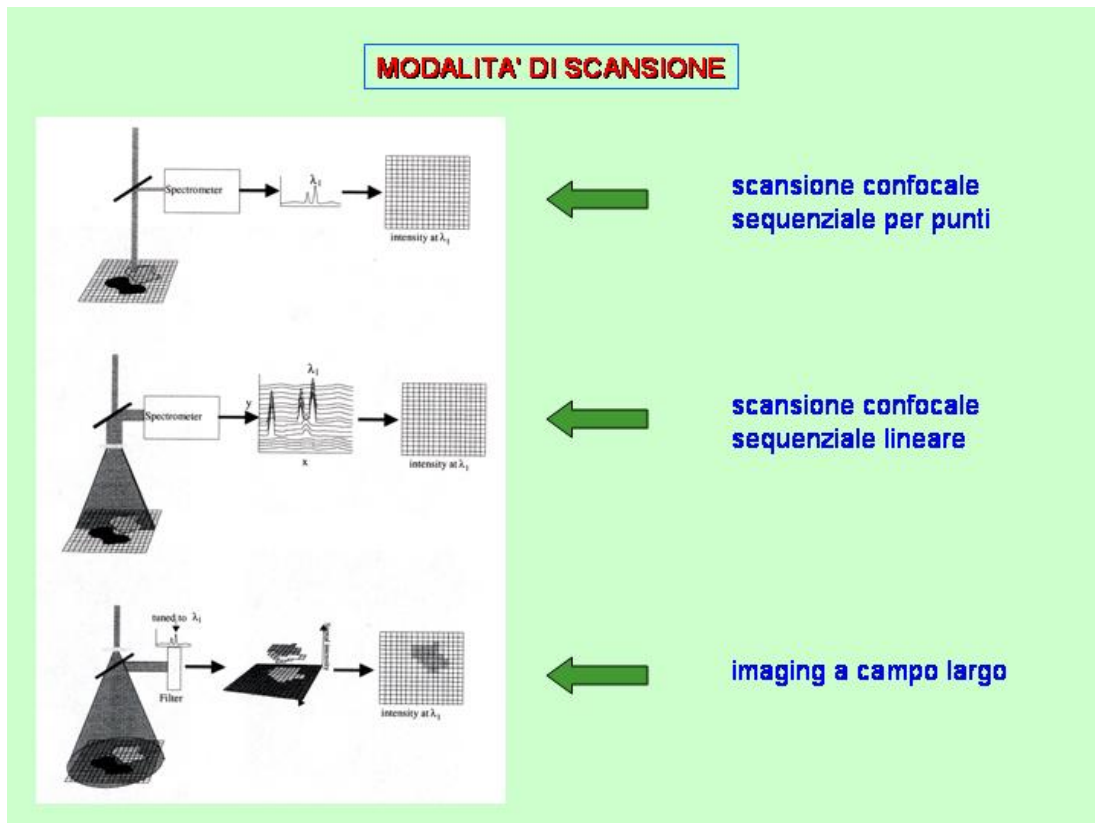


## 2.2.9 Raman imaging

E' una tecnica fondamentale per lo studio della distribuzione non uniforme della composizione molecolare o strutturale in un materiale. Si possono essenzialmente studiare:

- ❖ Relazione composizione chimica-struttura
- ❖ Analisi di impurezze/inclusioni nei materiali
- ❖ Omogeneità di fase (polimorfismo)
- ❖ Rappresentazione 1D, 2D, 3D di fasi solide eterogenee

Le possibili modalità di scansione sono schematizzate nella figura 10:



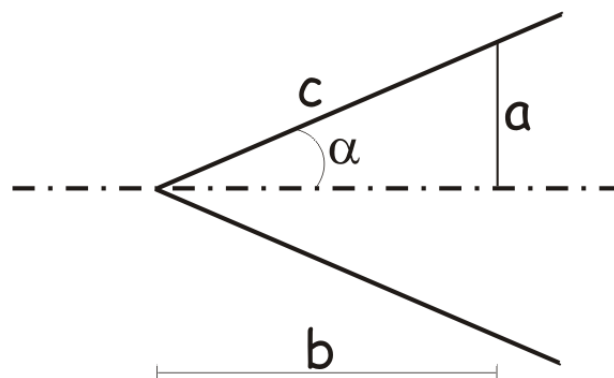
**Fig. 10** Schema delle possibili modalità di scansione per il raman imaging: puntuale, lineare, bidimensionale.

Lo scopo dell'applicazione di questa tecnica nei nostri esperimenti è quello di ottenere importanti informazioni sia di tipo chimico (composizione molecolare) che di tipo fisico (omogeneità di fase).

La profondità di campo del raggio laser varia notevolmente in funzione dell'apertura numerica (NA) dell'obiettivo utilizzato durante la misura: elevate NA corrispondono a profondità di campo minori, mentre basse NA corrispondono a profondità di campo maggiori. Inoltre, al variare della NA varia anche la dimensione dello spot del laser (linearmente alla lunghezza d'onda del laser), fattore molto importante qualora vengano richieste analisi di campioni con particolari su scala micrometrica. Nella tabella seguente sono riportati i parametri ottici associati agli obiettivi utilizzati:

*Tab. 2 Caratteristiche degli obiettivi.*

| Ingrandimento | Apertura numerica<br>N.A. | Profondità di campo | Dimensione dello spot<br>( $\lambda = 647.1 \text{ nm}$ ) |
|---------------|---------------------------|---------------------|---|
| 10x           | 0.25                      | 442 $\mu\text{m}$   | 3.15 $\mu\text{m}$  |
| 20x           | 0.40                      | 486 $\mu\text{m}$   | 2.16 $\mu\text{m}$  |
| 50x           | 0.75                      | 25 $\mu\text{m}$    | 1.05 $\mu\text{m}$  |
| 100x          | 0.9                       | 7.4 $\mu\text{m}$   | 0.88 $\mu\text{m}$  |



$$\text{Minimo spot del laser (superficie esaminata)} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\lambda}{NA}$$

L'angolo di apertura è dato dalla relazione:

$$\alpha = \arcsin \frac{NA}{n} \Leftrightarrow NA = n \sin \alpha$$

Se  $b$  è la profondità di campo che si può raggiungere, allora il raggio  $a$  sarà dato da:

$$a = b \operatorname{tg} \alpha$$

Dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del laser,  $NA$  l'apertura numerica dell'obiettivo,  $n$  l'indice di rifrazione,  $b$  la profondità di campo,  $a$  il raggio dello spot sul campione e  $\alpha$  l'angolo di apertura.

La diversa profondità di campo si rivela molto utile nell'analisi di campioni che presentano differenze strutturali tra la superficie e gli strati sottostanti: cambiando l'obiettivo del microscopio si può avere un'analisi più superficiale (con  $NA$  alte) oppure più in profondità ( $NA$  basse). Allo stesso tempo questo fenomeno va tenuto presente quando si devono analizzare campioni depositati su substrati: nel caso di strati troppo sottili rispetto alla profondità di campo del sistema, si rischia di ottenere informazioni anche dagli strati sottostanti, falsando in parte i risultati dell'analisi.

### 2.3 La cella per alte pressioni

Il campo delle alte pressioni, che per lungo tempo ha interessato solo lo studio del comportamento della materia in condizioni estreme, si è sviluppato grazie allo studio pionieristico di un ristretto numero di ricercatori, i quali hanno cercato di portare al limite le tecnologie preesistenti<sup>[13]</sup>.

I metodi di generazione delle alte pressioni possono essere raggruppati in tre classi che corrispondono agli intervalli di pressione caratteristici di tali metodi<sup>[13]</sup>.

La prima categoria comprende i sistemi idraulici per la compressione dei fluidi dove si raggiungono pressioni di 2 GPa. Alla seconda appartengono le apparecchiature utilizzate nella compressione di campioni solidi; l'intervallo

di lavoro, compreso tra 2 e 20 GPa, è tipico degli esperimenti di scienza dei materiali e studi geofisici. La terza classe comprende le celle ad incudine di diamante (**DAC**), che sono state utilizzate per questo lavoro di tesi.

Mentre le apparecchiature della seconda classe permettono di trattare campioni dalle dimensioni maggiori di 1 mm<sup>3</sup>, le celle **DAC** sono utilizzate per campioni di qualche ordine di grandezza inferiore.

Col passare degli anni, grazie alla praticità d'uso e all'economicità, le celle **DAC** hanno assunto un ruolo importante nella ricerca sotto alte pressioni, a tal punto che per la maggior parte dei metodi chimico-fisici si possono effettuare misure sotto pressione.

Gli elementi caratteristici di una cella **DAC** sono i seguenti:

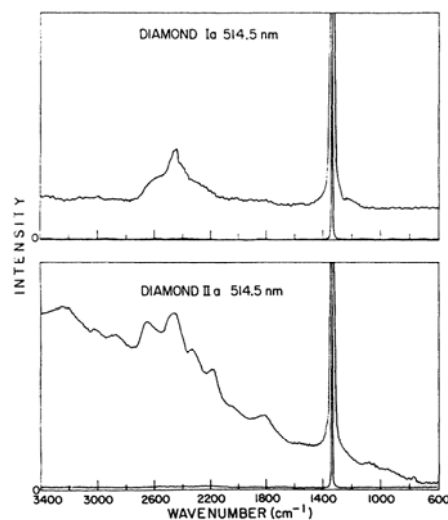
- Finestre ottiche
- Gasket
- Meccanismo di compressione

### **2.3.1 Finestre ottiche**

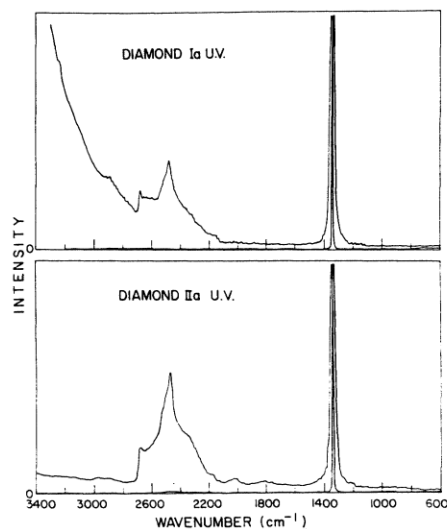
I diamanti utilizzati per le celle pesano mediamente 60 mg (0.3 carati), presentano 8 o 16 sfaccettature. La faccia del diamante - il culet – può essere un piano liscio, secondo lo standard Drukker-Dubbledee<sup>[13]</sup> oppure può presentare un'ulteriore sfaccettatura inclinata di 5°÷10° rispetto alla faccia piana qualora sia necessario raggiungere pressioni molto elevate. Le proprietà ottiche sono il principale fattore nella scelta di un diamante da utilizzare in una DAC. La fluorescenza e l'assorbimento IR, dovute ad impurezze e difetti, possono provocare un'alterazione del segnale da studiare. Nel caso di misure in luce polarizzata è importante anche la bassa birifrangenza lineare. La birifrangenza è intrinsecamente sempre presente, perché generata dallo stress. Quindi è necessaria una bassa birifrangenza per evitare ulteriori pesanti effetti di polarizzazione. Commercialmente esistono quattro classi di diamanti divisi per impurezze: i tipi I<sub>a</sub> e I<sub>b</sub> contengono impurezze di azoto, il tipo II<sub>b</sub> contiene impurezze a base di boro, infine il diamante di tipo II<sub>a</sub> è considerato puro. Quindi solo i diamanti di tipo II<sub>a</sub> possono esser utilizzati nelle DAC per

spettroscopia Raman ad alta pressione<sup>[14]</sup>. In particolare le DAC utilizzate in questo laboratorio sono dotate di diamanti selezionati per “bassa luminescenza” e “bassa birifrangenza”.

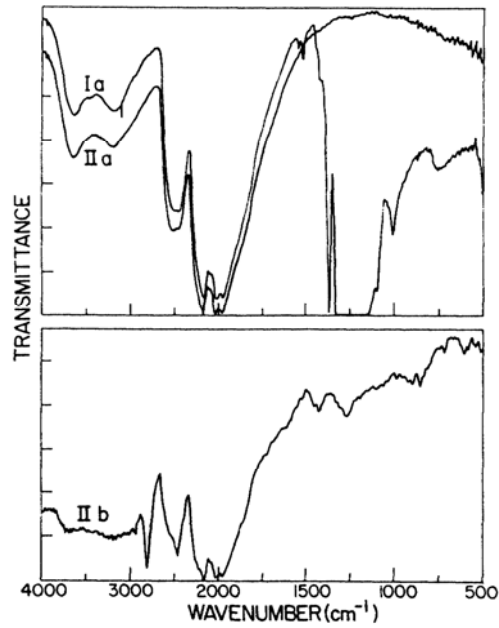
Nelle figure seguenti sono rappresentati alcuni spettri Raman ed IR di diamanti di differente qualità. Da questi si può comprendere quanto la qualità di un diamante sia importante per lo studio della materia in un certo intervallo spettrale utilizzando le **DAC**.



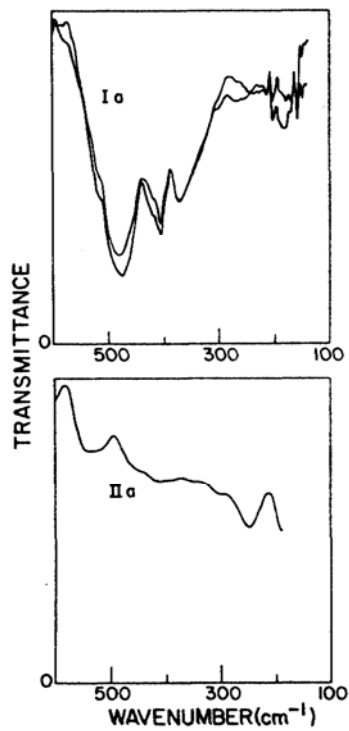
*Fig. 11 Fotoluminescenza eccitata da laser e spettro Raman dei diamanti di tipo  $I_a$  e  $II_a$  usando la radiazione a  $5145 \text{ \AA}$  <sup>[14]</sup>.*



*Fig 12 Fotoluminescenza eccitata da laser e spettro Raman dei diamanti di tipo  $I_a$  e  $II_a$  usando la radiazione ultravioletta<sup>[14]</sup>*



*Fig 13 Spettri in trasmissione dei diamanti di tipo Ia, IIa e IIb nella regione del medio infrarosso<sup>[14]</sup>*



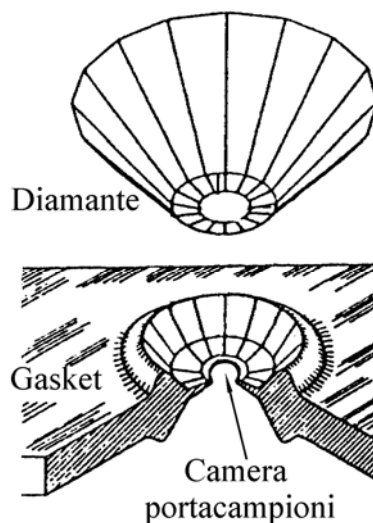
*Fig 14 Spettri in trasmissione dei diamanti di tipo Ia, IIa nella regione del lontano infrarosso<sup>[14]</sup>.*

### 2.3.2 Il gasket

Il campione da comprimere tra le due facce dei diamanti è confinato in un **gasket**. Il gasket è di solito un disco forato che ha il duplice scopo di fornire il volume per la camera porta campioni ad alta pressione e il supporto alle facce dei diamanti, evitando che sotto un elevato carico entrino in contatto tra loro.

Generalmente, il materiale utilizzato nella produzione dei gasket è l'**inconel**, una lega a base di nichel (48%-72%) e cromo (14%-29%) a struttura austenitica. Questa, dopo essere stata sottoposta a trattamenti termici, diviene resistente alla corrosione ed alla rottura per infragilimento, tipica dei manufatti sottoposti a stress.

Il disco metallico che inizialmente ha uno spessore di 100÷250 micron viene “preindentato” tra le incudini di diamante fino a raggiungere uno spessore di 80÷90 micron e poi forato.



*Fig 15 Schema del gasket*

Quando il gasket viene compresso tra i diamanti, esso si deforma plasticamente e il suo spessore diminuisce: ciò coincide con una diminuzione del volume della camera porta campioni e con un aumento della pressione esercitata sul campione.

La preparazione del gasket è una fase fondamentale di ogni ciclo di misure sotto pressione; è quindi necessario rispettare le seguenti regole:

- in presenza di un campione facilmente comprimibile, il foro del gasket diminuisce quando si applica una forza esterna. Questo è evidente nel caso estremo di una cella non caricata con il campione, o in assenza di mezzo idrostatico. Questo fenomeno diventa utile quando si vuole utilizzare un foro più piccolo per raggiungere pressioni più elevate e per aumentare la resistenza allo sforzo del metallo.
- Quando si lavora su campioni non comprimibili il diametro del foro aumenta all'aumentare della forza esercitata sul gasket poiché per mantenere il volume costante, diminuendo lo spessore del porta campioni, il suo diametro deve aumentare.
- È spesso vantaggioso utilizzare campioni il più piccoli possibile, poiché un campione di piccole dimensioni assicura una perturbazione trascurabile su tutto il gasket il quale si deforma uniformemente.

Per la preparazione dei gasket sono stati utilizzati diversi materiali in base alle pressioni che si volevano raggiungere. Le prime prove effettuate con la cella ad incudini di zaffiro sono state eseguite utilizzando dapprima gasket in rame per pressioni fino a 0.8 GPa e successivamente con gasket in ottone per pressioni fino a 1,6 GPa. Per le prove con la cella a incudini di diamante (cella a ghiera rotante) sono stati utilizzati esclusivamente gasket di inconel.

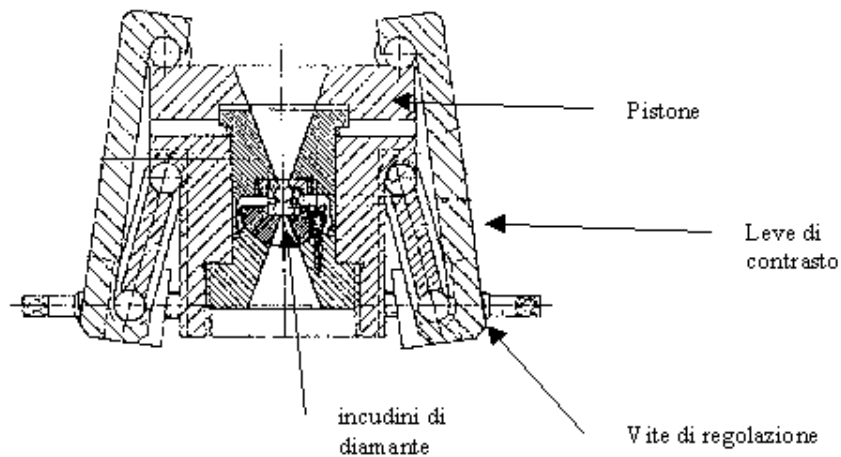
### **2.3.3 Il meccanismo di compressione**

Esistono differenti tipi di celle DAC secondo l'uso che se ne vuole fare e la pressione massima che si vuole raggiungere.

Una tipica cella per le alte pressioni è rappresentata in figura 16, progettata e sviluppata in Germania secondo il modello Syassen-Holzapfel. La compressione viene realizzata da un pistone collegato ad un sistema di leve che garantiscono l'allineamento dei diamanti evitando contatti che potrebbero

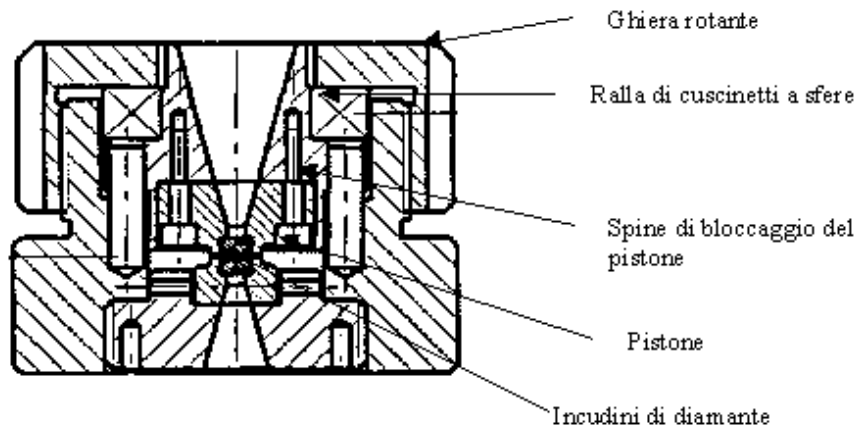


dare origine ad incrinature delle superfici ottiche. Sistemi di questo tipo, accoppiati a diamanti con culet dal diametro di 0.70 mm, o inferiore, e gasket in inconel con fori dal diametro di  $\leq 0.30$  mm, permettono di raggiungere facilmente pressioni superiori ai 20 GPa.



*Fig 16 Cella DAC modello Syassen-Holzapfel*

Quella per lo più utilizzata per ottenere i risultati presentati in questa tesi appartiene al tipo a ghiera rotante. Questo tipo di cella è stata progettata e sviluppata nel nostro Dipartimento e realizzata dalla Ditta Gennelli-Allori di Bologna. Essa sfrutta un sistema di compressione basato su ghiera rotanti (*figura 17*), dove l'escursione del pistone viene regolata dalla ghiera in contatto con esso tramite una ralla di cuscinetti a sfere. Sistemi di questo tipo, accoppiati a diamanti con culet dal diametro di 1.0 mm e gasket in inconel con fori dal diametro di 0.5 mm, permettono di raggiungere pressioni superiori ai 4 GPa.



*Fig 17 Cella DAC con meccanismo a ghiera*

Un altro tipo di cella utilizzata per la raccolta dei dati di questa tesi è quella a *piatti opposti* (*figura 18*), nella quale le incudini sono fissati su due dischi in acciaio. Questa cella è stata progettata nel nostro Dipartimento in collaborazione con la Ditta Loto di Firenze, che ne ha curato la realizzazione. Le due incudini sono di zaffiro con un culet di 1.4 mm e con gasket di 0.8 mm di diametro si possono raggiungere pressioni meno elevate rispetto alle incudini di diamante arrivando al massimo a 1.5 GPa. Lo svantaggio di questa cella è legato al fatto che il meccanismo per aumentare la pressione consiste in 4 viti, stringendo le quali si diminuisce la distanza tra i due dischi metallici e quindi la distanza tra i due zaffiri. È necessario stringere gradatamente le viti, verificando il parallelismo tra i due dischi metallici, per evitare di danneggiare la coppia di zaffiri.



*Fig 18 Cella DAC con meccanismo a piatti opposti*

### 2.3.4 Il mezzo idrostatico

Un fluido sotto pressione esercita una forza su ogni superficie con la quale si trova in contatto. Questa legge della fluidostatica è fondamentale per comprendere l'utilità del mezzo idrostatico, poiché se si vuole studiare un certo fenomeno osservabile sotto pressione è necessario che la pressione sia uniforme e distribuita su tutto il campione in esame per rendere riproducibile l'esperienza.

A tal proposito si utilizzano vari mezzi idrostatici. Quello più comunemente usato per le alte pressioni è una miscela 4:1 di metanolo:etanolo, la cui viscosità rimane costante fino a 10 GPa (pressione idrostatica), al di sopra della quale il liquido solidifica e forma un vetro resistente (pressione quasi-idrostatica).

Al di sopra di 15 GPa si utilizzano oli siliconici poiché presentano una bassa *tensione tangenziale* anche sotto pressione; gli oli paraffinici invece sono adatti solo per “basse” pressioni poiché solidificano alla pressione di 3÷4 GPa.

Infine si possono raggiungere regimi di pressione elevatissima utilizzando come mezzi idrostatici gas rari (He, Ne, Ar) con inconvenienti tuttavia legati alle modalità di caricamento della cella stessa (ambiente adeguatamente raffreddato alla temperatura di condensazione dei gas utilizzati, elevate pressioni di questi ultimi, sistemi di sicurezza).

Per riassumere, i motivi che rendono vantaggioso l'utilizzo della cella DAC rispetto ad altri sistemi sono:

- a) La trasparenza in gran parte dello spettro elettromagnetico
- b) L'assenza di interferenze col campione o il fluido idrostatico
- c) La possibilità di raggiungere pressioni elevate in condizioni di compressione idrostatiche o quasi idrostatiche
- d) La possibilità di lavorare con quantità microscopiche di sostanza

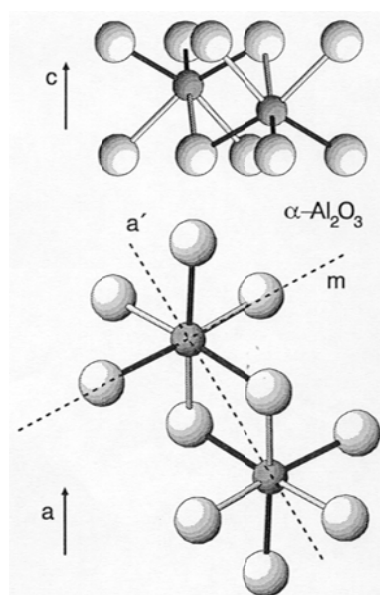
- e) La versatilità e compattezza della DAC che ne permettono l'uso in combinazione a microscopio e spettrometro
- f) Richiede costi contenuti e operazioni minime di manutenzione
- g) Alta riproducibilità delle pressioni (a parità di gasket)

Gli svantaggi sono legati alla riduzione del segnale rispetto alle misure fuori cella. Questo ha richiesto tempi di accumulo elevati arrivando fino a 60 secondi per punto con tempi di acquisizione totale fino a 10÷12 minuti per spettro.

## 2.4 La misura della pressione - Il metodo della calibrazione della pressione con la fluorescenza del rubino

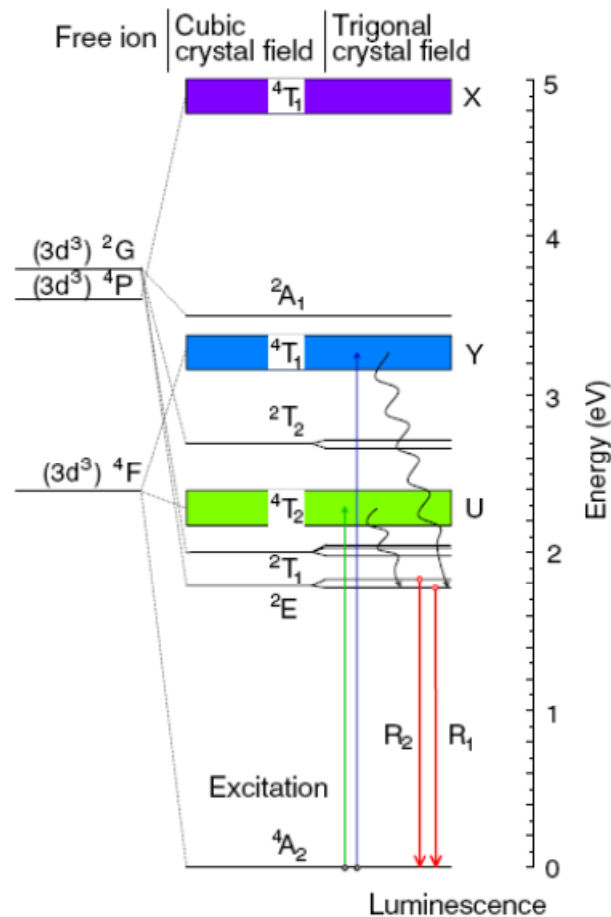
All'interno del porta campione, insieme al cristallo ed alla miscela etanolo: metanolo, si devono introdurre anche particelle di rubino. Un frammento di rubino dalle dimensioni di circa 10 micrometri contiene il 30% di  $\text{Cr}^{3+}$  nella forma di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nel cristallo ospitante  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formando una soluzione solida tra i 2 ossidi<sup>[13]</sup>.

Nella figura seguente è raffigurata la posizione del metallo all'interno della matrice di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



**Fig 19** Coordinazione dello ione metallico nell' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  osservate lungo gli assi cristallografici *a* e *c*<sup>[15]</sup>

Quando, a pressione e temperatura ambiente viene eccitato da un laser o da una lampada UV, il rubino presenta un'emissione di 2 bande di fluorescenza,  $R_2$  ed  $R_1$ , a  $\bar{\nu}_1 = 14402 \text{ cm}^{-1}$  e  $\bar{\nu}_2 = 14432 \text{ cm}^{-1}$ , rispettivamente. Nella figura seguente è rappresentato lo schema dei livelli elettronici del  $\text{Cr}^{3+}$  nel rubino e delle transizioni elettroniche coinvolte:



**Fig 20** Schema dei livelli elettronici del  $\text{Cr}^{3+}$  nel rubino: sono indicate le transizioni dovute all'assorbimento nei livelli U e Y e le transizioni che danno origine a luminescenza  $R_1$  e  $R_2$ <sup>[15]</sup>.

Aumentando la pressione all'interno della cella, e quindi anche sul rubino, si induce un effetto di stress sulle transizioni ottiche (effetto *piezo-spettroscopico*)<sup>[15]</sup>; pertanto entrambi i picchi presentano uno spostamento ad energie inferiori (red shift).

Lo spostamento è stato calibrato per pressioni note da misure indipendenti<sup>[11]</sup>, (in particolare si sono fatte misure alla pressione di solidificazione di numerosi liquidi e alle pressioni di transizioni di fase note),

ed il suo andamento è lineare fino a ~30 GPa ed è descritto dalla seguente relazione:

$$p(\text{GPa}) = 380.8 \cdot \left[ \left( \frac{\lambda_{p_i}}{\lambda_{p_0}} \right)^5 - 1 \right]$$

I termini  $\lambda_{p_0} = 6942 \text{ \AA}$  e  $\lambda_{p_i}$  sono le lunghezze d'onda del picco  $R_2$  alla pressione atmosferica e alla generica  $p_i$  a 300 K. Tale equazione può essere usata per determinare pressioni fino a 30 GPa. Al di sopra di questa pressione si perde la linearità tra la  $\lambda$  di emissione e la pressione, per cui è necessario utilizzare altri tipi di relazione.

Le misure di calibrazione della pressione sono critiche poiché in prossimità delle transizioni di fase si creano forze non idrostatiche che non consentono di stimare con accuratezza il valore della pressione.

La curva di calibrazione della pressione basata sulla fluorescenza del rubino sviluppata dall'U.S. National Bureau of Standard è diventata uno standard secondario con un 3% di accuratezza<sup>[16]</sup>. I vantaggi della calibrazione con il metodo della fluorescenza del rubino sono i seguenti:

- 1) Elevata intensità della fluorescenza, per unità di volume, del rubino: conseguentemente, in cella, ne va introdotta solo una piccola quantità
- 2) Relazione lineare con la pressione fino a ~30 GPa
- 3) Banda di fluorescenza netta
- 4) Rapidità e precisione della misura spettroscopica

Gli svantaggi sono:

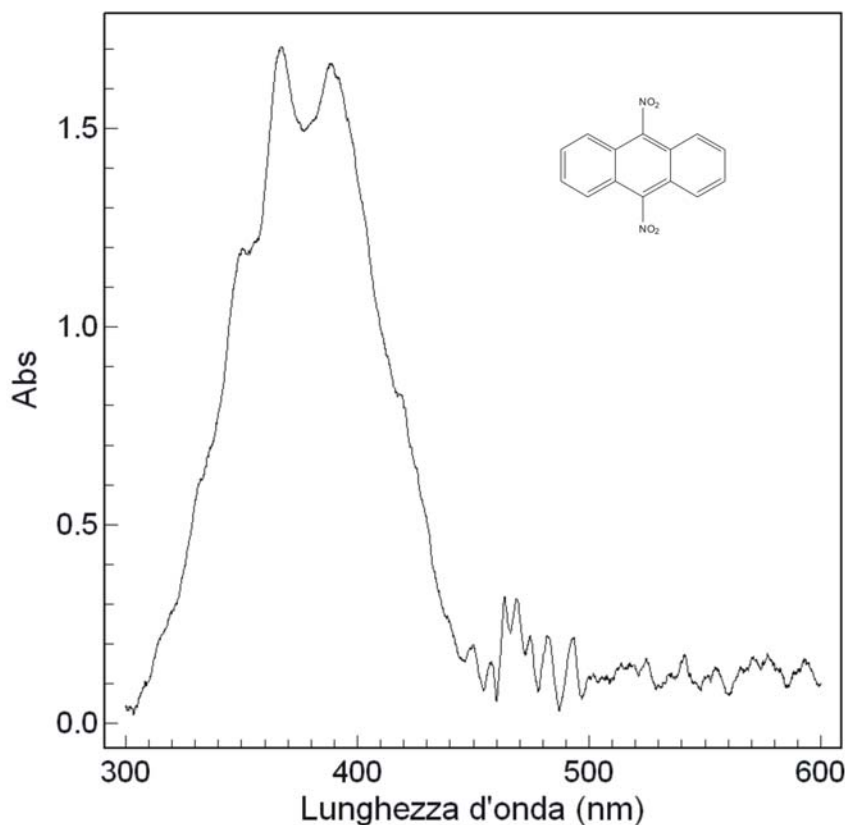
1. Significativa dipendenza della banda di fluorescenza dalla temperatura ( $0.068 \text{ \AA } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), nella stessa direzione dell'aumento della pressione (basse frequenze). Pertanto, usando un laser di elevata potenza, esiste il rischio di produrre locali surriscaldamenti che portano a sovrastimare l'effetto della pressione

2. Allargamento del picco di fluorescenza all'aumentare della temperatura e della pressione, con conseguente sovrapposizione parziale e/o distorsione delle bande
3. Necessità di effettuare una misura indipendente della fluorescenza del rubino, per ogni misura di pressione.

## 2.5 Sistemi di eccitazione uv-vis e modalità di irraggiamento per la reazione fotochimica

Per comprendere quali possano essere i meccanismi alla base della fotolabilità del 9,10-dinitroantracene e della sua trasformazione ad antrachinone si è deciso di studiare attraverso la spettroscopia Raman i campioni dopo l'irraggiamento con tempi e modalità differenti.

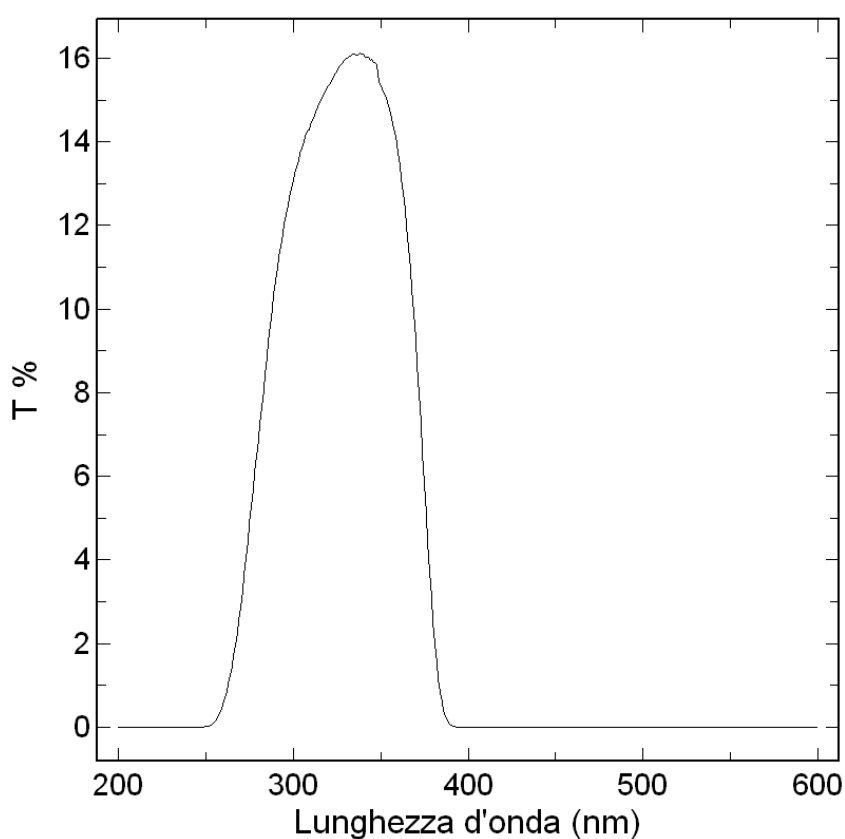
Per la scelta del tipo di eccitazione da utilizzare è stato fatto riferimento a una zona spettrale in prossimità del massimo assorbimento uv-vis del 9,10-dinitroantracene. In figura 21 viene riportato lo spettro di assorbimento in soluzione di MeOH.



*Fig 21* Spettro di assorbimento UV-vis del DNO<sub>2</sub>A in MeOH

Lo spettro presenta la ben nota struttura vibronica di molecole aromatiche, associata alla transizione elettronica  $\pi^* \leftarrow \pi$ , a partire da  $\sim 3600 \text{ \AA}$ . A minori energie appare un flesso a  $4206 \text{ \AA}$ , dovuto alla transizione elettronica  $\pi^* \leftarrow n$ .

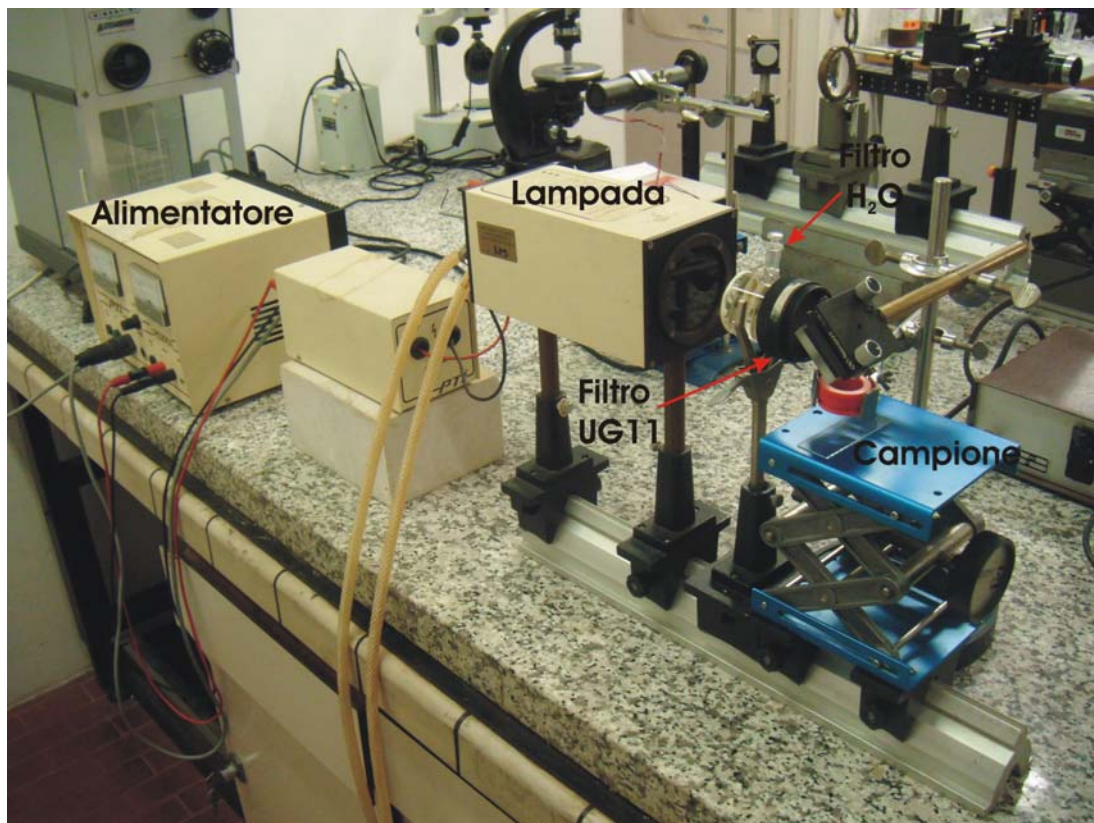
Per tale motivo l'irraggiamento è stato effettuato utilizzando sorgenti che emettessero nel campo dell'UV e del visibile. Le prime prove sono state eseguite utilizzando una lampada UV a Xenon di 75 Watt di potenza filtrando la radiazione IR con un filtro UG11 di cui è riportato lo spettro in trasmittanza nella figura 22.



*Fig 22 Spettro in trasmittanza UV-vis del filtro UG11.*

E' stato necessario l'utilizzo di un filtro ad  $H_2O$  per evitare il surriscaldamento del campione e la rottura del filtro UG11. In figura 23 è riportata la lampada e tutte le varie componenti ottiche per la focalizzazione e la filtrazione della radiazione.

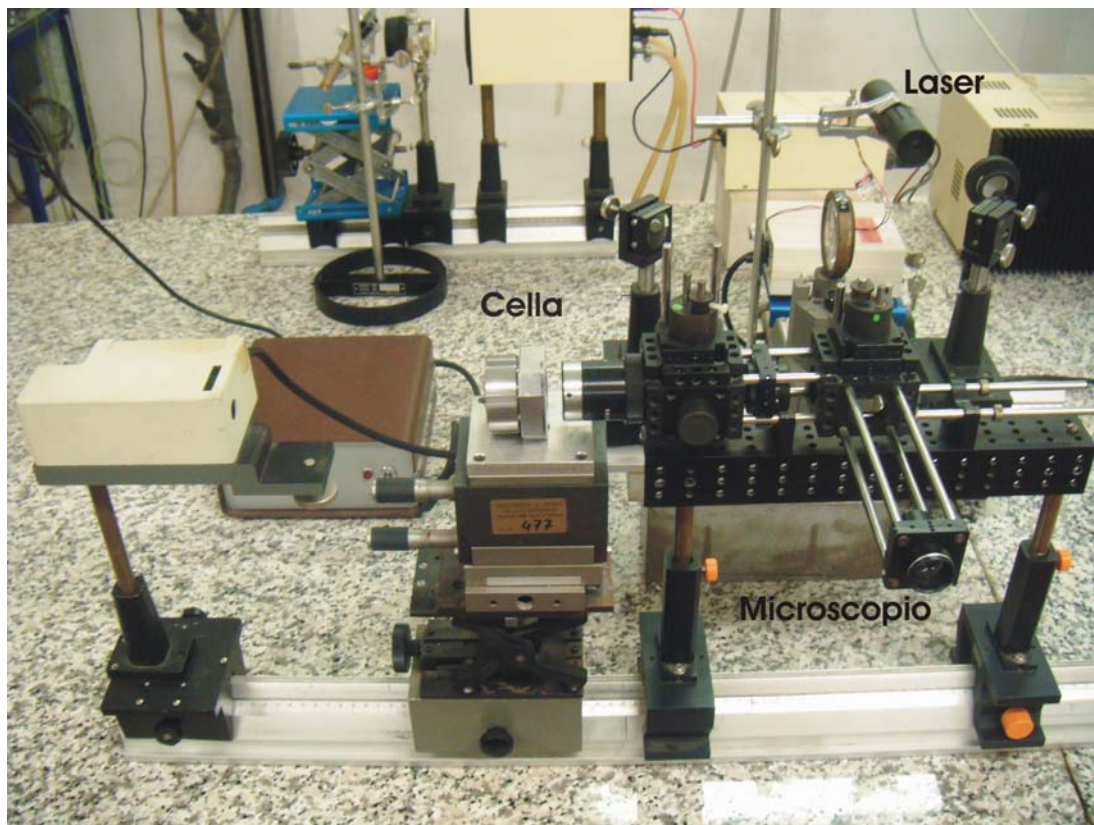




*Fig 23 Configurazione ottica per l'irraggiamento con lampada UV*

Successivamente è stato utilizzato un laser a diodo con una lunghezza d'onda pari a 405 nm e una potenza di circa 25 mWatt. Il raggio è stato attenuato con filtri a densità ottica variabile per controllare la quantità di radiazione incidente sul campione e focalizzato sul campione attraverso un microscopio.

Il raggio laser in alcune prove non è stato focalizzato per controllare le modalità di reazione irradiando zone più ampie del cristallo. La configurazione utilizzata per lo prove sperimentali è riportata in figura 24.



*Fig 24 Configurazione ottica per l'irraggiamento con laser a diodo*

## 3 Analisi vibrazionale Raman dei cristalli di 9,10-dinitroantracene ed antrachinone

### 3.1 I modi vibrazionali dei cristalli, l'analisi del gruppo fattore<sup>[18]</sup>

Un solido è un sistema di atomi o molecole uniti da forze coesive e localizzate attorno a posizioni di equilibrio.

I solidi cristallini sono costituiti da reticoli ottenuti dalla ripetizione periodica nelle tre dimensioni di celle unitarie nelle quali trovano posto un certo numero di atomi (o molecole) localizzati in posizioni simmetricamente equivalenti rispetto alla cella. La periodicità delle celle unitarie garantisce che le proprietà statiche si riproducano con regolarità all'interno del cristallo, e quelle dinamiche si propaghino in fase. In effetti, le proprietà fisiche di un solido trovano la loro origine non solo nella geometria del sistema (struttura) ma anche nella sua dinamica (effetti delle oscillazioni dalle posizioni di equilibrio determinate da campi esterni). Queste proprietà sono regolate dai fenomeni coesivi degli atomi. In base alla meccanica quantistica, tali fenomeni sono interamente determinati dalle interazioni di natura elettromagnetica tra nuclei ed elettroni degli atomi<sup>[17]</sup>.

Nel caso di un cristallo molecolare, ove all'interno di ogni cella sono presenti più molecole, le interazioni hanno origine prevalentemente da due tipi di forze:

- A. **intramolecolari**: si considerano solo i legami covalenti che hanno origine dalla sovrapposizione delle nuvole elettroniche di atomi vicini; per tale motivo queste interazioni coinvolgono solamente gli atomi nella molecola. Le oscillazioni degli atomi nelle molecole attorno alle loro posizioni di equilibrio danno origine a **vibrazioni interne o intramolecolari**.
- B. **forze intermolecolari**, che nel caso di cristalli molecolari neutri sono deboli e comprendono essenzialmente:

- forze di Van der Waals, il cui contributo all'energia reticolare è di tipo attrattivo
- forze di sovrapposizione: riguardano le interazioni delle nuvole elettroniche di atomi di molecole vicine; sono forze di tipo repulsivo e variano rapidamente al variare della distanza degli atomi. Generalmente il contributo delle forze di sovrapposizione è descritto da una funzione del tipo  $r^{-s}$ , dove  $s=9\div 13$ <sup>[18]</sup>.

Oscillazioni delle molecole, intese come corpi rigidi, dalle posizioni di equilibrio (rotazioni attorno gli assi inerziali e traslazioni rispetto al baricentro) danno origine a **modi esterni** (anche detti **reticolari** o **intermolecolari**).

Poiché in un cristallo molecolare le forze tra gli atomi di una stessa molecola sono molto più forti di quelli tra molecole differenti, quando si passa dalla molecola libera al solido si osserva che i modi interni (od intramolecolari) delle molecole allo stato gassoso sono pressoché identici anche nella fase solida. Le eventuali differenze sono dovute alla polarizzazione ed a splitting di piccola entità delle frequenze causati dall'accoppiamento dei modi interni di 2 o più molecole. Tale fenomeno chiamato **splitting del gruppo fattore** può, tra l'altro, determinare una variazione sostanziale delle regole di selezione.

I **modi esterni** invece, sono modi a larga ampiezza che non hanno corrispettivo nella molecola libera e cadono in zone spettrali più basse, tipicamente tra 15 e 120  $\text{cm}^{-1}$ , poiché si originano da campi di forze molto più deboli di quelli del legame chimico.

Negli spettri Raman dei cristalli molecolari questi modi appaiono come una serie di bande nella zona spettrale in prossimità della riga eccitatrice.

Poiché l'energia delle vibrazioni reticolari sopra descritte è quantizzata, analogamente al fotone o “quanto di luce” dell'onda elettromagnetica, il quanto di energia che si propaga nel cristallo è chiamato **fonone** o “quanto di suono”<sup>[17]</sup>. Tutti i fenomeni che riguardano la dinamica dei solidi sono

associati ai fononi: le onde elastiche nei cristalli sono generate da sollecitazioni meccaniche che producono i fononi che si propagano secondo direzioni preferenziali; le vibrazioni termiche sono originate da fononi termicamente eccitati; i fononi ottici originano delle oscillazioni del solido sotto l'effetto dei campi elettromagnetici.

In analogia con l'energia dell'oscillatore armonico, quella di un modo vibrazionale di frequenza  $\omega$  sarà:

$$E = (n + \frac{1}{2})h\omega$$

quando tale moto è eccitato a un numero quantico  $n$ , cioè quando tale moto è occupato da  $n$  fononi.

Mentre per una molecola libera di  $N$  atomi, i gradi di libertà vibrazionali sono  $3 \cdot N - 6$  ( $3 \cdot N - 5$  per molecole lineari), quando si passa ad un cristallo molecolare la cui cella elementare contenga  $Z$  molecole di  $N$  atomi ciascuna, le posizioni degli atomi sono definite da  $3 \cdot N \cdot Z$  gradi di libertà totali. Il numero dei modi interni totali sarà  $Z \cdot (3 \cdot N - 6)$ . I modi esterni totali saranno, allora  $3 \cdot N \cdot Z - Z(3 \cdot N - 6) = 6 \cdot Z$ .

I modi esterni sono suddivisi in 3 classi:

a) Fononi ottici rotazionali ( $3 \cdot Z$ ), che hanno origine dai moti librazionali di ogni corpo rigido nella cella elementare attorno ai propri assi inerziali;

b) 3 fononi acustici, originati dalla traslazione in fase dei corpi rigidi lungo le tre direzioni dello spazio;

c) fononi ottici traslazionali ( $3 \cdot Z - 3$ ), che hanno origine dalle traslazioni contro fase dei corpi rigidi, rispetto al baricentro, lungo le direzioni degli assi cristallografici.

Il  $\text{DNO}_2\text{A}$  e l'AQ, entrambi oggetto di questa tesi, sono due solidi cristallini molecolari con celle elementari differenti sia per struttura che per numero di molecole per cella. Infatti il primo ha una sola molecola per cella

elementare, per cui solo 3 fononi ottici saranno essenzialmente osservabili. Il secondo, diversamente, è un caso più complesso, poiché nella cella elementare sono presenti 2 molecole: in questo caso si hanno 6 modi esterni ottici rotazionali e 3 modi esterni traslazionali, per un totale di 9 fononi ottici.

La distribuzione per simmetria delle vibrazioni reticolari (esterne) si può determinare adattando la formula “magica” utilizzata per i modi interni<sup>[18]</sup>:

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{h} \sum_j h_j \chi_j^{(\gamma)*} \chi_{rid}$$

dove  $n^{(\gamma)}$  è il numero delle vibrazioni di specie  $\gamma$  nel gruppo fattore (gruppo della cella elementare),  $h$  è l'ordine del gruppo,  $h_j$  è il numero di operazioni della classe  $j$ -esima,  $\chi_j^{(\gamma)*}$  è il carattere della rappresentazione irriducibile per l'operazione  $j$ -esima mentre  $\chi_{rid}$  è il carattere della rappresentazione riducibile.

Nel caso dei **modi intramolecolari**, i caratteri delle rappresentazioni riducibili del gruppo fattore sono definiti dalla relazione:

$$\chi_j = m_j \cdot (2 \cdot \cos \phi_j \pm 1)$$

dove  $m_j$  è il numero di atomi che rimangono fissi o si trasformano in atomi equivalenti sotto le operazioni di simmetria  $j$ -esima della molecola.  $\phi_j$  è l'angolo di rotazione e  $+1$  o  $-1$  vengono scelti per rotazioni proprie ed improprie rispettivamente.

Nel caso, invece, dei **modi intermolecolari** bisogna distinguere tra **fononi traslazionali e fononi rotazionali**.

**Le traslazioni totali** sono descritte da una rappresentazione riducibile i cui caratteri si ricavano dall'espressione:

$$\chi_j' = m_j(s) \cdot (2 \cdot \cos \phi_j \pm 1) \quad \text{fononi traslazionali totali}$$

dove  $m_j(s)$  indica il numero di molecole o gruppi di atomi che si trasformano in se stessi (traslazionalmente equivalenti) sotto le operazioni del gruppo fattore.

I caratteri dei fononi acustici si ricavano invece dall'espressione:

$$\chi_j = (2 \cdot \cos \phi_j \pm 1) \quad \text{fononi acustici}$$

Sottraendo i 3 fononi traslazionali acustici, si ricava la simmetria dei fononi ottici traslazionali:

$$\chi_j(\text{traslazionale}) = m_j(s-1) \cdot (2 \cdot \cos \phi_j \pm 1) \quad \text{fononi ottici traslazionali}$$

Infine, per i **fononi rotazionali** il carattere delle rappresentazioni riducibili tiene conto degli  $m_j(s-v)$  corpi rigidi capaci di ruotare, dove  $v$  è il numero di eventuali gruppi (ioni) monoatomici presenti:

$$\chi_j(\text{rotazionale}) = m_j(s-v) \cdot (\pm 2 \cdot \cos \phi_j + 1) \quad \text{fononi ottici rotazionali}$$

La simmetria di ciascuna di queste classi di vibrazioni è descritta dalle rappresentazioni irriducibili del gruppo a cui appartiene la cella elementare (gruppo della cella elementare o gruppo fattore).

## 3.2 9,10-dinitroantracene

### 3.2.1 Struttura cristallina del 9,10-dinitroantracene

La struttura del DNO<sub>2</sub>A è stata ricavata a pressione e temperatura ambiente da misure ai raggi X<sup>[19]</sup>. La molecola libera, planare con i due gruppi NO<sub>2</sub> inclinati rispetto al piano molecolare, appartiene al gruppo di simmetria puntuale C<sub>2h</sub>.

L'analisi ai raggi X del DNO<sub>2</sub>A ha mostrato che la struttura più stabile è quella nella quale i nitrogruppi sono inclinati rispetto al piano formato dagli anelli aromatici di 63.7°<sup>[20]</sup>.

Calcoli basati sul metodo degli orbitali molecolari hanno mostrato inoltre che l'energia di interazione di risonanza (E<sub>R</sub>) tra i nitrogruppi e gli anelli aromatici in questo tipo di molecole dipende sostanzialmente da  $\cos^2\theta$ , dove  $\theta$  è l'angolo tra il piano molecolare ed il nitrogruppo. Lo stato più stabile del DNO<sub>2</sub>A non è determinato solamente dalla sua energia di risonanza ma anche dalle forze attrattive di Van der Waals e quelle repulsive tra l'atomo di ossigeno ed i carboni ed idrogeni ad esso più vicini. Dai dati di letteratura risulta che tale stato è quello in cui  $\theta = 65^\circ$ , l'angolo corrispondente alle separazioni O-C e O-H ottenute dalla somma dei rispettivi raggi di Van der Waals (1.7 Å per il carbonio; 1.4 Å per l'ossigeno; 1.0÷1.2 Å per l'idrogeno); il valore calcolato è in ottimo accordo con quello sperimentale.

A questo fenomeno strutturale è associata una diminuzione dell'interazione di risonanza se confrontata con quella del nitrobenzene, dove il nitrogruppo è contenuto nel piano dell'anello aromatico<sup>[20]</sup>.

Il cristallo molecolare appartiene al gruppo spaziale  $C_i^1, P\bar{1}$  nella notazione di Hermann-Mauguin. Il reticolo cristallino è triclino e poiché la simmetria di sito è  $C_i$ , si ha  $Z=1$  con la molecola centrosimmetrica che giace nel centro di simmetria del cristallo. I parametri reticolari sono i seguenti:



$$a = 3.95 \text{ \AA}; b = 8.68 \text{ \AA}; c = 8.76 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 106.77^\circ; \beta = 98.98^\circ; \gamma = 98.17^\circ$$

$$V = 278.60 \text{ \AA}^3; Z = 1$$

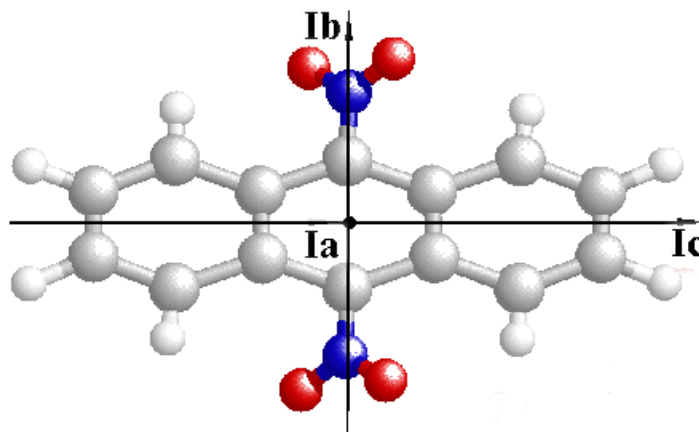


Fig 25 Molecola di DNO<sub>2</sub>A – sono indicati gli assi inerziali

La molecola di DNO<sub>2</sub>A rimane centrosimmetrica nel cristallo, dove ogni cella elementare contiene una sola molecola. Poiché la simmetria del sito è C<sub>i</sub>, le coordinate dei 28 atomi della molecola possono essere determinate definendone solamente 14 (ovvero mezza molecola), utilizzando l'operazione di simmetria di inversione rispetto al centro *i*.

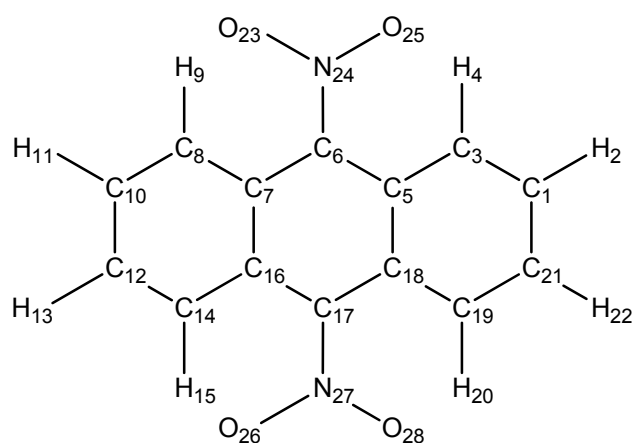
La struttura cristallina sperimentale è definita in maniera univoca dai parametri reticolari *a*, *b*, *c* (assi cristallografici),  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (angoli) e dalle coordinate frazionarie  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  di 14 atomi della cella unitaria. Le coordinate atomiche frazionarie sono le coordinate nel sistema di riferimento della cella normalizzate rispetto agli assi reticolari:

$$x_i = \frac{X_i}{a}, y_i = \frac{Y_i}{b}, z_i = \frac{Z_i}{c}$$

Nella tabella seguente (tabella 3) sono riportate le coordinate frazionarie della molecola nella cella elementare, i numeri posti a pedice degli atomi sono le etichette che identificano la posizione di un atomo nella molecola come raffigurato nella figura 26:

*Tab 3* Coordinate frazionarie degli atomi nella cella elementare.

| ATOMO           | $x_i$    | $y_i$    | $z_i$    |
|-----------------|----------|----------|----------|
| C <sub>1</sub>  | 0.62100  | 0.37020  | 0.29830  |
| H <sub>2</sub>  | 0.76964  | 0.49438  | 0.34927  |
| C <sub>3</sub>  | 0.42130  | 0.31880  | 0.14550  |
| H <sub>4</sub>  | 0.45623  | 0.40541  | 0.07938  |
| C <sub>5</sub>  | 0.21580  | 0.16030  | 0.06540  |
| C <sub>6</sub>  | 0.00860  | 0.10060  | -0.09060 |
| C <sub>7</sub>  | -0.19310 | -0.05790 | -0.17000 |
| C <sub>8</sub>  | -0.40060 | -0.11660 | -0.32910 |
| H <sub>9</sub>  | -0.38404 | -0.03391 | -0.40032 |
| C <sub>10</sub> | -0.60580 | -0.26620 | -0.39410 |
| H <sub>11</sub> | -0.76352 | -0.30566 | -0.51600 |
| O <sub>23</sub> | 0.15710  | 0.17410  | -0.31080 |
| N <sub>24</sub> | 0.02810  | 0.21010  | -0.18780 |
| O <sub>25</sub> | -0.07460 | 0.34160  | -0.14430 |
| Centro di massa | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |



*Fig 26* Molecola di DNO<sub>2</sub>A con l'identificazione degli atomi

Nella figura seguente è raffigurata la cella elementare del DNO<sub>2</sub>A con gli assi reticolari.

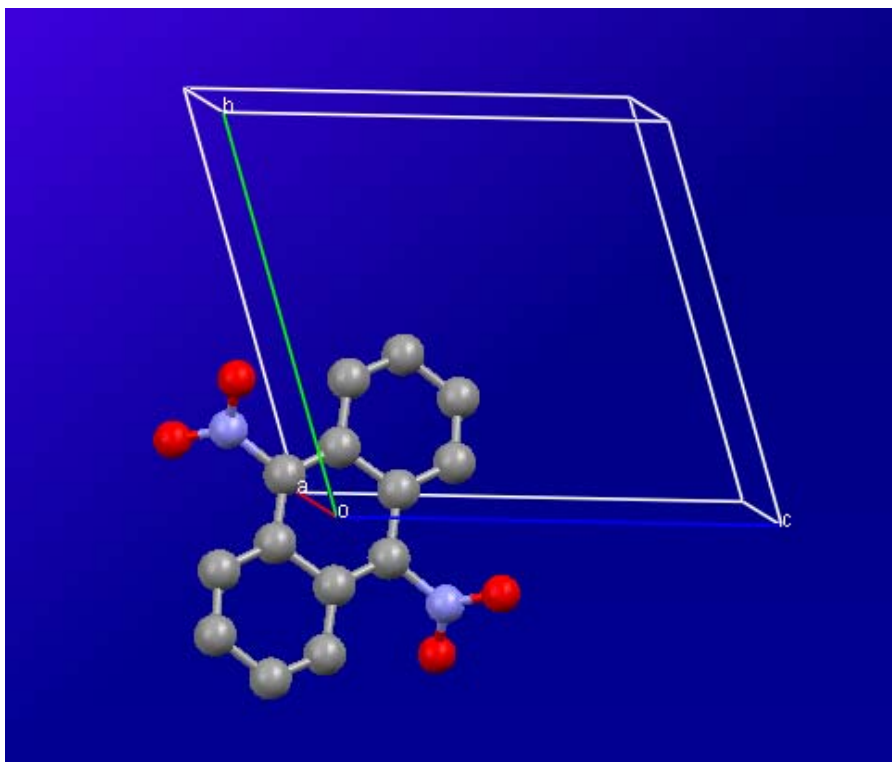


Fig 27 Molecola di DNO<sub>2</sub>A nella cella elementare

### 3.2.2 Analisi del gruppo fattore del DNO<sub>2</sub>A

Poiché DNO<sub>2</sub>A cristallizza in un gruppo spaziale con Z=1 molecola, non può presentare lo splitting del gruppo fattore tipico della maggior parte dei cristalli con 2 o più molecole per cella elementare come si può vedere dal diagramma di correlazione mostrato in tabella 4.

Tab 4 Tavola di correlazione per il DNO<sub>2</sub>A.

| Molecular Symmetry C <sub>2h</sub> |   | Site symmetry C <sub>i</sub> | Factor-group symmetry C <sub>i</sub> |                      |
|------------------------------------|---|------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Species and activity               | Degrees of freedom  |                              | Species and activity                 | Degrees of freedom   |
| A <sub>g</sub> (R, p)              | 19(v <sub>1</sub> - v <sub>19</sub> )+R <sub>z</sub>                  | A <sub>g</sub> (R, p)        | A <sub>g</sub> (R, p)                | 42 (3 rotational)    |
| B <sub>g</sub> (R, p)              | 20(v <sub>39</sub> - v <sub>58</sub> )+R <sub>x</sub> +R <sub>y</sub> |                              |                                      |                      |
| A <sub>u</sub> (IR)                | 19(v <sub>20</sub> - v <sub>38</sub> )+T <sub>z</sub>                 | A <sub>u</sub> (IR)          | A <sub>u</sub> (IR)                  | 42 (3 traslazionali) |
| B <sub>u</sub> (IR)                | 20(v <sub>59</sub> - v <sub>78</sub> )+T <sub>x</sub> +T <sub>y</sub> |                              |                                      |                      |

L'analisi del gruppo puntuale è molto semplice e comunque ulteriormente semplificata dal fatto che nel cristallo la molecola occupa un sito di simmetria  $C_i$  ed è quindi possibile determinare le simmetrie delle vibrazioni dalla tavola dei caratteri del gruppo fattore.

Nella tabella seguente è indicata la tabella dei caratteri del gruppo spaziale del  $DNO_2A$  e la determinazione del numero e della simmetria delle vibrazioni interne e dei fononi:

**Tab 5** Classificazione per simmetria dei modi normali di vibrazione del  $DNO_2A$  secondo le rappresentazioni irriducibili del Gruppo Spaziale  $C_i^1$

| $P\bar{1}=C_i^1$     | $E$ | $i$ |                 |  |
|----------------------|-----|-----|-----------------|--|
| $A_g$                | 1   | 1   | $R_x, R_y, R_z$ | $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz},$<br>$\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{zy},$ |
| $A_u$                | 1   | -1  | $T_x, T_y, T_z$ |  |
| $m_j$                | 28  | 0   |                 |  |
| $x_j^{tot}$          | 84  | 0   | $42A_g + 42A_u$ | interni + esterni  |
| $m_j(s)$             | 1   | 1   |                 |  |
| $x_j^{trasl.totali}$ | 3   | -3  | $3A_u$          | fononi acustici  |
| $m_j(s-v)$           | 1   | 1   |                 |  |
| $x_j^{rotazionali}$  | 3   | 3   | $3A_g$          | fononi ottici rotazionali  |

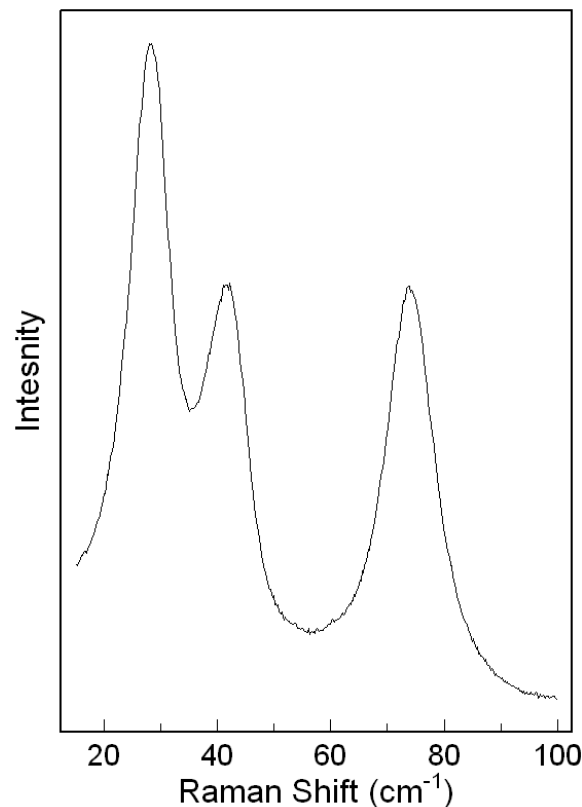
La molecola nel cristallo dà origine, come quella isolata, a 78 modi interni suddivisi in 39 di specie  $A_g$  e 39 di specie  $A_u$ . Degli 84 modi totali, i rimanenti 6 sono quelli esterni (*fononi reticolari*) che si distinguono a loro volta in 3  $A_g$  identificati come fononi ottici originati dai moti librazionali della molecola attorno ai propri assi inerziali e 3  $A_u$  associati alle traslazioni della molecola lungo le tre direzioni cristallografiche. Questi ultimi sono i tre fononi acustici.

### 3.2.3 Spettri Raman del $DNO_2A$

Poiché tutti i tre fononi attivi in Raman sono totalsimmetrici per il  $DNO_2A$  non è necessario effettuare spettri in luce polarizzata per discriminare

le bande in base alla simmetria delle vibrazioni corrispondenti. Gli spettri a  $p, T$  ambiente sono stati ottenuti utilizzando la strumentazione descritta nel capitolo 2. La sorgente è un laser a Kr che emette a  $6471 \text{ \AA}$ . In questo caso l'energia con cui si irradia il campione è molto al di sotto della banda eccitonica e quindi si riesce a evitare la fotoluminescenza intrinseca dello stato eccitonico.

Nella figura seguente è rappresentato lo spettro Raman a  $p, T$  ambiente per un'orientazioni del monocristallo di  $45^\circ$  rispetto alla direzione di polarizzazione del laser incidente:



*Fig 28 Spettro Raman  $p, T$  ambiente  $DNO_2A$  (Sigma-Aldrich)*

Nella tabella che segue sono indicati i valori delle frequenze dei fononi osservati e le frequenze prese dalla letteratura<sup>[21]</sup>, la differenza dei dati è legata alla fluttuazione degli errori dovuti alla calibrazione dello spettrometro.

**Tab 6** Valori dei fononi a  $p, T$  ambiente per cristalli di  $DNO_2A$  ottenuti in questo lavoro e confrontati con i dati calcolati e sperimentali di lavori precedenti<sup>[21]</sup>.

|                  | $A_{g1}$<br>( $cm^{-1}$ ) | $A_{g2}$<br>( $cm^{-1}$ ) | $A_{g3}$<br>( $cm^{-1}$ ) |
|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Sperimentali     | 28.3                      | 42.5                      | 74.7                      |
| Calcolati        | 33.3                      | 64.2                      | 84.7                      |
| Da questo lavoro | 28.4                      | 41.7                      | 73.8                      |

### 3.3 Antrachinone

#### 3.3.1 Struttura cristallina dell' Antrachinone

La struttura cristallina dell'antrachinone è stata ricavata a pressione e temperatura ambiente attraverso misure ai raggi X<sup>[22-23]</sup>. La molecola libera è planare, appartiene al gruppo di simmetria puntuale  $D_{2h}$  e cristallizza in un cristallo molecolare il cui gruppo spaziale è il  $C_{2h}^5$ ,  $P2_{1/a}$  nella notazione di Hermann-Mauguin. La simmetria di sito è  $C_i$  e il gruppo spaziale appartiene al sistema monoclinico.

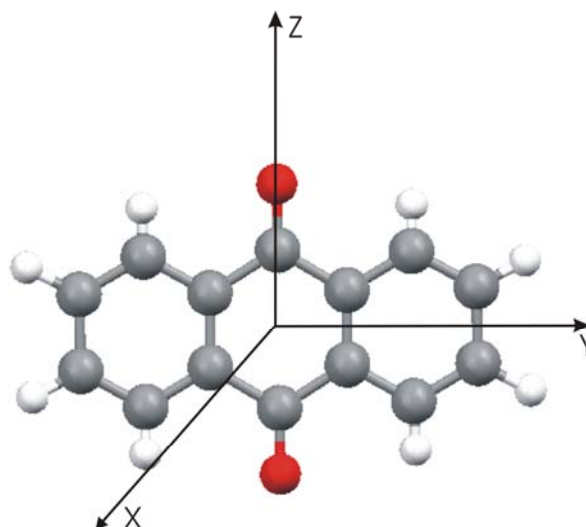
Ogni molecola è formata da 24 atomi ed è centro simmetrica. Ogni cella contiene due molecole, ciascuna delle quali appartiene ad uno dei due set traslazionalmente equivalenti del cristallo. Poiché la simmetria di sito è  $C_i$ , anche nel cristallo ciascuna molecola rimane centro simmetrica, ed è sufficiente definire le coordinate di 12 nuclei (mezza molecola) per ricavare le coordinate degli altri 12 nuclei della stessa molecola nel cristallo, usando l'elemento di simmetria  $i$ . La struttura sperimentale è definita completamente determinando il valore delle lunghezze degli assi della cella:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , dell'unico angolo,  $\beta$ , diverso da  $90^\circ$  e delle coordinate frazionarie  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  dei 12 atomi nella cella unitaria.

Per l'antrachinone i parametri reticolari della cella sono:

$$a=15.81\text{\AA}; b=3.94\text{\AA}; c=7.86\text{\AA}$$

$$\alpha=90^\circ; \beta=102^\circ 43'; \gamma=90^\circ$$

$$V=477.81\text{\AA}^3; Z=2$$

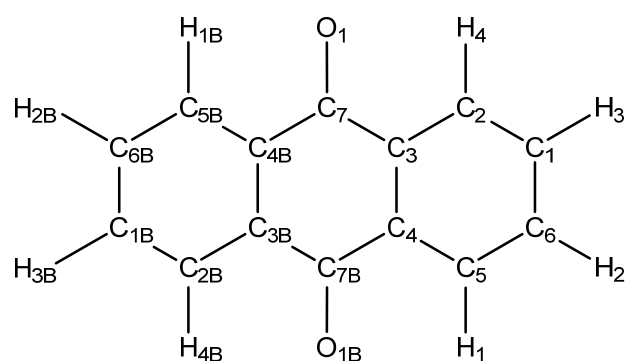


*Fig 29* Molecola di antrachinone

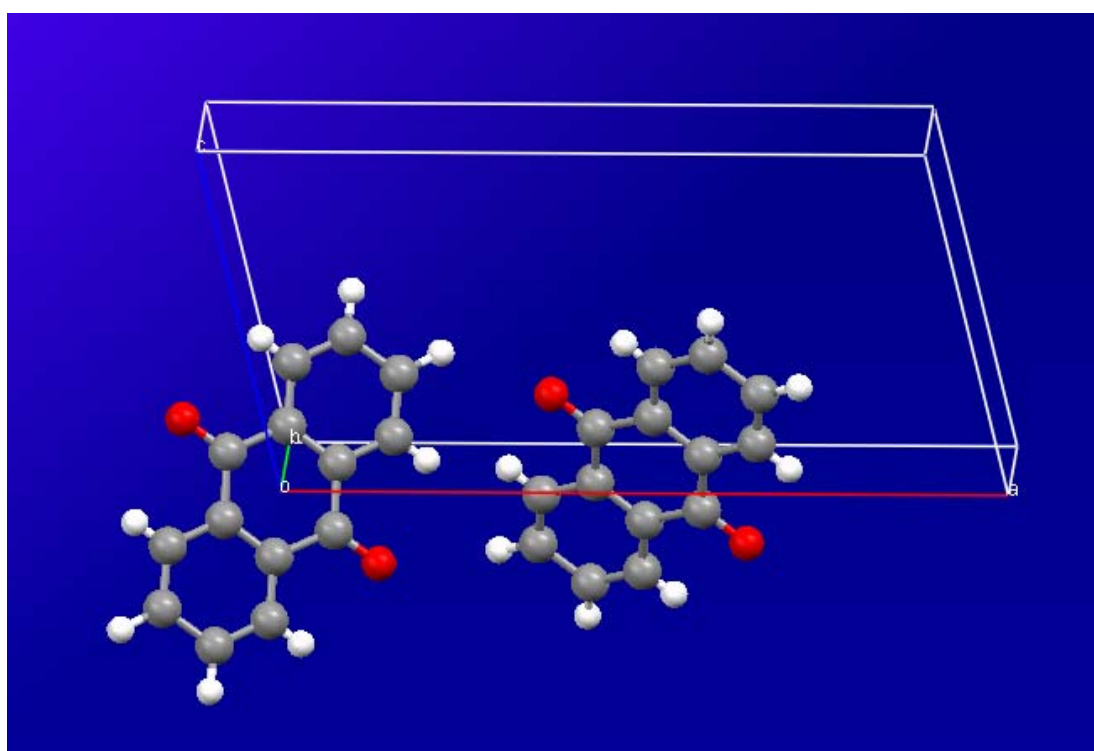
Nella tabella 7 sono riportate le coordinate atomiche frazionarie e nella figura 30 è rappresentata l'identificazione degli atomi.

**Tab 7** Coordinate frazionarie degli atomi nella cella elementare.

| ATOMO                                      | $x_i$    | $y_i$    | $z_i$   |
|--|----------|----------|---------|
| C <sub>1</sub>                             | 0.13140  | 0.41760  | 0.39670 |
| C <sub>2</sub>                             | 0.05150  | 0.27400  | 0.34000 |
| C <sub>3</sub>                             | 0.02720  | 0.14210  | 0.17290 |
| C <sub>4</sub>                             | 0.08330  | 0.15270  | 0.06230 |
| C <sub>5</sub>                             | 0.16510  | 0.29810  | 0.12010 |
| C <sub>6</sub>                             | 0.19010  | 0.43180  | 0.28520 |
| C <sub>7</sub>                             | -0.05960 | -0.01320 | 0.11630 |
| H <sub>1</sub>                             | 0.20180  | 0.32400  | 0.04750 |
| H <sub>2</sub>                             | 0.25040  | 0.58380  | 0.32600 |
| H <sub>3</sub>                             | 0.14970  | 0.54390  | 0.51220 |
| H <sub>4</sub>                             | 0.01580  | 0.27830  | 0.40910 |
| O <sub>1</sub>                             | -0.10990 | -0.02330 | 0.21440 |
| Centro di massa                            | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000 |
| Centro di massa<br>2 <sup>a</sup> molecola | 0.03163  | 0.06361  | 0.00000 |



*Fig 30* Molecola di AQ con l'identificazione degli atomi



*Fig 31* Molecola di AQ nella cella elementare

### 3.3.2 Analisi del gruppo fattore dell' AQ

Innanzitutto si classificano i modi normali vibrazionali della molecola isolata secondo le rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale.

Si correlano quindi questi modi con le rappresentazioni irriducibili del gruppo fattore, attraverso le rappresentazioni irriducibili del gruppo del sito (LG), che è il sottogruppo comune al gruppo puntuale della molecola (PG) e al gruppo spaziale (SG) del cristallo che è isomorfo col gruppo fattore (FG)<sup>[18]</sup>.



Poiché il gruppo del sito è sottogruppo del gruppo puntuale, tutti i moti attivi secondo le rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale lo saranno anche secondo quelle del gruppo del sito. Ma la classificazione secondo le rappresentazioni irriducibili del gruppo del sito fornisce solo le condizioni necessarie perché una banda sia attiva nel solido. Completando il diagramma di correlazione, considerando la corrispondenza tra le rappresentazioni irriducibili di LG e di FG, si ottengono anche le condizioni sufficienti. Alcune vibrazioni attive in LG possono non esserlo nel FG mentre ogni banda classificata secondo una rappresentazione del gruppo del sito, si moltiplica tante volte nel gruppo fattore quanti sono i siti (equivalenti e no) in ogni cella.

Riassumendo, passando dalla molecola libera al solido, lo spettro IR o Raman può mostrare diverse bande in più, (compaiono bande che erano proibite nello stato gassoso o si rimuove la degenerazione) sia per interazione tra le molecole sui diversi siti della cella (splitting del gruppo fattore), che per la diminuita simmetria del gruppo spaziale rispetto al gruppo puntuale.

Poiché per L'AQ il gruppo del sito è centro simmetrico, si può applicare il principio di mutua esclusione e tutti i modi di simmetria "g" sono attivi in Raman, quelli di simmetria "u" sono attivi in IR. Le due molecole della cella elementare interagiscono ed ogni modo intermolecolare di tipo "g" nella molecola libera produce due modi di simmetria  $A_g$  e  $B_g$  nel cristallo, entrambi attivi in spettroscopia Raman; parallelamente i modi di simmetria "u" producono modi di simmetria  $A_u$  e  $B_u$  nel cristallo, entrambi attivi in IR. Mentre nella molecola libera le 5 vibrazioni di simmetria  $A_u$  sono inattive nello spettro IR, nel solido queste danno origine a 10 modi interni ottici (5 di simmetria  $A_u$  e 5 di simmetria  $B_u$ ) visibili nello spettro IR. In definitiva, ai  $3 \cdot 24 - 6 = 66$  modi vibrazionali della molecola gassosa corrispondono i  $2 \cdot (3 \cdot 24 - 6) = 132$  modi interni ottici del cristallo.

La regione dello spettro Raman relativa allo studio dei fononi reticolari è confinata alle regioni dei bassi numeri d'onda, quindi  $\tilde{\nu} < \sim 140 \text{ cm}^{-1}$  a  $p, T$  ambiente. In questa regione, lo spettro del cristallo mostra le bande di origine intermolecolare (fononi reticolari), assenti negli spettri della molecola libera,

che corrispondono ai 9 modi esterni ottici. Poiché il gruppo del sito è centro simmetrico, ( $C_i$ ), i modi rotazionali e traslazionali non si mescolano mai. Di questi, 6 sono attivi in Raman, hanno simmetria  $A_g$  (3) e  $B_g$  (3) e sono di natura rotazionale. I modi esterni ottici di simmetria  $A_u$  (2) e  $B_u$  (1) sono visibili in IR e corrispondono a 3 traslazioni controfase dei due corpi rigidi (molecole) di ogni cella. Le 3 rimanenti traslazioni in fase dei due corpi rigidi danno origine ai tre modi esterni acustici di simmetria  $B_u$  (2) e  $A_u$  (1).

Nella seguente tabella si riporta il diagramma di correlazione con le regole di selezione per tutti i modi vibrazionali, interni ed esterni dell'AQ.

**Tab 8** Tavola di correlazione per l'AQ.

| Molecular symmetry $D_{2h}$ |                         | Site symmetry $C_i$ | Factor-group symmetry $C_{2h}$ |                             |                                 |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Species and activity        | Degrees of freedom      |                     | Species and activity           | Degrees of freedom          |                                 |
| $A_g$ (R, p)                | $12(v_1-v_{12})$        | $A_g$ (R, p)        | $A_g$ (R, p)                   | 36 (3 rotational)           |                                 |
| $B_{1g}$ (R, dp)            | $4(v_{18}-v_{21})+R_z$  |                     | $B_g$ (R, dp)                  | $B_g$ (R, dp)               | 36 (3 rotational)               |
| $B_{2g}$ (R, dp)            | $8(v_{22}-v_{28})+R_y$  |                     |                                |                             |                                 |
| $B_{3g}$ (R, dp)            | $11(v_{50}-v_{80})+R_x$ |                     |                                |                             |                                 |
| $A_u$                       | $5(v_{12}-v_{17})$      | $A_u$ (IR)          | $A_u$ (IR)                     | 35 (2 traslazionale)+ $T_b$ |                                 |
| $B_{1u}$ (IR)               | $11(v_{22}-v_{32})+T_z$ |                     | $B_u$ (IR)                     | $B_u$ (IR)                  | 34 (1 traslazionale)+ $T_{a,c}$ |
| $B_{2u}$ (IR)               | $11(v_{28}-v_{48})+T_r$ |                     |                                |                             |                                 |
| $B_{3u}$ (IR)               | $8(v_{51}-v_{56})+T_x$  |                     |                                |                             |                                 |

### 3.3.3 Effetto della anisotropia del cristallo sullo spettro Raman

Per effetto della polarizzazione delle bande vibrazionali in un solido molecolare, le tre bande di simmetria  $A_g$  e le tre di simmetria  $B_g$  attive in Raman possono essere distinte attraverso spettri in luce polarizzata di un cristallo singolo.

Assumendo per il cristallo molecolare come corretto il modello del gas orientato, secondo il quale non ci sono interazioni intermolecolari, è possibile ottenere informazioni, di carattere qualitativo, data l'approssimazione del modello, sull'intensità delle bande. L'intensità varia, in modo diverso per bande di simmetria diversa, al variare della direzione di polarizzazione della

radiazione incidente e diffusa, relativamente all'orientazione del cristallo stesso. Le condizioni sperimentali relative ad uno spettro sono individuate in modo univoco con la notazione Porto<sup>[11]</sup>: uno spettro in luce polarizzata viene definito attraverso 4 simboli, due tra parentesi e due all'esterno. Ad esempio  $x(yz)y$ , dove  $x, y, z$  indicano una terna di assi cartesiani solidali con il cristallo. I simboli dentro la parentesi indicano, da sinistra a destra, le direzioni di polarizzazione della luce incidente ( $y$ ) e diffusa ( $z$ ), mentre quelli all'esterno della parentesi, definiscono la direzione di propagazione della luce incidente ( $x$ ) e diffusa ( $y$ ).

Secondo questo modello si approssima che la polarizzabilità di ogni molecola all'interno del cristallo sia quella della molecola libera e non quella della molecola distorta sotto l'azione del campo cristallino. Il tensore di polarizzabilità è riferito ad un sistema di assi cartesiani solidale con la molecola, ed occorre riportarlo ad un sistema di assi solidale col cristallo. Questo si fa eseguendo una trasformazione di coordinate che presuppone la conoscenza della matrice di trasformazione tra il sistema di assi cartesiani solidale con la molecola di antrachinone ( $X(b_{1u}), Y(b_{2u}), Z(b_{3u})$ ) e quello solidale con la sua cella cristallina ( $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ). Questa è la matrice dei coseni direttori, i cui quadrati sono riportati nella tabella seguente, ottenuta dai dati cristallografici<sup>[11]</sup>.

*Tab. 9 Quadrati dei coseni direttori*

| assi<br>cristallografici     | Assi molecolari |             |             |
|------------------------------|-----------------|-------------|-------------|
|                              | $X(b_{1u})$     | $Y(b_{2u})$ | $Z(b_{3u})$ |
| $\mathbf{a}^* = a \sin\beta$ | 0.401           | 0.456       | 0.139       |
| $\mathbf{b}$                 | 0.001           | 0.208       | 0.790       |
| $\mathbf{c}$                 | 0.598           | 0.335       | 0.071       |

Ogni componente del tensore polarizzabilità molecolare appartiene ad una rappresentazione irriducibile del gruppo puntuale di simmetria della molecola libera ( $D_{2h}$  per l'AQ). Le combinazioni lineari delle componenti del tensore di polarizzabilità molecolare danno le componenti del tensore di

polarizzabilità della cella primitiva (o tensore di scattering), che sono basi delle rappresentazioni irriducibili del gruppo fattore, in un sistema di riferimento solidale col cristallo. Per l'AQ, i soli modi attivi in Raman sono quelli di simmetria  $A_g$  e  $B_g$ , per i quali i tensori di scattering sono:

$$\left[ \hat{\alpha}^p(A_g) \right] = \begin{bmatrix} \alpha_{aa} & 0 & \alpha_{ac} \\ 0 & \alpha_{bb} & 0 \\ \alpha_{ac} & 0 & \alpha_{cc} \end{bmatrix}$$

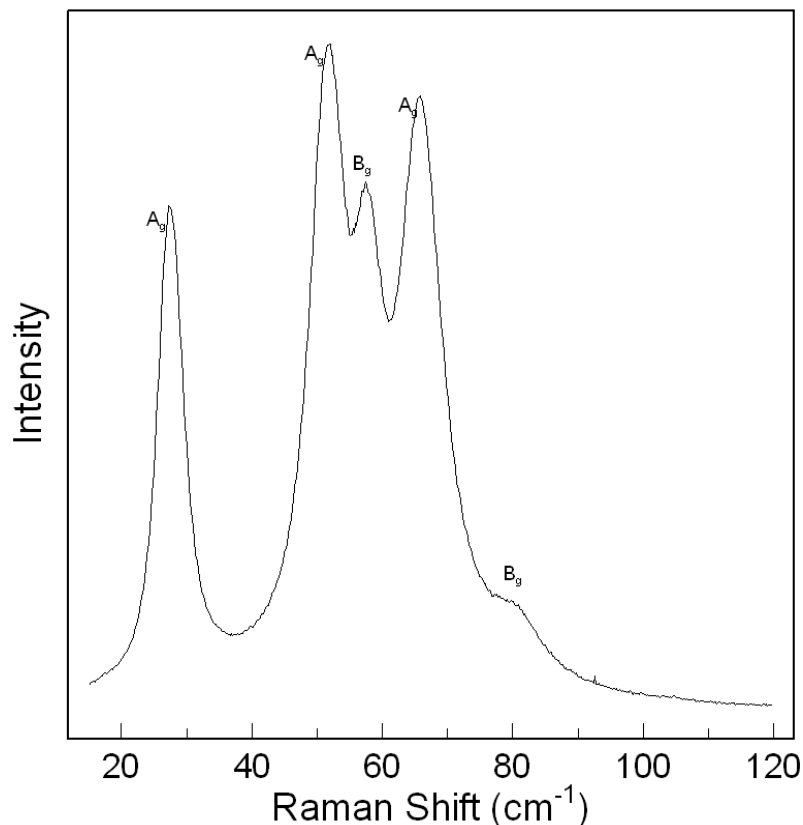
$$\left[ \hat{\alpha}^p(B_g) \right] = \begin{bmatrix} 0 & \alpha_{ab} & 0 \\ \alpha_{ab} & 0 & \alpha_{bc} \\ 0 & \alpha_{bc} & 0 \end{bmatrix}$$

l'intensità  $I_{xz}$  della radiazione scatterata polarizzata lungo z quando la radiazione incidente è polarizzata lungo x è proporzionale al quadrato di  $\alpha_{xz}$ . Con la notazione di Porto, dall'analisi delle componenti del tensore di scattering, si ricava subito che le bande fondamentali di tipo  $A_g$  (totalsimmetriche) compaiono solo negli spettri con configurazione ( $\mathbf{aa}^*$ ), ( $\mathbf{bb}$ ), ( $\mathbf{cc}$ ), ( $\mathbf{a}^*\mathbf{c}$ ); nelle prime tre configurazioni, le radiazioni incidente e scatterata sono polarizzate nella stessa direzione. Le bande di tipo  $B_g$  appaiono solo negli spettri di tipo ( $\mathbf{a}^*\mathbf{b}$ ) e ( $\mathbf{bc}$ ), (indipendentemente, almeno in linea di principio, dalla direzione di incidenza e di osservazione). Per l'AQ, i tre assi cristallografici ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) formano una terna in cui solo un angolo,  $\beta$ , è diverso da  $90^\circ$ , così la terna cartesiana solidale con il cristallo è formata da due assi coincidenti con quelli cristallografici,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  ed un terzo,  $\mathbf{a}^*$ , normale ai primi due che è la proiezione dell'asse cristallografico  $\mathbf{a}$  nella direzione normale al piano  $\mathbf{bc}$ . Le direzioni degli assi cartesiani si possono individuare parzialmente anche sul cristallo singolo, microscopicamente, assumendo come plausibile che l'asse corto della cella,  $\mathbf{b}$ , sia pressoché parallelo all'asse di crescita del cristallo singolo aghiforme, mentre rimangono indeterminate le direzioni degli assi  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{c}$  nel monocristallo. Ripetendo l'analisi precedente, relativamente all'asse  $\mathbf{b}$ , si ricava che se la radiazione incidente è polarizzata

perpendicolarmente a  $\mathbf{b}$ , nel piano  $\mathbf{ac}$ , la radiazione scatterata sarà polarizzata lungo  $\mathbf{a}$  o  $\mathbf{c}$  ( $\mathbf{b}_\perp$ ) per la banda totalsimmetrica  $A_g$ , mentre sarà polarizzata lungo  $\mathbf{b}$  ( $\mathbf{b}_\parallel$ ) per la banda di simmetria  $B_g$ . Con la configurazione complementare, cioè la radiazione incidente polarizzata lungo  $\mathbf{b}$  ( $\mathbf{b}_\parallel$ ), nella radiazione scatterata lungo  $\mathbf{b}$  comparirà la banda  $A_g$ , in quella scatterata a  $\mathbf{b}$  ( $\mathbf{b}_\perp$ ) comparirà la banda di simmetria  $B_g$ .

### 3.3.3 Spettri Raman dell'AQ

Le vibrazioni reticolari attive nello spettro Raman sono riportate in bibliografia<sup>[24]</sup> e sono state ottenute sulla base della variazione dell'intensità con lo stato di polarizzazione del sistema. Di seguito è riportato lo spettro Raman da noi ottenuto di un cristallo senza polarizzazione ed è così possibile osservare tutte le vibrazioni reticolari.



*Fig 32 Spettro dell'AQ cristallizzato*

I dati sperimentali e calcolati presi dalla letteratura<sup>[24]</sup> vengono riportati nella tabella seguente e confrontati con quelli misurati nel presente lavoro.

Tutte le bande Raman sono state identificate, tranne una di simmetria  $B_g$  che secondo calcoli<sup>[24]</sup> si stima intorno a  $50 \text{ cm}^{-1}$ .

*Tab 10 Valori dei fononi a  $p, T$  ambiente per cristalli dell'AQ ottenuti in questo lavoro e confrontati con i dati calcolati e sperimentali di lavori precedenti<sup>[24]</sup>.*

|                  | $A_g$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |      |      | $B_g$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |      |      |
|------------------|-------------------------------|------|------|-------------------------------|------|------|
| Sperimentali     | 30.0                          | 55.0 | 68.5 |                               | 59.5 | 83.0 |
| Calcolati        | 24.3                          | 36.8 | 79.8 | 39.5                          | 47.2 | 82.2 |
| Da questo lavoro | 29.0                          | 53.6 | 67.5 |                               | 59.2 | 81.6 |

Questi dati sono stati ottenuti registrando gli spettri a  $p$  e  $T$  ambiente e usando come eccitazione la riga a  $647.1 \text{ nm}$  di un laser a Kr. Tale riga ha una lunghezza d'onda sufficientemente elevata da non provocare la fluorescenza del composto, né a pressione ambiente, né a pressioni più elevate.

Nel presente lavoro gli spettri Raman sono stati eseguiti, per la maggior parte, con la radiazione eccitatrice polarizzata perpendicolarmente all'asse  $b$ . Questa configurazione è stata scelta in quanto gli spettri corrispondenti sono caratterizzati da un fondo più basso. Nella figura seguente sono riportati gli spettri Raman polarizzati ottenuti variando l'inclinazione del monocristallo e inserendo una lamina polarizzatrice prima della fenditura del monocromatore.

Come illustrato nel paragrafo precedente le bande di simmetria  $A_g$  sono riconoscibili perché polarizzate come la riga eccitatrice del laser, mentre le bande di simmetria  $B_g$  appaiono nello spettro della componente della radiazione scatterata polarizzata perpendicolarmente alla precedente.

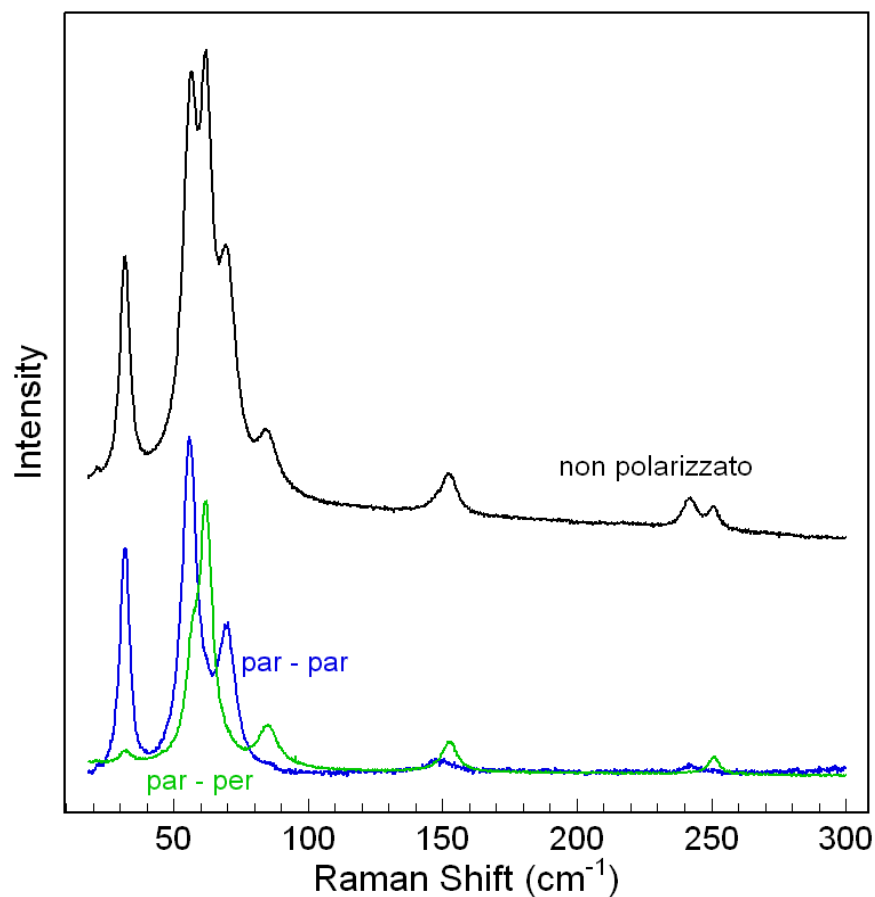


Fig 33 Spettri dell'AQ polarizzati

Conoscendo la direzione dell'asse di stack ( $b$ ) si può determinare facilmente la simmetria dei fononi reticolari. Quando lo scattering è polarizzato nella stessa direzione di  $b$ , cioè in una configurazione di tipo  $b_{\parallel}b_{\parallel}$ , sono attive solo le bande total simmetriche di tipo  $A_g$ . Per una configurazione di tipo  $b_{\parallel}b_{\perp}$ , ottenuta polarizzando lo scattering in direzione normale a  $b$ , sono permesse solo le bande di tipo  $B_g$ .

### 3.4 Spettri vibrazionali dei solidi molecolari sotto pressione

Poiché le forze intermolecolari in un cristallo molecolare sono deboli rispetto a quelle intramolecolari, i solidi molecolari sono altamente comprimibili e la pressione è la sonda ideale per studio delle variazioni dell'intorno chimico e fisico. In questi sistemi, l'effetto della pressione sugli spettri Raman è prevalentemente focalizzato allo studio delle variazioni della frequenza dei modi intermolecolari. Nei solidi, queste vibrazioni originano modi collettivi indicati comunemente come fononi.

Per rendersi conto dell'efficacia della pressione negli esperimenti Raman sui modi reticolari, basti pensare che a una compressione del volume del cristallo del 20% corrisponde una variazione del 50% nelle frequenze dei fononi<sup>[25]</sup>.

Le più importanti variazioni indotte da pressione evidenziate dall'analisi di uno spettro vibrazionale sono le seguenti:

- (a) Transizioni di fase indotte da pressione
- (b) Shift delle frequenze
- (c) Cambiamenti nella semi-ampiezza e intensità delle bande
- (d) Splitting di vibrazioni degeneri o comparsa di vibrazioni in altri casi proibite
- (e) Separazione di bande vibrazionali

Uno dei fenomeni più affascinanti che riguardano gli effetti della pressione sulla materia sono, in effetti, le transizioni di fase solido-solido. Queste possono avvenire con differenti modalità. Si possono avere variazioni dei parametri reticolari, delle proprietà elettroniche e della simmetria, ed allora si ha una vera e propria variazione della struttura cristallina. Le modificazioni dello spettro fononico sono in questi casi molto marcate, in quanto cambiano le regole di selezione e simmetrie dei modi normali.

In altri casi le transizioni di fase possono lasciare invariate la struttura cristallina ma inducono riorientamenti delle molecole nella cella elementare, con un conseguente effetto sulle frequenze dei fononi. Alla pressione di transizione, in ogni caso, si attendono forti discontinuità nelle curve  $\omega = \omega(p)$ . Il meccanismo del comportamento di un fonone in prossimità di una transizione di fase spesso si analizza in termini di “*mode softening*”, cioè il modo vibrazionale non scompare improvvisamente per lasciare posto ad un fonone a frequenze maggiori o minori, bensì diminuisce gradatamente sia in termini di frequenza che di intensità della banda.



Se il cristallo molecolare non presenta invece transizioni di fase, sia le coordinate normali del moto vibrazionale che le masse delle molecole coinvolte non cambiano, pertanto qualsiasi *shift delle frequenze* dipenderà solamente dalla variazione del **contributo anarmonico** presente nei legami.

La natura dello shift indotto dalla pressione può essere analizzata in termini del parametro di Grüneisen  $\gamma_i$  definito dalla relazione:

$$\gamma_i = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{\omega_i} \cdot \frac{d\omega_i}{dp}$$

dove  $\beta$  è la compressibilità isoterma  $-\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T$ .

I valori tipici determinati sperimentalmente per lo shift delle frequenze in funzione della pressione, per i vari modi vibrazionali sono:

1÷3  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Kbar}^{-1}$  per i modi esterni

0.3÷1  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Kbar}^{-1}$  per i modi interni

0.1÷0.3  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Kbar}^{-1}$  per i modi interni di bending

In particolare, per ciò che concerne i fononi di certi sistemi quasi 1D, il parametro di Grüneisen varia tra 0.34 a 1.75 mentre gli shift di pressione variano nel range 1÷2  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Kbar}^{-1}$  [26].

Per i sistemi DXA, classe di composti dell'antracene 9,10-di-X-sostituito, sono stati invece osservati shift di pressione che variano nell'intervallo 0.5÷1.2  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Kbar}^{-1}$  [27].

Nello figura seguente si schematizzano i modi esterni ed interni in un cristallo molecolare organico; in particolare si è voluto dare enfasi al differente  $\Delta\omega/\Delta p$  che contraddistingue le due classi di vibrazioni:

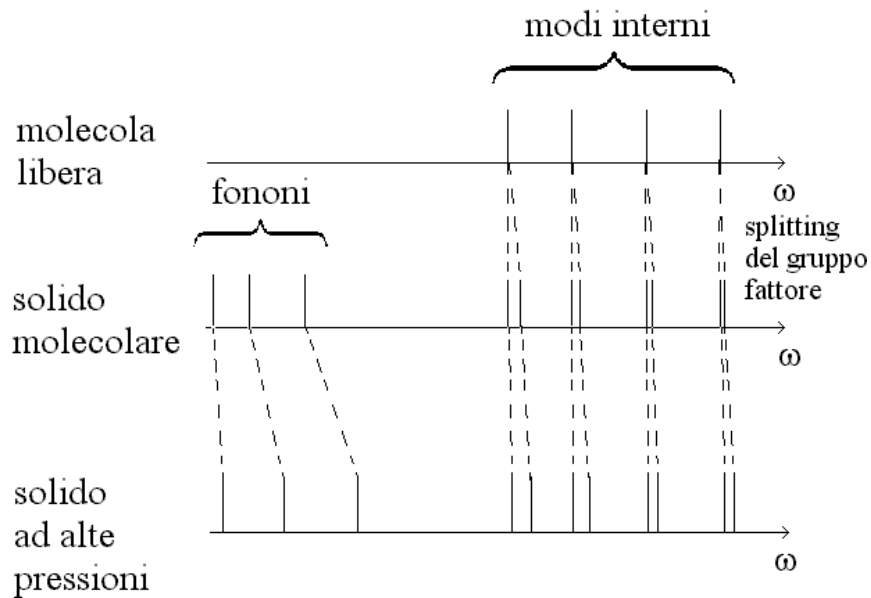


Fig.34 Schema dell'effetto pressione sui modi interni ed esterni di un cristallo molecolare.

Lo splitting  $p$ -indotto è importante nel caso in cui si abbia a che fare con modi vibrazionali non degeneri che presentano frequenze identiche a pressione ambiente: se ciascuno di essi presenta una differente dipendenza dalla pressione, questi potranno separarsi all'aumentare di  $p$  a causa del diverso coefficiente  $\Delta\omega/\Delta p$ .

Inoltre, la variazione della pressione di solito accentua l'anisotropia del campo di forze dispersive attorno ad ogni molecola che assorbe o emette la radiazione elettromagnetica. Tale effetto si manifesta come *incremento della semi-ampiezza di banda*  $\Delta\omega_{1/2}$  con la pressione (*inhomogeneous broadening*). In altri casi, variazioni nella semi-ampiezza di banda sono legati a diversi fenomeni di rilassamento nella nuova distribuzione dei livelli energetici determinatasi con l'aumentare della pressione.

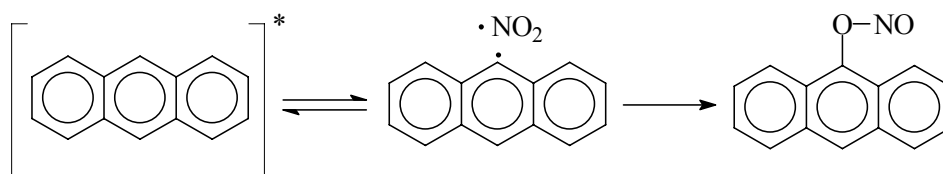
## 4 Studio della reazione solido-solido da 9,10-dinitroantrachinone ad antrachinone a P e T ambiente

### 4.1 La reazione solido-solido di ipso-sostituzione aromatica

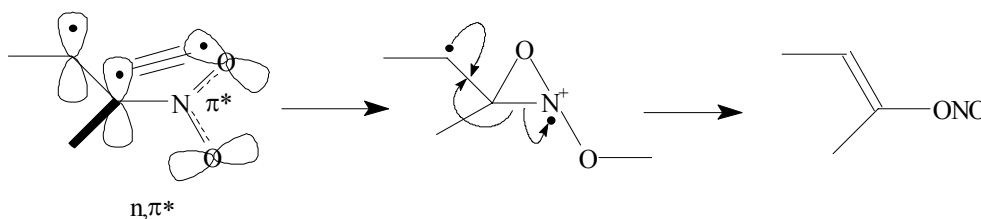
La reazione di trasformazione di 9,10-dinitroantrachinone (DNO<sub>2</sub>A) ad antrachinone (AQ) è stata osservata già da tempo in soluzione<sup>[28]</sup>: infatti irraggiando soluzioni di 9-nitro-X-antraceni (X = NO<sub>2</sub>, Cl) in etanolo o acetone con una lampada a Hg, con successivo riscaldamento, i prodotti ottenuti si sono rivelati essere antrachinone e derivati. Per l'interpretazione si fa riferimento al meccanismo di conversione del nitrogruppo a gruppo chetonico, che è stato ampiamente discusso per il 9-nitroantracene.

Per la fotoreazione sono stati proposti 2 possibili meccanismi:

- secondo il meccanismo di dissociazione-ricombinazione, simile a quello dei nitroderivati alifatici, si assume che quando viene raggiunto lo stato eccitato il legame C-N si rompe dando origine ad un 9-antril radicale e a NO<sub>2</sub>; e quindi una successiva ricombinazione dell' NO<sub>2</sub> dà origine al nitrito<sup>[29]</sup>,
- se invece si considera valido il meccanismo di riarrangiamento intramolecolare nitrogruppo-nitrito occorre considerare uno stato eccitato di tipo  $n,\pi^*$  del 9-nitroantracene. Poiché il nitrogruppo è inclinato di 85° rispetto al piano molecolare è stato considerato non coniugato<sup>[30]</sup>. La driving force di questa reazione è la sovrapposizione dell'orbitale di non legame  $\pi^*$  con l'orbitale dell'anello aromatico. Questa sovrapposizione porta alla formazione di un anello oxaziridinico che riarrangia a nitrito. La specie così prodotta è simile allo stato eccitato  $n-\pi^*$  per la presenza di un orbitale di non legame, ma differisce per il fatto che non vi sono elettroni nell'orbitale di antilegame. Il successivo riarrangiamento porta all'espulsione di NO e formazione del legame C=O<sup>[30]-[31]</sup>.

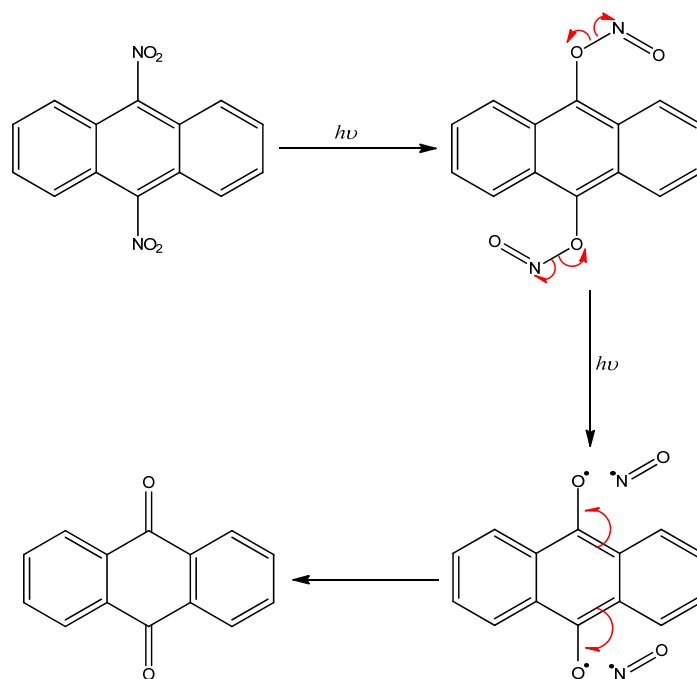


**Fig 35** Meccanismo di reazione secondo Brown et. al<sup>[29]</sup>



**Fig 36** Meccanismo di reazione secondo Splitter et. al<sup>[31]</sup>

Tutto ciò riguarda comunque fenomeni osservati in soluzione. È quindi necessario puntualizzare che ciò che noi osserviamo è invece una reazione allo stato solido, per la quale i meccanismi di reazione sono essenzialmente differenti rispetto a quelli proposti per in soluzione. Le trasformazioni solido-solido indotte da radiazione UV/VIS, pressione, temperatura, etc. avvengono con modalità tipiche di sistemi collettivi ordinati, come per esempio regole topochemiche o propagazione attraverso siti difettivi del cristallo<sup>[1]</sup>. Rimane un esempio sorprendente che questa reazione avvenga quantitativamente e allo stato solido, sia per irraggiamento con lampada UV che con laser. Assumendo che comunque anche in stato solido si abbia la formazione dell'intermedio nitrito, il meccanismo complessivo della reazione può essere schematizzato come mostrato in figura 37.



**Fig 37** Meccanismo complessivo ipotizzato per la reazione solido-solido di ipso-sostituzione aromatica  $DNO_2A \rightarrow AQ$

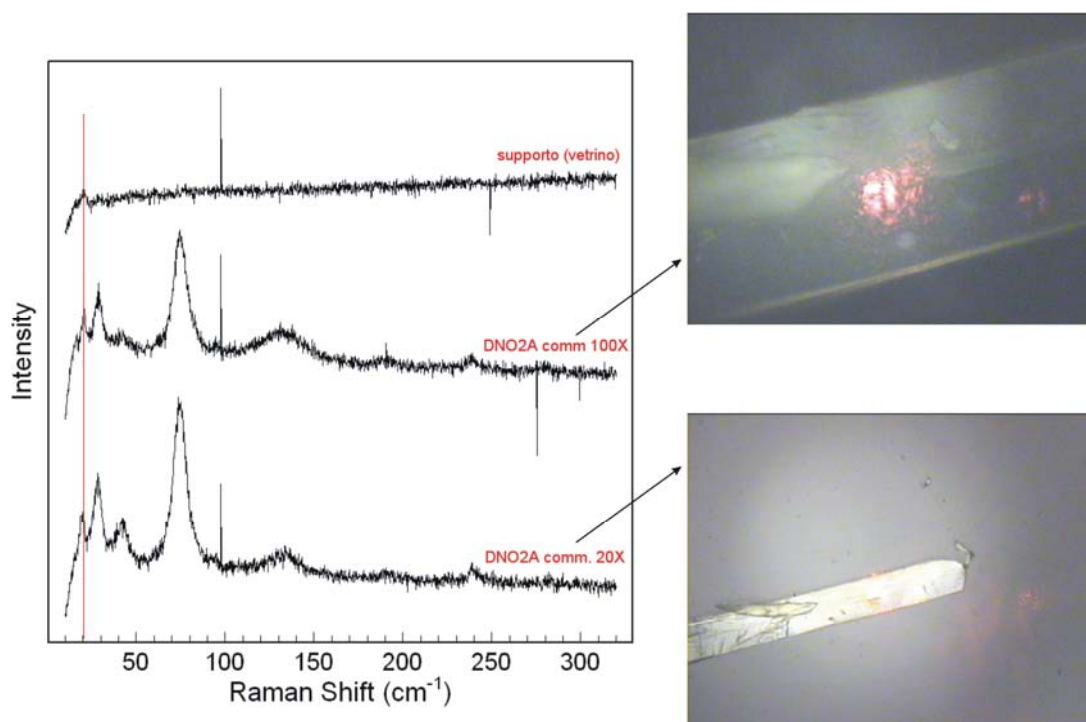
Il nostro studio sperimentale è stato condotto con le seguenti modalità:

- 1: irraggiamento con una lampada UV/VIS a banda di eccitazione larga (280-380nm) e con focalizzazione sul campione (sezione 4.2)
- 2: irraggiamento monocromatico con un laser a diodi (405 nm) con e senza focalizzazione (sezione 4.3)
- 3: irraggiamento focalizzato con il laser a diodi sotto alte pressioni (sezione 5.1)

Gli esperimenti sono stati condotti su una numerosa serie di campioni, allo scopo di avere un più completo quadro dei dati sperimentali. Di seguito vengono riportati alcuni degli esempi più significativi sia in riferimento alle tipiche modalità sperimentali adottate che alla piena riproducibilità dei risultati ottenuti.

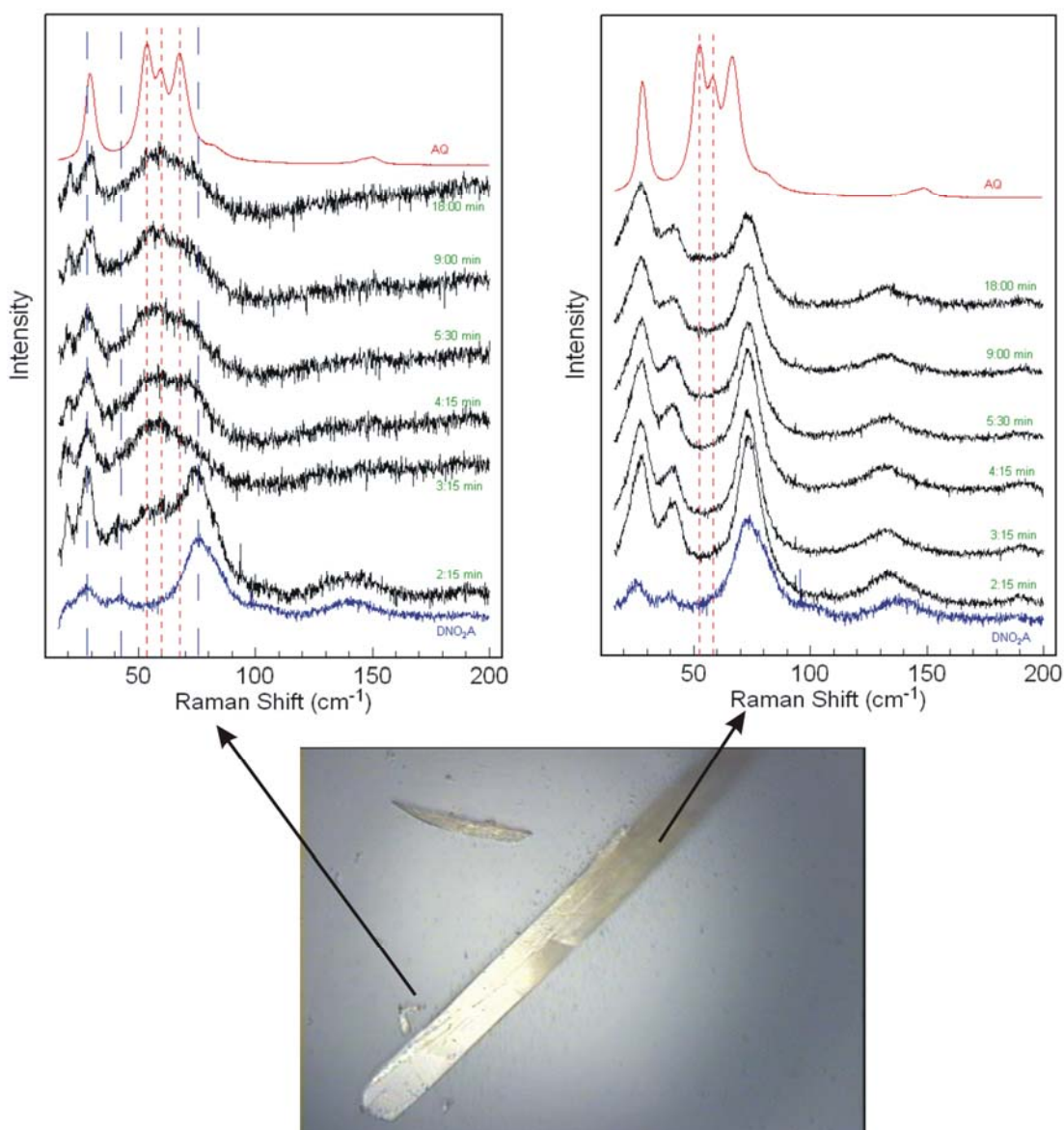
## 4.2 Irraggiamento con lampada UV

Lo spettro fononico del  $\text{DNO}_2\text{A}$ , commerciale (Aldrich) o dopo sublimazione, presenta tre picchi tra  $20$  e  $80\text{ cm}^{-1}$ , come atteso dall'analisi delle vibrazioni reticolari esposta nel capitolo 3. Il picco a circa  $22\text{ cm}^{-1}$  è dovuto all'effetto del substrato (vedi figura 38).



*Fig 38 Spettro Raman nella regione dei fononi reticolari del  $\text{DNO}_2\text{A}$  commerciale per due diversi obiettivi del microscopio (20x e 100x). Lo spettro del solo vetrino utilizzato come supporto è riportato come riferimento.*

Un cristallo singolo di  $\text{DNO}_2\text{A}$  è stato sottoposto ad irraggiamento con lampada UV, focalizzando la radiazione su una sola estremità e registrando gli spettri Raman a intervalli regolari di tempo. Un filtro ad acqua è stato introdotto lungo il cammino ottico per evitare il riscaldamento del campione. L'andamento nel tempo della trasformazione fotochimica (spettri Raman e morfologia del cristallo) è riportato nella figura 39.

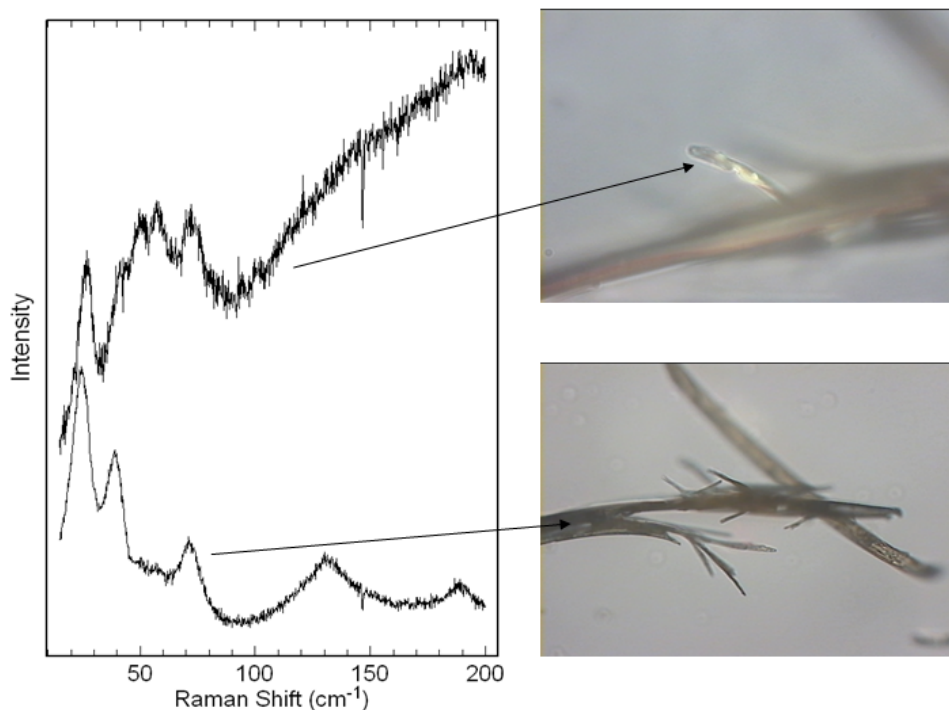


**Fig 39** Spettri Raman del cristallo irradiato (a sinistra) e non irradiato (a destra).

Dopo solo 2 minuti di irraggiamento si può già notare una differenza cromatica tra l'estremità sottoposta a irraggiamento e la parte non irradiata del cristallo. Come si può vedere dall'evoluzione temporale degli spettri Raman, la parte non irradiata di colore più scuro non presenta le vibrazioni reticolari dell'AQ che invece si possono distinguere negli spettri della zona chiara del cristallo irradiato (righe verticali rosse che evidenziano i fononi dell'AQ). La reazione è abbastanza veloce e si può affermare che sia completa dopo solo 4 minuti, come evidenziato dal fatto che i fononi reticolari del DNO<sub>2</sub>A (linee verticali blu) sono scomparsi. Il segnale di fondo si alza aumentando i tempi di

irraggiamento e molto probabilmente ciò è da attribuire alla formazione di piccole quantità di sottoprodotti che, agendo come impurezze, producono fotoluminescenza.

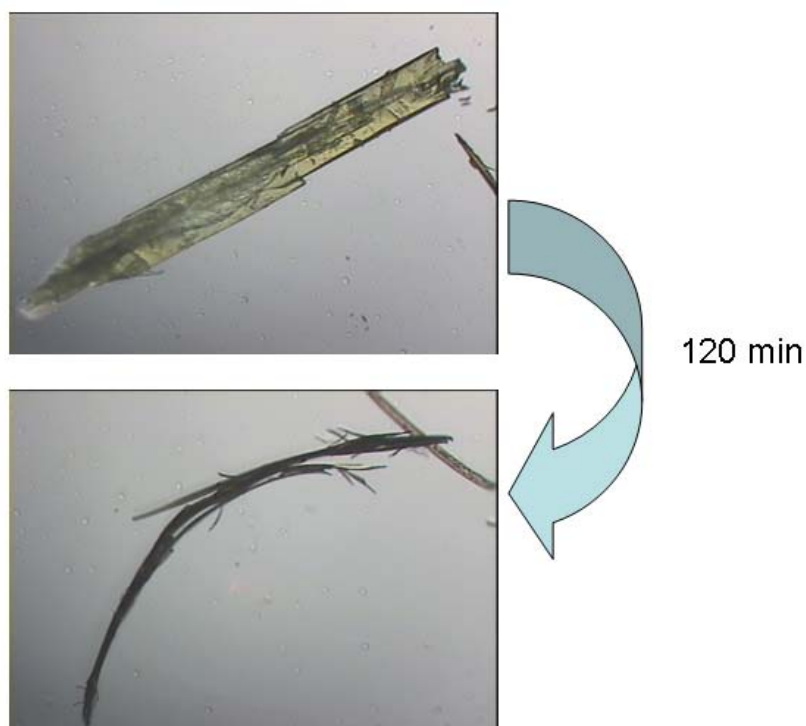
Eseguendo la stessa reazione senza il filtro a H<sub>2</sub>O si osserva un andamento diverso della trasformazione sia dal punto di vista cinetico che morfologico. Morfologicamente si osserva che la nucleazione dei domini di AQ avviene lungo le zone periferiche del cristallo principale, portando alla formazione di aghetti di AQ che si dipartono dal cristallo iniziale. Solo successivamente, come si può vedere dalla figura 40, la trasformazione coinvolge l'intero corpo del cristallo.



**Fig 40** Spettro del cristallino laterale (sopra) e del cristallo centrale (sotto).

Le morfologie iniziale e finale del cristallo sottoposto ad irraggiamento con lampada UV e senza il filtro ad H<sub>2</sub>O sono mostrate in figura 41.





*Fig 41* Cambiamento della morfologia del cristallo iniziale di  $DNO_2A$  al cristallo finale di  $AQ$  per irraggiamento senza filtro ad  $H_2O$ .

L'assenza del filtro ad acqua determina evidentemente il riscaldamento del campione, a cui viene pertanto fornita una notevole quantità di energia termica di attivazione con produzione di numerosi centri di nucleazione nelle zone difettive, che in un cristallo ottenuto da sublimazione si collocano sui bordi.

L'analisi di questi dati sarà oggetto di approfondimento nelle Discussioni (capitolo 6).

#### **4.3 Irraggiamento con laser**

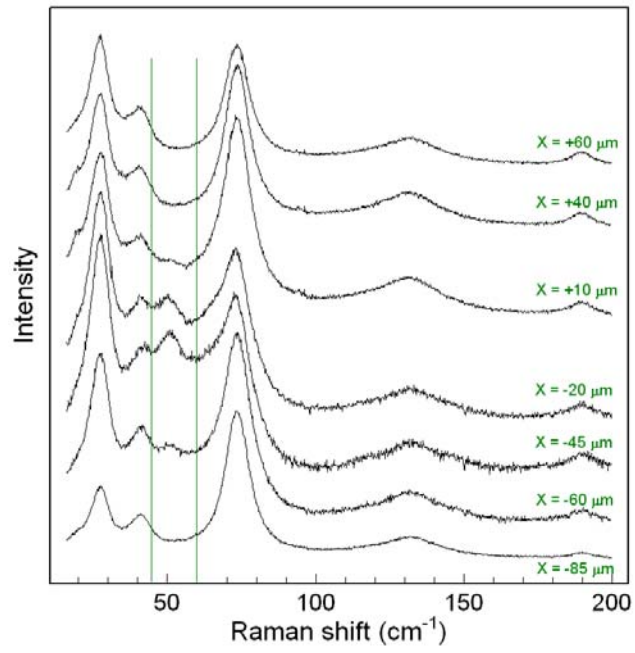
La reazione è stata ottenuta utilizzando come sorgente luminosa un laser a diodo con una lunghezza d'onda di 405 nm e una potenza di circa 25 mw e in diverse condizioni sperimentali.

Inizialmente un cristallo singolo abbastanza grande (diverse centinaia di  $\mu m$ , come mostrato in figura 42) è stato sottoposto ad irraggiamento con raggio laser focalizzato e con un filtro a densità ottica 3 ( $OD=3$ ).

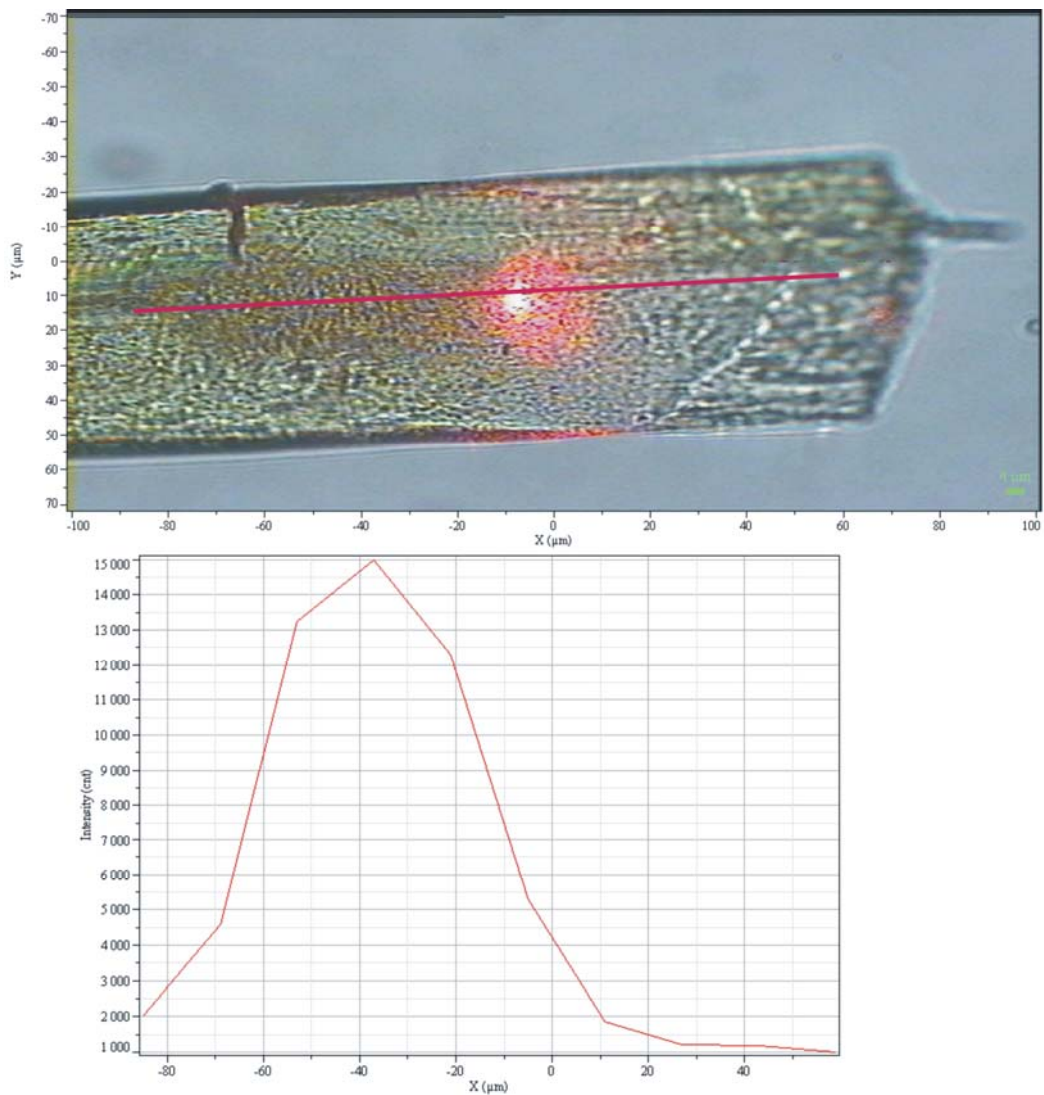


**Fig 42** Dimensioni e morfologia del cristallo di  $DNO_2A$  sottoposto a irraggiamento con laser a diodi,  $\lambda=405\text{ nm}$ , filtro a  $OD = 3$ .

Durante l'irraggiamento non è avvenuta nessuna modificazione strutturale evidente del cristallo, mentre ne è stato osservato l'imbrunimento nel punto di focalizzazione del raggio laser. Per tale motivo è stata eseguita una scansione lineare del cristallo in spettroscopia Raman (figura 43), evidenziando una più efficace trasformazione  $DNO_2A \rightarrow AQ$  nella zona di focalizzazione (figura 44). La scansione lineare permette di registrare una serie di spettri lungo una direzione definita (linea rossa di figura 44) e quindi di monitorare, in questo caso, il grado di avanzamento della reazione in funzione della coordinata spaziale X corrispondente. Per misurare il grado di avanzamento è stata considerata la zona compresa tra  $45$  e  $60\text{ cm}^{-1}$  dove non sono presenti bande fononiche del  $DNO_2A$ , ma compaiono invece bande dell'AQ. Alcuni degli spettri ottenuti nel corso della scansione sono riportati in figura 43, dove l'intervallo spettrale considerato è delimitato da righe verticali di colore verde. Nella figura 44 (parte inferiore) si riporta l'intensità integrata delle bande dell'AQ in tale intervallo lungo l'intera linea di scansione.

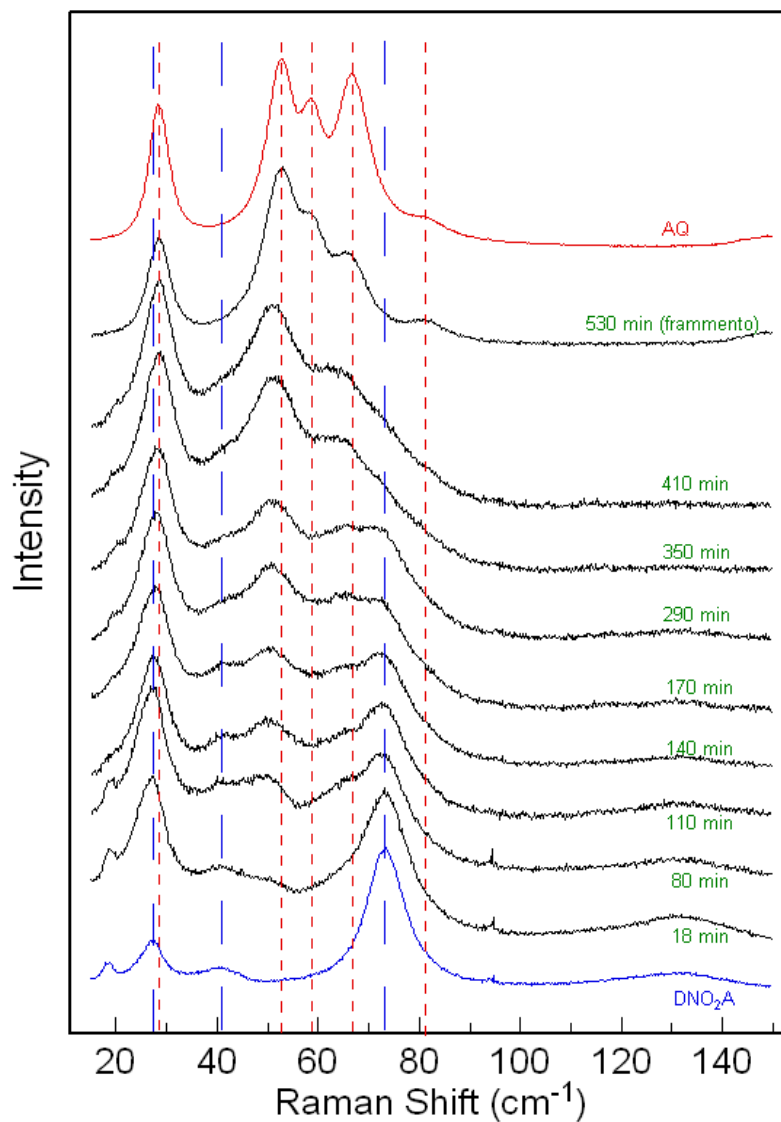


*Fig 43 Spettri ottenuti dalla scansione lineare.*



*Fig 44 Immagine della mappatura lineare e distribuzione dell'AQ nel cristallo dopo irraggiamento.*

Il cristallo è stato mantenuto sotto irraggiamento fino a che non si sono osservate ulteriori modifiche del suo spettro Raman. Per verificarne la completa trasformazione, alla fine il cristallo è stato frammentato agendo su di esso con una spatola. I frammenti sono stati poi analizzati singolarmente, registrandone lo spettro Raman. In tutti si è evidenziata la sola struttura fononica dell'AQ e la completa assenza di altre bande, indicazione di reazione completa e nella interezza del cristallo singolo di partenza. Nella figura 45 sono riportati sia spettri a tempi successivi sia lo spettro di un frammento. Nella figura 46 sono visibili i singoli frammenti ottenuti dopo l'irraggiamento.

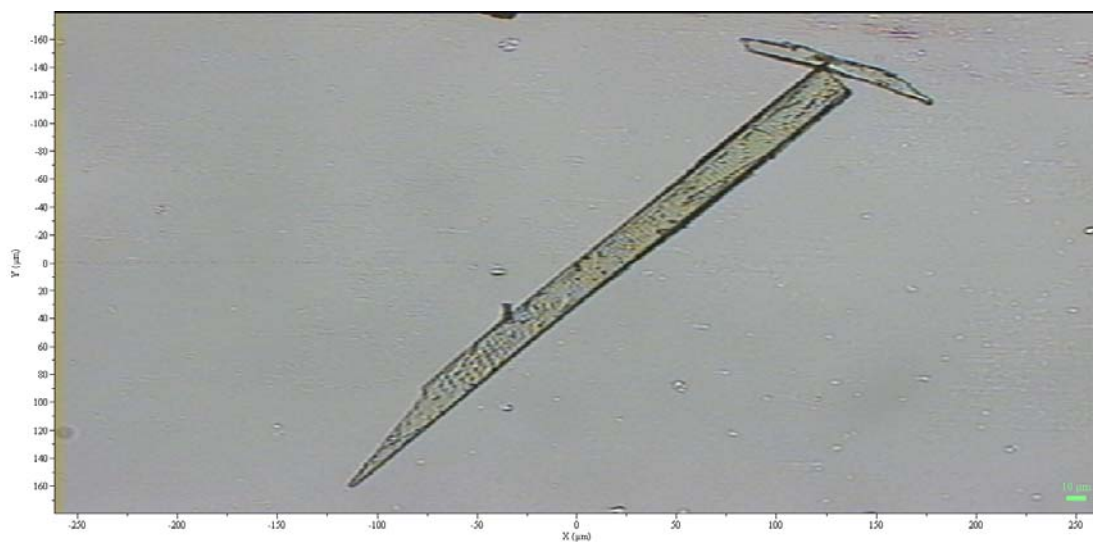


*Fig 45 Spettri Raman registrati durante la prova di irraggiamento.*



**Fig 46** Frammenti ottenuti dopo l'azione meccanica della spatola..

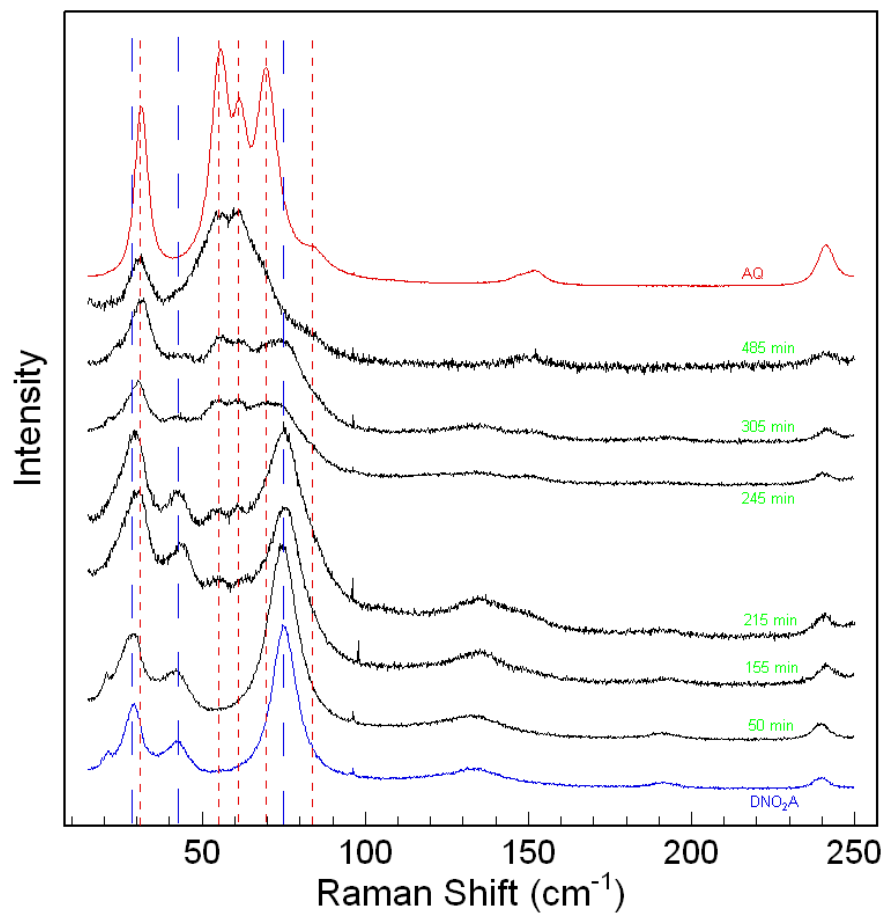
Uno dei risultati più interessanti è stato ottenuto irraggiando un cristallo singolo di  $\text{DNO}_2\text{A}$  di dimensioni minori (figura 47) e utilizzando un filtro con  $\text{OD}=2,5$ . Il raggio incidente non è stato focalizzato, in modo da avere l'esposizione simultanea dell'intero campione alla radiazione.



**Fig 47** Dimensioni e morfologia del cristallo di partenza.

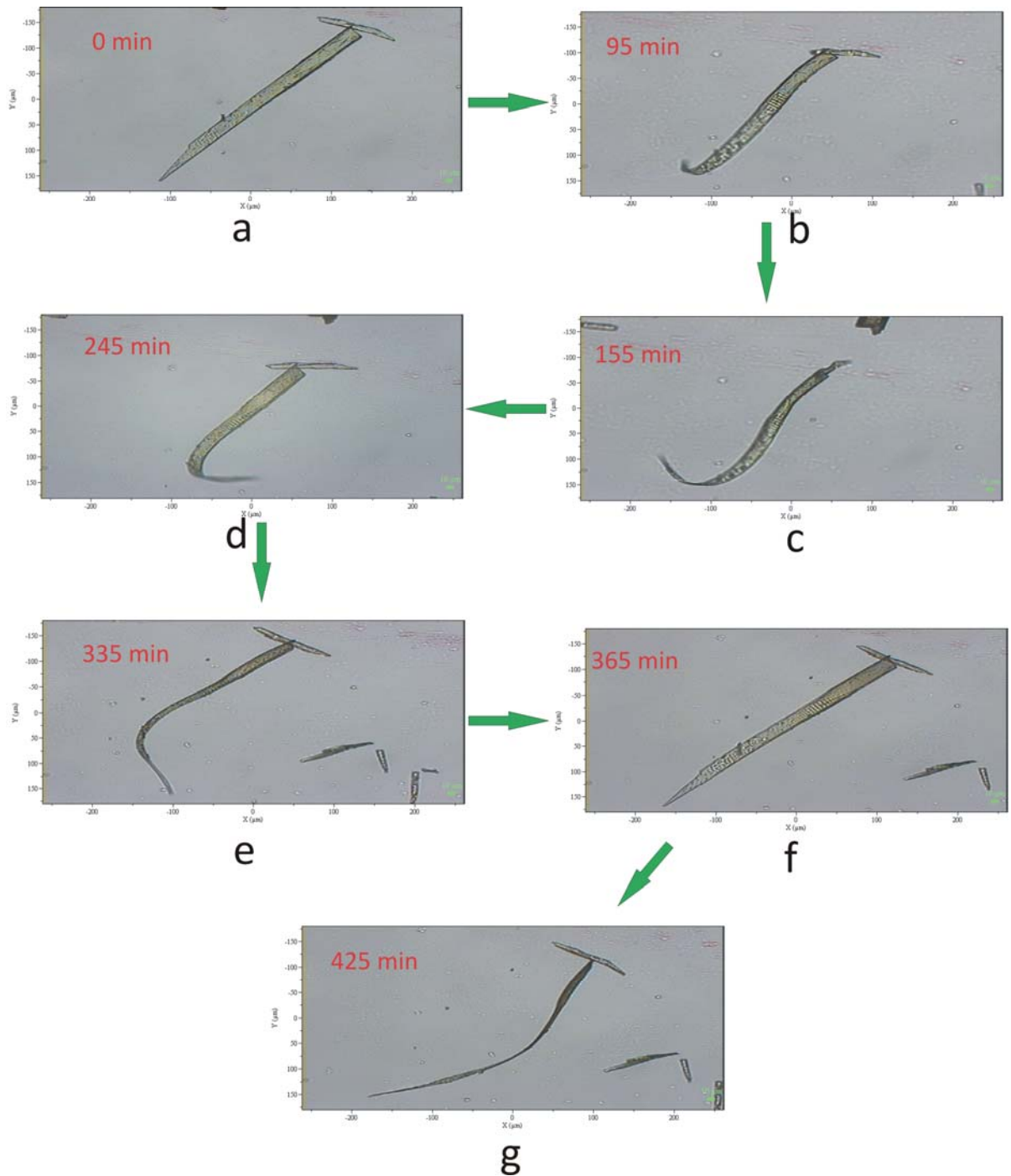
Pur in assenza di focalizzazione, l'utilizzo di un filtro a densità ottica minore produce un' apprezzabile accelerazione della reazione. L' evoluzione

temporale degli spettri Raman è riportata in figura 48 e mostra chiaramente che la reazione è giunta a completamento dopo circa otto ore.



*Fig 48 Spettri Raman registrati durante la prova di irraggiamento.*

Come mostrato dalle foto di figura 49, la morfologia del cristallo si modifica notevolmente nel corso dell'irraggiamento, in funzione del progredire della trasformazione chimico-fisica e chimica a cui il campione viene sottoposto.

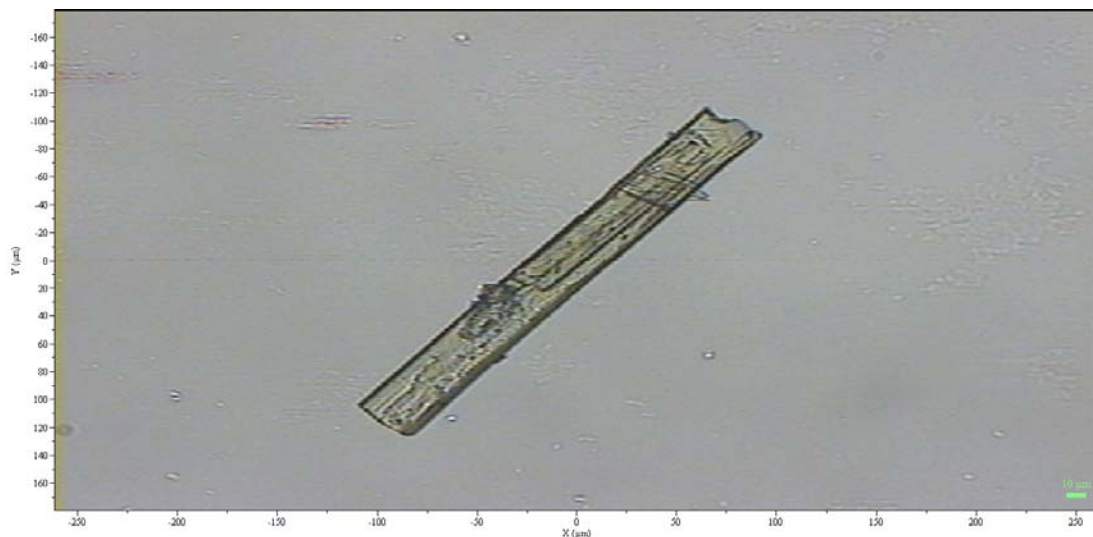


**Fig 49** Modificazioni strutturali del cristallo durante la reazione fotochimica.

Partendo dal cristallo singolo ben formato di figura 49, il primo stadio della trasformazione morfologica comprende un incurvamento (figura 49b) che porta ad una rotazione del cristallo su se stesso con ribaltamento sulla faccia opposta a quella di partenza (figura 49c/d). Successivamente il cristallo tende a riprendere la propria morfologia iniziale (figura 49e/f) per poi

distorcersi nuovamente. Il fenomeno qui riportato è risultato essere riproducibile per una serie di cristalli simili per dimensioni come documentato sia da immagini che da filmati che confermano l'avvicinarsi delle varie modificazioni morfologiche del cristallo singolo.

La trasformazione di stato solido da  $\text{DNO}_2\text{A}$  a AQ può essere seguita anche tramite l'analisi Raman delle vibrazioni interne (modi molecolari) delle due specie molecolari coinvolte, partendo da un cristallo singolo, quale quello mostrato in figura 50. La procedura di irraggiamento applicata in questo caso è ovviamente analoga a quella appena illustrata per lo studio dei fononi reticolari.



*Fig 50 Dimensione e morfologia del cristallo iniziale.*



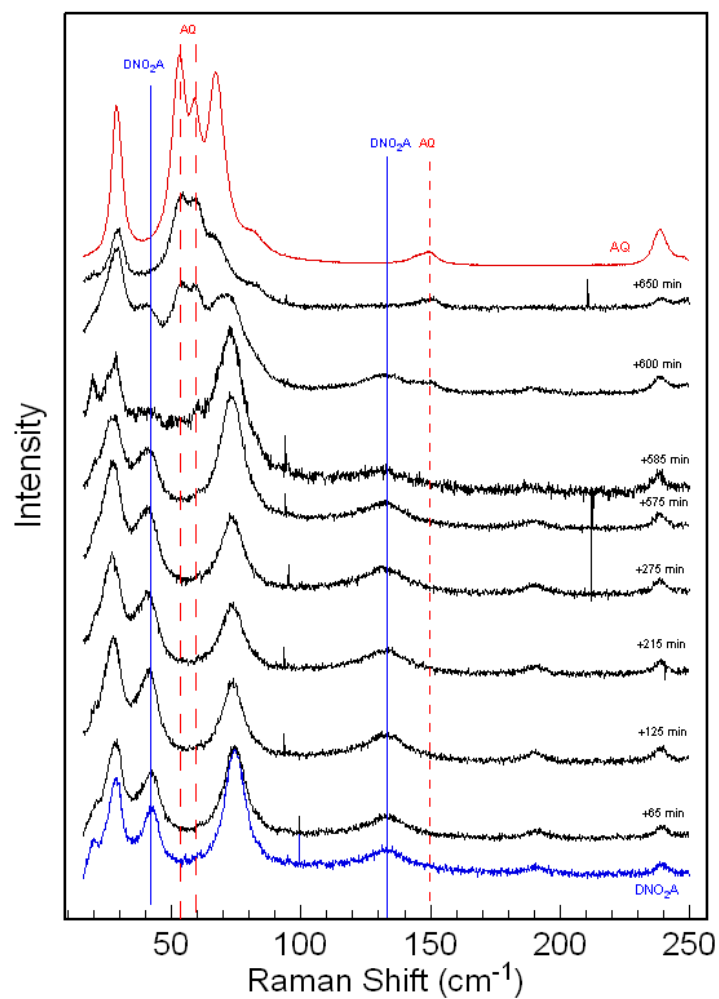


Fig 51 Spettri Raman fononici registrati durante la prova di irraggiamento.

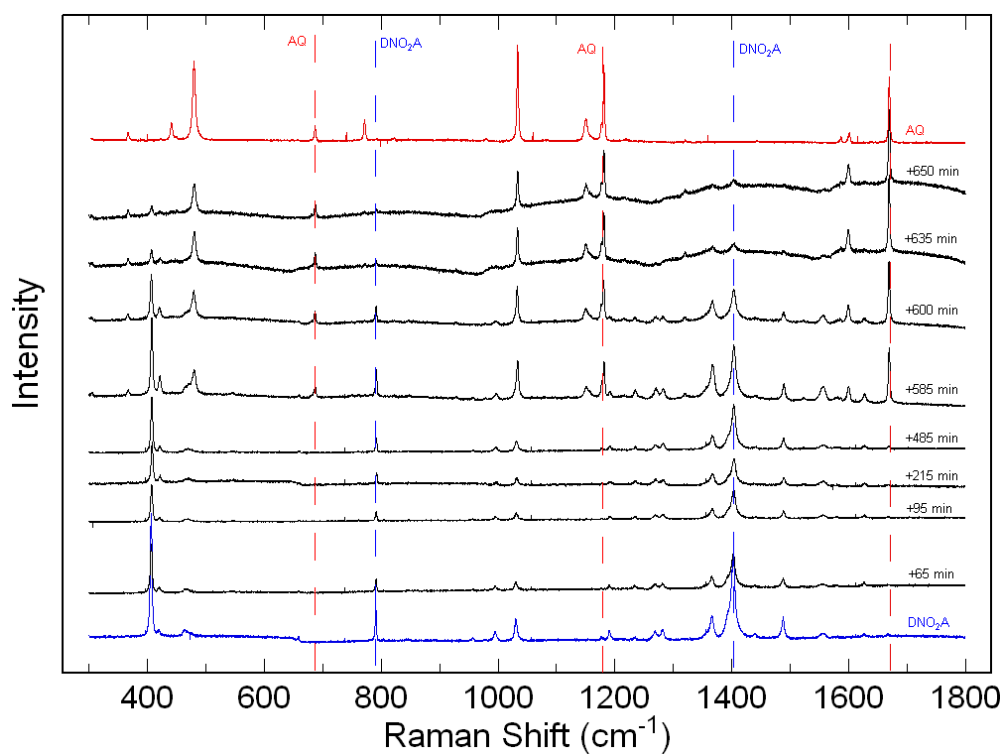
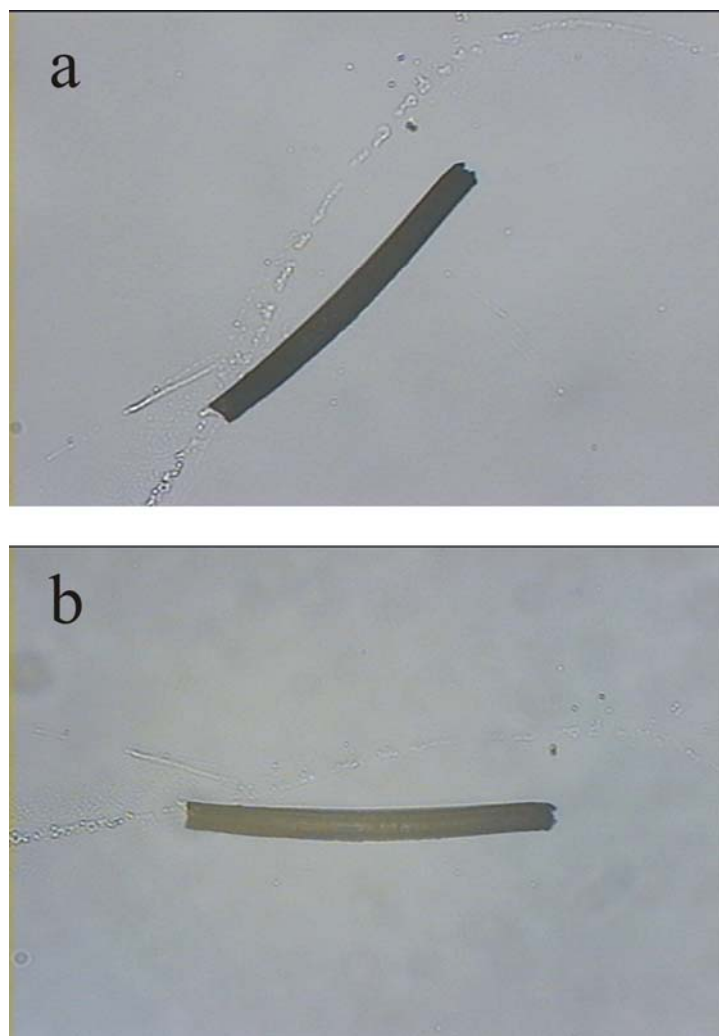


Fig 52 Spettri Raman delle vibrazioni intramolecolari nell'intervallo spettrale 300 -1800  $cm^{-1}$ .

Dal confronto fra gli spettri dei modi esterni (figura 51) e dei modi interni (figura 52) di uno stesso cristallo si possono trarre informazioni particolarmente utili alla comprensione del meccanismo della reazione fotochimica in esame. Osservando, ad esempio, lo spettro dei fononi reticolari registrato dopo 585 min e confrontandolo con lo spettro delle vibrazioni intramolecolari nelle medesime condizioni, si può notare, seppur qualitativamente, che la trasformazione molecolare – identificabile proprio tramite i modi interni - procede a una velocità maggiore rispetto a quella del reticolo. Infatti, mentre nello spettro fononico le bande relative alle vibrazioni del reticolo cristallino dell'AQ sono ancora poco intense, nello spettro delle vibrazioni intramolecolari le bande dell'AQ hanno intensità confrontabili a quelle del DNO<sub>2</sub>A. In particolare, la banda del DNO<sub>2</sub>A a circa 1400 cm<sup>-1</sup> e quella dell'AQ a circa 1180 cm<sup>-1</sup> hanno un rapporto di intensità di circa 1:1.

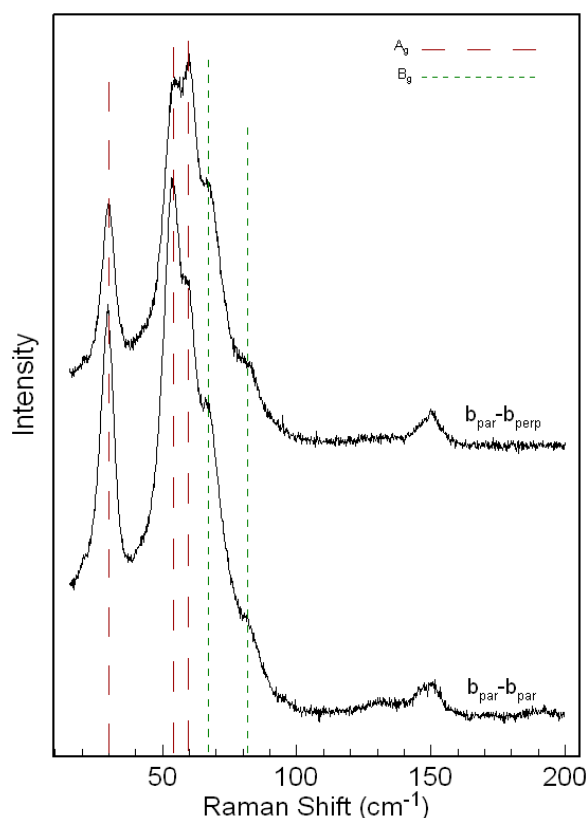
Nelle Discussioni Finali, riportate nel capitolo 6, la peculiarità di questa osservazione verrà esaminata in dettaglio.

Poiché i campioni studiati presentano un aspetto cristallino a completamento della reazione, si è proceduto ad osservarli al microscopio in luce polarizzata, rilevandone sempre una parziale estinzione (figura 53).



*Fig 53 Immagine al microscopio in luce polarizzata del cristallo dopo irraggiamento.*

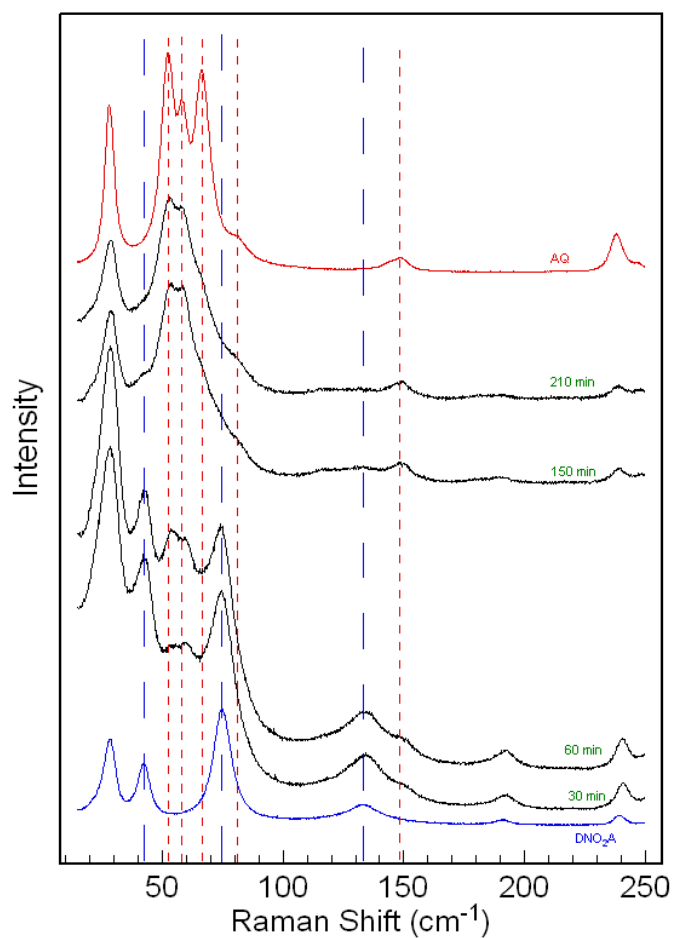
Si è provveduto quindi a registrare gli spettri Raman polarizzati dei cristalli orientati con l'aiuto del microscopio, ottenendo spettri quali quelli riportati in figura 54, al fine di verificare il grado di orientazione.



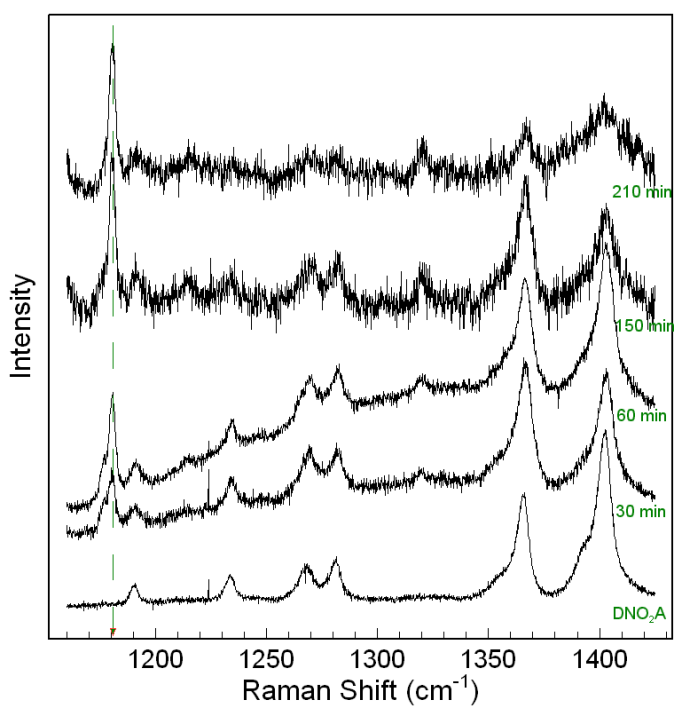
*Fig 54 Spettri polarizzati del cristallo dopo irraggiamento.*

Dalla figura si vede che le bande delle vibrazioni di tipo  $A_g$  e  $B_g$  dell' AQ non si annullano totalmente in funzione dell'orientazione del cristallo ma presentano comunque un'apprezzabile variazione di intensità. Da ciò si può concludere che il cristallo finale presenta una parziale orientazione, come già suggerito dall'osservazione al microscopio. Tuttavia, evidentemente, il prodotto non dà luogo alla formazione di un cristallo singolo come quello di partenza, ma piuttosto a una somma "a mosaico" di cristalli singoli più piccoli, sufficientemente iso-orientati in modo da produrre una sorta di orientamento osservabile su scala più macroscopica.

L' ultima prova qui presentata concerne ancora un cristallo singolo, irradiato senza focalizzare la radiazione del laser e senza l'utilizzo di filtro ottico. La trasformazione è stata seguita registrando sia gli spettri relativi ai fononi che quelli relativi alle vibrazioni interne nell'intervallo  $1150 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ , dove entrambi i composti presentano bande di vibrazioni interne caratteristiche.



*Fig 55 Spettri dei fononi del cristallo irradiato senza filtro ottico per attenuare il laser.*



*Fig 56 Spettri Raman delle vibrazioni intramolecolari nell'intervallo spettrale 1150 -1450 cm⁻¹.*

L'analisi degli spettri delle vibrazioni reticolari in sequenza temporale (figura 55) mostra che i tempi di reazione sono più che dimezzati in assenza di filtro che attenua la potenza del laser. Il confronto fra le intensità delle bande delle vibrazioni reticolari di figura 55 e quelle molecolari di figura 56 conferma che la formazione dell'antrachinone, a livello molecolare, avviene più velocemente della trasformazione del reticolo cristallino.

## 5 Studio della reazione solido-solido ad alte P

### 5.1 Effetto della pressione su una reazione fotochimica allo stato solido

Prevedere l'effetto di un aumento di pressione in una reazione allo stato solido quale quella sotto indagine non è semplice. Numerosi fattori, sia termodinamici che cinetici possono giocare un ruolo importante. E mentre i primi modificano la condizione di equilibrio della reazione stessa, favorendo o no la formazione del prodotto desiderato, i secondi possono velocizzare o inibire l'intero processo, rendendo magari possibili altri canali reattivi. In modo del tutto generale, da un punto di vista termodinamico e alla luce del principio di Le Chatelier, un aumento della pressione stabilizza la fase solida a più alta densità. Da un punto di vista topochimico, contano le distanze di separazione, l'orientamento reciproco e la simmetria dei gruppi funzionali reagenti, tutte proprietà sensibili alle variazioni di pressione. Considerando che in reazioni allo stato solido la natura dell'impaccamento molecolare e la selettività conformazionale pesano molto più della reattività intrinseca delle molecole stesse, lo studio sotto pressione di una reazione solido-solido può dimostrarsi molto utile ai fini della comprensione del suo meccanismo. Per quanto riguarda in specifico la reazione di trasformazione di DNO<sub>2</sub>A a AQ, la differenza di densità fra reagente e prodotto è piccola ma negativa e lascia prevedere un effetto di inibizione della pressione; analogamente, se assumiamo che la reazione proceda mediante il riarrangiamento del gruppo nitro a nitrito, l'aumento del constraint meccanico dovuto alla pressione dovrebbe anch'esso inibire la trasformazione.

### 5.2 Irraggiamento con laser sotto alte pressioni

Le misure sotto pressione sono state effettuate con le apparecchiature descritte nel Capitolo 2. Sono state condotte numerose prove su campioni diversi, utilizzando celle a incudini di zaffiro (per  $p < 15$  kbar) e di diamante.

Di seguito sono riportati gli esperimenti più significativi, condotti nella sola DAC del tipo illustrato nella figura 17 del Capitolo 2, salvo altrimenti indicato nella descrizione dell'esperimento.

Come prima prova è stato selezionato un monocristallo di  $\text{DNO}_2\text{A}$ , che è stato sottoposto a pressioni mano a mano sempre più elevate in assenza di irraggiamento, per verificare se la reazione potesse avvenire, anche parzialmente, senza l'ausilio della radiazione. Per tale prova è stata usata la cella a incudini di zaffiro e un gasket di rame per raggiungere pressioni massime di circa 13 kbar.

Nella Figura 57 sono mostrati gli spettri Raman a differenti pressioni esercitate in condizioni idrostatiche tramite una miscela etanolo-metanolo 1:4.

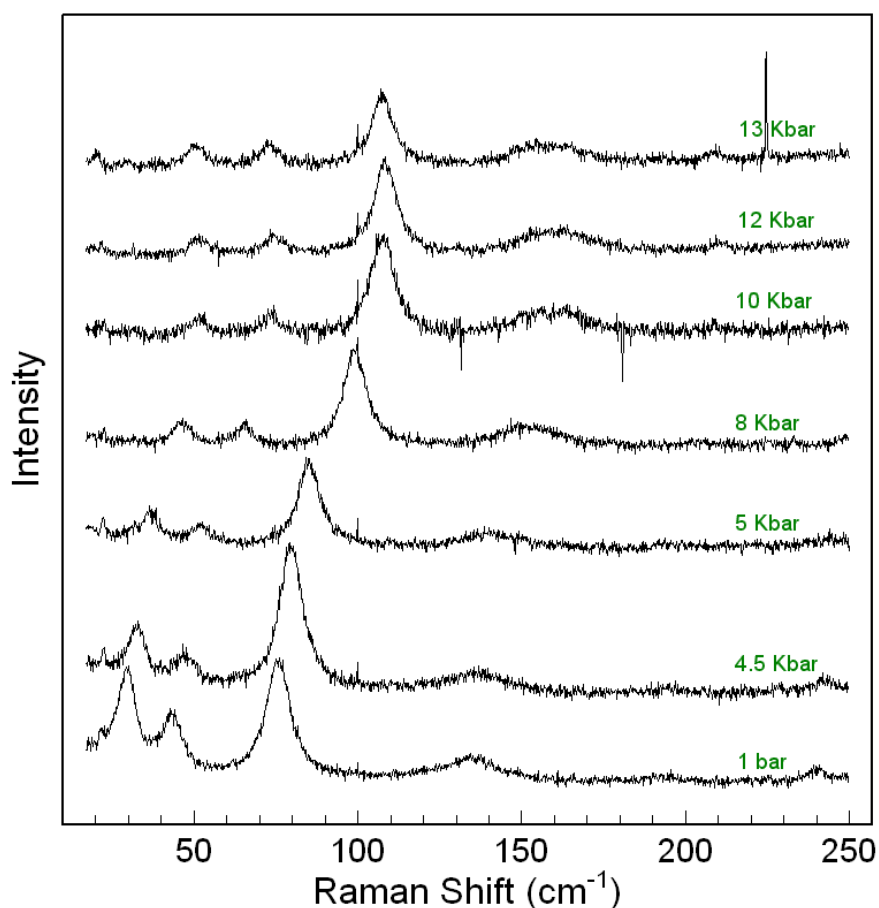


Fig. 57 Spettri Raman fononici a diverse pressioni per il  $\text{DNO}_2\text{A}$ .

Dalla figura si può vedere che a tutte le pressioni esercitate sono chiaramente presenti i soli fononi del  $\text{DNO}_2\text{A}$ , shiftati a numeri d'onda maggiori per effetto della pressione<sup>[21]</sup> e nessuna banda è presente



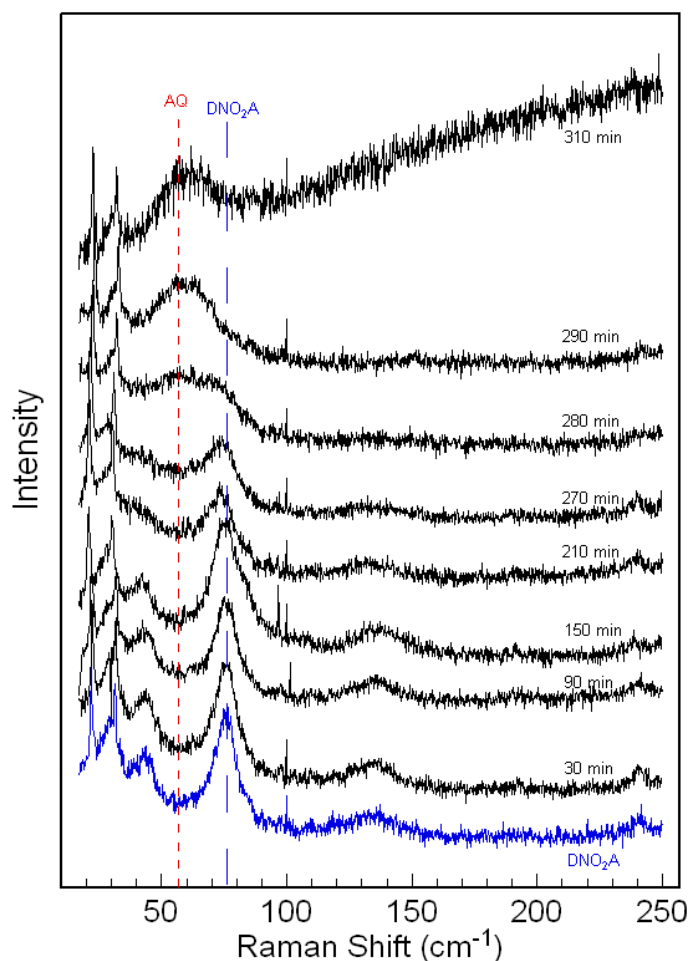
nell'intervallo spettrale dei fononi dell'AQ. Da ciò si può dedurre che fino a una pressione di 13 kbar la reazione non è attivata dalla sola pressione.

La prima prova con irraggiamento è stata condotta con il laser a diodi con  $\lambda = 405$  nm, sfocando leggermente il raggio in modo da irradiare uniformemente il campione. La pressione applicata è stata di 2.5 kbar e non si sono utilizzati filtri per attenuare il raggio. L'immagine del gasket contenente il campione di DNO<sub>2</sub>A è mostrata in figura 58.



*Fig. 58 Morfologia del cristallo nella cella a 2.5 kbar.*

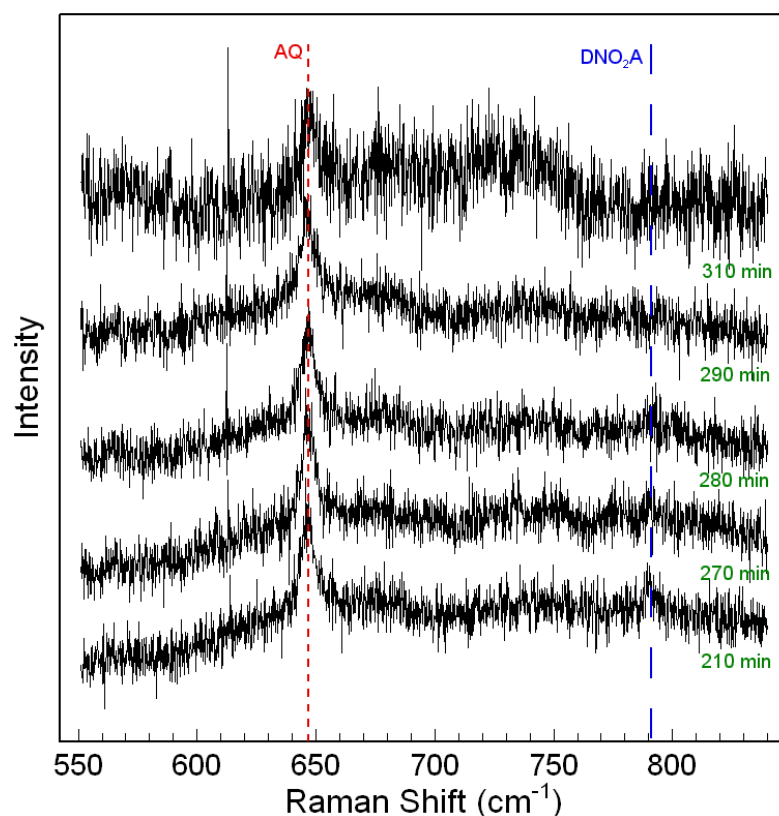
Il processo di irraggiamento è stata seguito registrando gli spettri delle vibrazioni reticolari, riportati in figura 59, e gli spettri delle vibrazioni interne nell'intervallo 550-900 cm<sup>-1</sup>, riportati in figura 60.



*Fig. 59 Spettri Raman fononici registrati per la trasformazione eseguita a 2.5 kbar.*

L'analisi delle bande delle vibrazioni reticolari ci rivela che quando il cristallo viene irradiato in queste condizioni di pressione la trasformazione ha luogo. Mentre è difficile riuscire a risolvere la struttura fononica dell'AQ a causa dello shift e dell'allargamento delle bande, è tuttavia più che evidente che la reazione giunge a completamento, data la totale scomparsa dello spettro fononico del DNO<sub>2</sub>A.

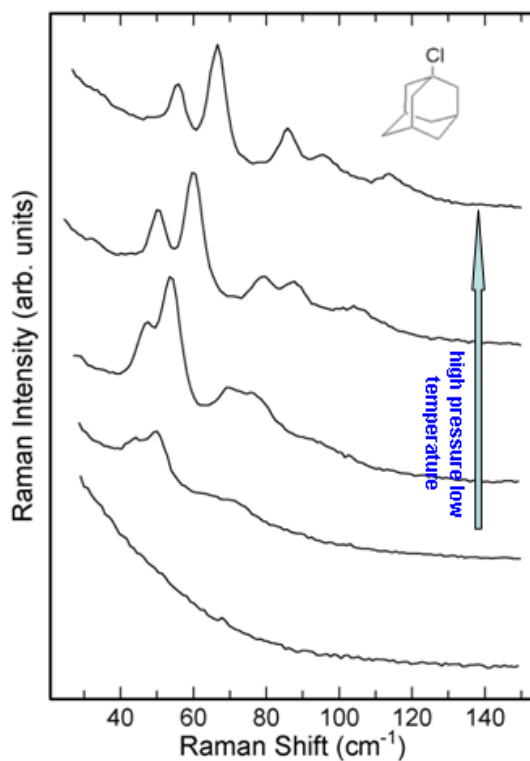
L'allargamento delle bande dei fononi reticolari del prodotto, analogo a quello osservato nella figura 38 del capitolo 4, ma in questo caso persino più accentuato, fa pensare che il nuovo reticolo cristallino formatosi sia affetto da un certo grado di disordine. L'allargamento delle bande fononiche è anche analogo a quello dei picchi di diffrazione osservato nelle determinazioni strutturali dei reticoli cristallini tramite raggi X, quando intervengano fenomeni di disordine.



*Fig. 60* Spettri delle vibrazioni intramolecolari per la trasformazione a 2.5 kbar.

Per chiarire la relazione fra struttura fononica e grado di cristallinità richiamiamo un classico esempio nel campo dei cristalli molecolari. I composti della classe degli adamantani, i cui spettri IR e Raman, ampiamente riportati in letteratura<sup>[32-33-34]</sup>, rappresentano un caso esemplare di come l'ordine e il grado di cristallinità si manifestino nella spettroscopia vibrazionale. E' proprio dallo spettro Raman delle vibrazioni reticolari di questi composti che si ottengono le informazioni più significative, direttamente legate alla formazione e alla dinamica del reticolo cristallino. In figura 61 si riporta lo spettro delle vibrazioni reticolari dell'1-cloro-adamantano, che subisce sotto pressione (o al diminuire della temperatura) una transizione di fase da sistema disordinato a sistema cristallino altamente ordinato. Lo spettro della figura mostra chiaramente come, all'aumentare della pressione, si osserva il progressivo sviluppo dell'intero pattern fononico, che marca il raggiungimento dello stato finale altamente ordinato e impacchettato. La stessa situazione, caratterizzata da stati di struttura intermedi e di ordine

parziale, viene “fotografata” anche dalle misure XRD<sup>[35]</sup> per molti composti della classe degli adamantani.

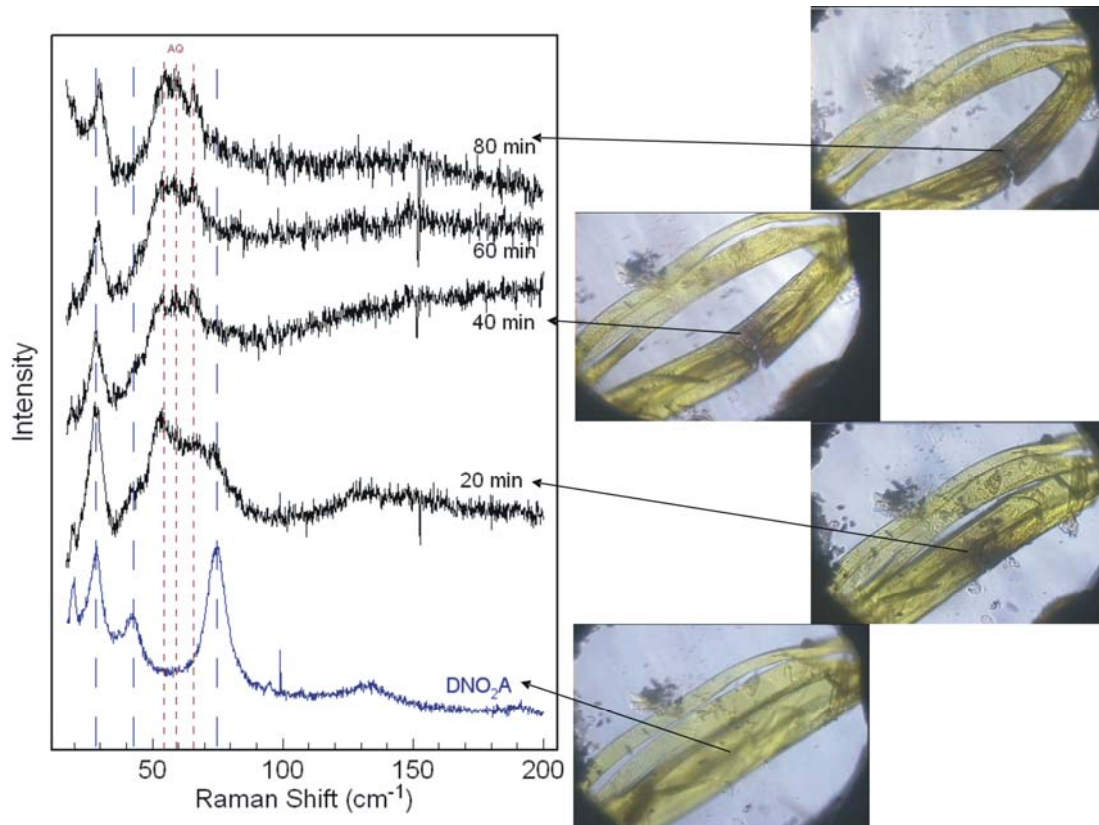


*Fig. 61* Spettri Raman nella zona dei fononi reticolari dell' 1-cloro-adamantano.

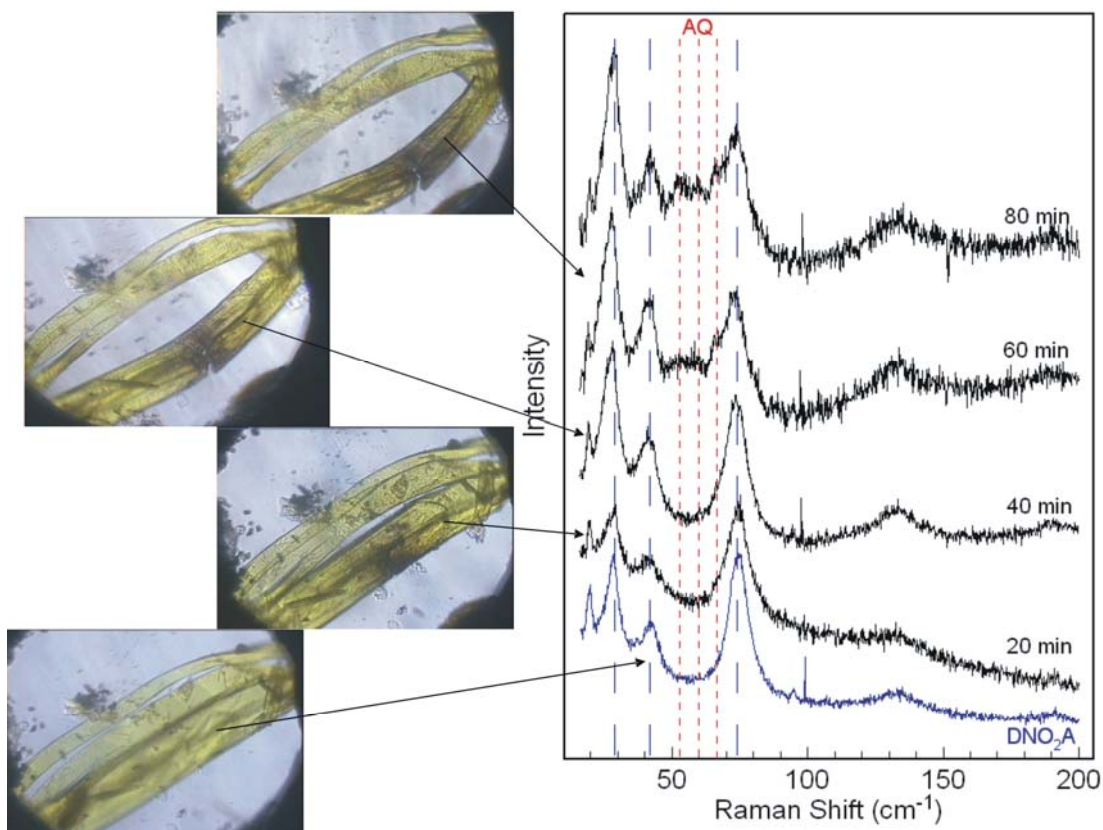
E' sulla base di questa logica che valutiamo la presenza di un reticolo cristallino parzialmente ordinato nell'AQ formatosi nell'esperimento di figura 58.

L'analisi delle vibrazioni intramolecolari del sistema sotto pressione conferma quanto già osservato per la reazione a *p* ambiente e riportato nel paragrafo 4.3, e cioè che la reazione chimica in cui la molecola DNO<sub>2</sub>A si trasforma AQ precede la formazione di un nuovo reticolo cristallino e solo dopo ulteriore irraggiamento si ottiene la completa trasformazione a cristallo di AQ. Ciò è facilmente deducibile dal confronto fra lo spettro dei modi interni e quello dei modi reticolari registrati entrambi dopo 210 min di irraggiamento. Mentre nel primo le bande del prodotto (AQ) sono già abbastanza intense, nel secondo le vibrazioni reticolari attribuibili ad esso sono ancora molto deboli

Nell'intento di incrementare gradualmente la pressione, un'altro cristallo è stato irradiato alla pressione di 7 kbar, utilizzando la cella ad incudini di diamante, un filtro a densità ottica 1.3, un gasket di inconel e focalizzando il raggio laser. La trasformazione è stata seguita registrando nel tempo gli spettri nel punto di focalizzazione (figura 62) e nella zona immediatamente adiacente (figura 63) e monitorando la morfologia dell'intero cristallo.



**Fig. 62** Spettri Raman e morfologia del cristallo a diversi tempi di irraggiamento nella zona di focalizzazione.



**Fig. 63** Spettri Raman e morfologia del cristallo a diversi tempi di irraggiamento per la zona di non focalizzazione.

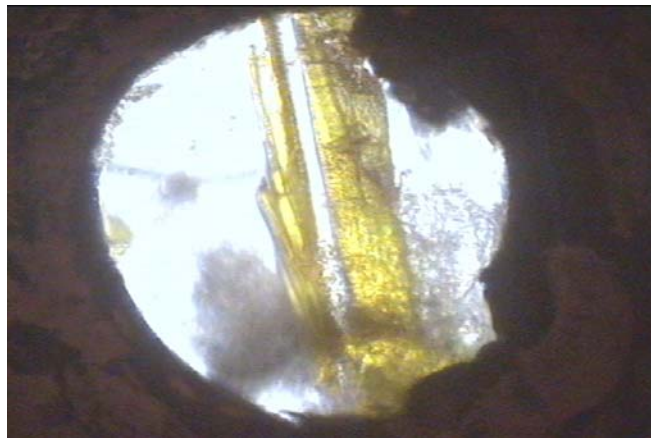
Dopo 80 minuti la reazione risulta completa nella zona di focalizzazione del laser (figura 62) e gli spettri nella regione a minore energia mostrano chiaramente le bande delle vibrazioni reticolari dell'AQ. In questo caso i fononi reticolari dell'AQ sono maggiormente risolti, a indicare un maggior grado di cristallinità del prodotto formatosi.

Nella zona adiacente il punto di focalizzazione la reazione è solo parzialmente avvenuta e nello spettro registrato dopo 80 minuti di irraggiamento, mostrato in figura 63, si notano ancora le bande delle vibrazioni reticolari del  $\text{DNO}_2\text{A}$ . Interessante è osservare la trasformazione morfologica che accompagna la reazione: si può vedere come il cristallo provi a piegarsi così come era avvenuto fuori dalla cella, ma, vincolato dalle pareti del gasket, scarica le tensioni meccaniche spezzandosi e formando come un anello, in corrispondenza del punto di focalizzazione del laser.

Questo esperimento dimostra che la reazione fotochimica ha ancora luogo a una pressione di 7 kbar in condizioni di irraggiamento con laser

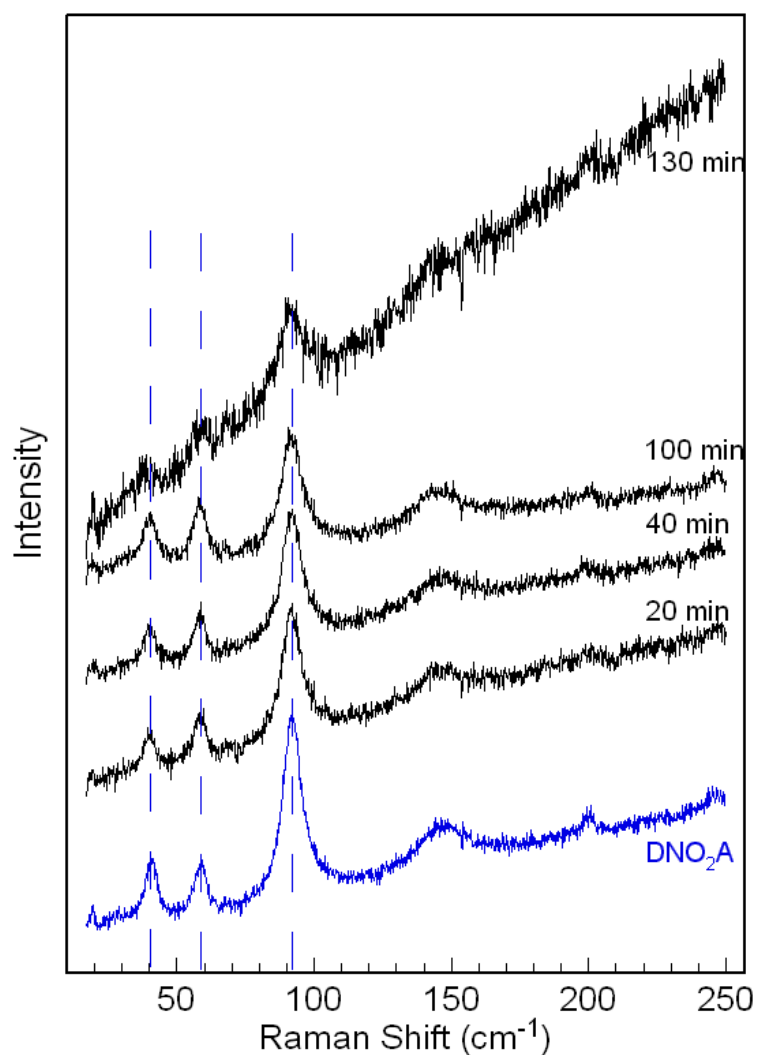
focalizzato. Conferma però anche quanto già riportato nel paragrafo 4.3 per misure a pressione ambiente a proposito della scelta della condizioni di irraggiamento del campione. Come prevedibile, nell'area del cristallo colpita dal raggio laser focalizzato la reazione è più veloce di quando viene irradiato l'intero campione a scapito della focalizzazione. Tuttavia si nota che la reazione non è confinata alla zona colpita dal laser, ma interessa progressivamente anche le zone adiacenti, non direttamente irradiate. Questo sembra indicare un processo che, partendo da un punto, è poi in grado di diffondersi alle regioni confinanti del cristallo, con un meccanismo autocatalitico.

In figura 64 è riportata l'immagine del gasket contenente un cristallo che è stato sottoposto alla pressione di 10 kbar. La potenza della radiazione incidente è stata attenuata con filtro a densità ottica 1.3.



*Fig. 64 Morfologia del cristallo irradiato a 10 Kbar.*

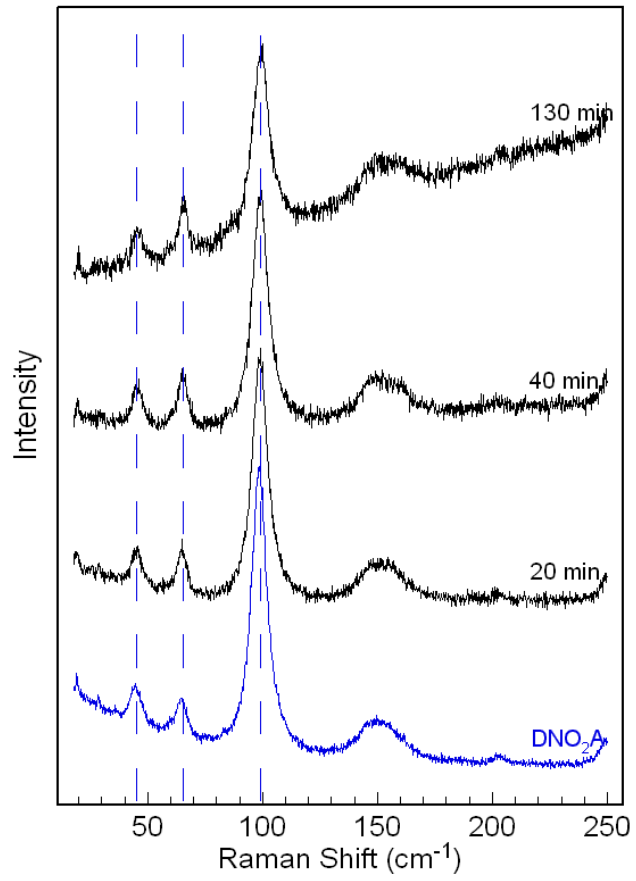
Gli spettri relativi all'intervallo di frequenza delle vibrazioni reticolari sono mostrati in figura 65 per una serie di tempi di irraggiamento.



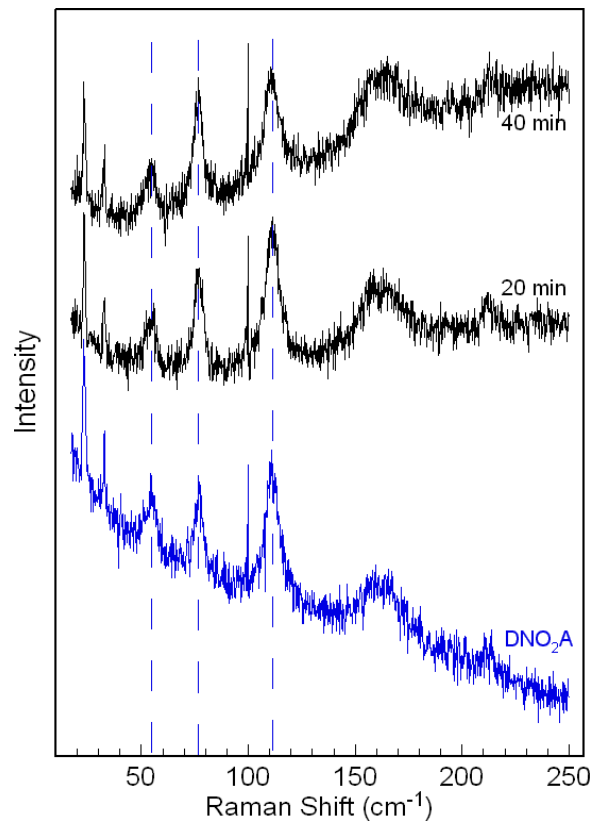
*Fig. 65 Spettri Raman fononici per l'irraggiamento a 10 Kbar.*

Dagli spettri mostrati in figura risulta l'assenza di bande attribuibili al prodotto (AQ) anche dopo lunghi tempi di irraggiamento. Si osserva solo una diminuzione dell'intensità delle bande dovuta a un notevole aumento del fondo. Appare evidente che la reazione  $\text{DNO}_2\text{A} \rightarrow \text{AQ}$  in queste condizioni di pressione risulta inibita e tale rimane aumentando la pressione fino a 14 kbar e a 20 kbar, come verificabile dall'analisi degli spettri del campione in queste condizioni (figura 66 e figura 67, rispettivamente), dove permane l'assenza delle bande del prodotto.



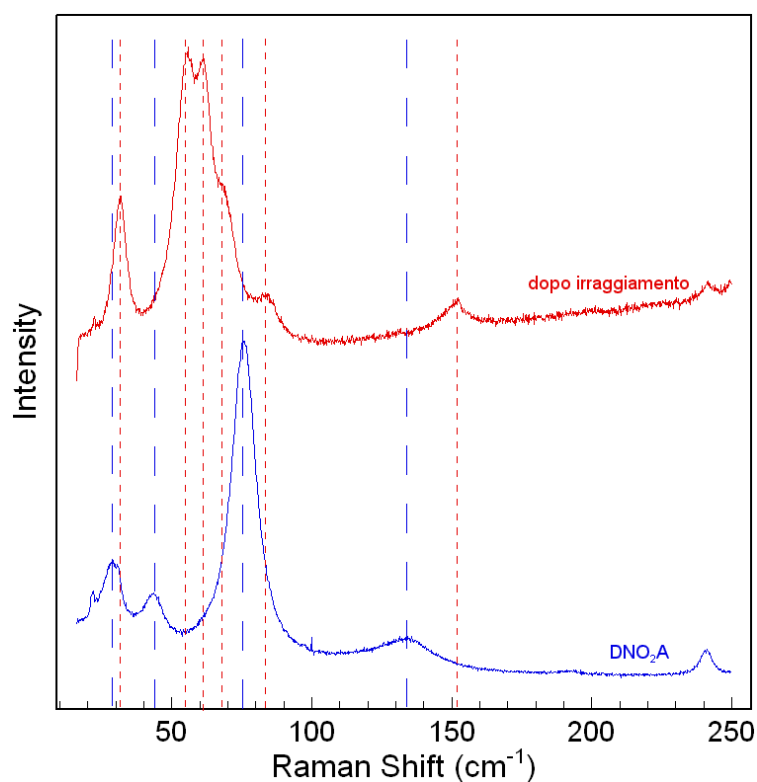


*Fig. 66 Spettri Raman fononici per l'irraggiamento a 14 kbar.*



*Fig. 67 Spettri Raman fononici per l'irraggiamento a 20 kbar.*

Una volta verificato che un ulteriore aumento di pressione provoca l'inibizione della fotoreazione, era necessario testare la soglia sotto la quale la reazione può giungere a completamento. A questo scopo, il campione è stato riportato a una pressione di 4 kbar, e l'esperimento di irraggiamento è stato ripetuto. In questo regime di pressioni e in queste condizioni di irraggiamento la trasformazione continua ad aver luogo, come si può vedere da figura 68, dove gli spettri del cristallo di partenza e del prodotto finale sono messi a confronto .



*Fig. 68 Spettri Raman fononici prima e dopo l'irraggiamento a confronto a 4 kbar.*

In conclusione si è appurato che la reazione solido-solido da DNO<sub>2</sub>A a AQ non ha mai luogo per semplice effetto dell'applicazione della pressione, ma che in condizioni di irraggiamento non focalizzato la trasformazione giunge a completamento fino a pressioni di circa 4 kbar. Ancora a 7 kbar un raggio focalizzato produce una completa locale trasformazione molecolare e reticolare, che sembra espandersi gradualmente anche alle zone non direttamente irradiate. L'aumentata "rigidità" del sistema, effetto dei

constraint meccanici delle alte pressioni e del confinamento fisico, non permette al campione di scaricare le tensioni interne muovendosi e modificando la sua morfologia, come nel caso delle condizioni ambiente. Il risultato di ciò è la rottura del cristallo stesso, come illustrata in figura 63.

L'inibizione della reazione da parte della pressione avviene alla soglia dei 10 kbar e l'applicazione di pressioni maggiori non induce altre trasformazioni di natura fisica o chimica del cristallo del reagente  $\text{DNO}_2\text{A}$ .

## 6. Analisi e Discussione dei dati sperimentali

### 6.1 Risposta meccanica a impulsi luminosi: le molecole che camminano

Negli ultimi decenni, lo sviluppo della chimica supramolecolare e delle nanotecnologie, ha prodotto un grande impulso scientifico focalizzato su temi quali dispositivi molecolari e macchine chimiche. E', in altre parole, come se il chimico, assumendo il ruolo di ingegnere molecolare, promuova dispositivi funzionali a livello molecolare<sup>[36]</sup>, una idea avanzata già nel 1959 da Richard Feynman: "*Plenty of Room at the Bottom*"<sup>[37]</sup>.

Il movimento è intrinseco alla vita. Questo principio, tautologico su scala macroscopica, trova intriganti riscontri anche su scala nanoscopica. Il processo che induce movimenti meccanici a livello molecolare implica, infatti, spostamenti di elettroni e di nuclei e ciò, il più delle volte, è prodotto da una reazione chimica. Numerosi esempi di "molecole che camminano", collegati a processi biochimici, sono illustrati in una recente review critica di David Leigh<sup>[38]</sup>.

Tuttavia, non è solo nei processi biochimici che troviamo materiali intelligenti le cui proprietà fisiche cambiano sotto il comando di uno stimolo esterno (stimoli meccanici, fotoni, elettroni o altre molecole). In particolare, se si vogliono raggiungere interessanti potenziali applicazioni nei vari campi della tecnologia, il movimento meccanico deve essere esercitato in modo prevedibile e selettivo<sup>[39]</sup>. E' infatti ben noto che una forza meccanica può agire sugli stati elettronici di una molecola producendo sensibili cambiamenti della reattività chimica e delle proprietà chimico-fisiche. L'energia meccanica, in effetti, produce l'energia di attivazione per specifiche trasformazioni chimiche, fisiche o spettroscopiche. Esempi, tra queste ultime, la piezospettroscopia di fluorescenza<sup>[40-42]</sup> e Raman<sup>[43]</sup>.

Lo sviluppo di attuatori basati su materiali che cambiano reversibilmente forma e dimensione sotto l'effetto di stimoli esterni ha attratto interesse già da tempo<sup>[44]</sup>. Una categoria particolarmente interessante, in

questo campo, è data dai materiali sensibili allo stimolo luminoso, una circostanza che permette il controllo remoto del processo e la mancanza del diretto contatto con l'attuatore. Gli esempi, in questa categoria, sono basati in molti casi su un meccanismo fotoindotto analogo alla isomerizzazione *cis-trans* di cromofori di azobenzene. Questo meccanismo è stato ampiamente studiato nella classe degli elastomeri liquido-cristallini, la cui flessibilità li rende particolarmente efficienti alla deformazione come risposta alla esposizione alla radiazione visibile<sup>[45-50]</sup>.

Anche nel campo di sistemi più ordinati, quali i cristalli molecolari, sono noti processi fotoindotti che producono deformazioni e variazioni di dimensione, con il vantaggio di avere maggiori moduli elastici e tempi di risposta più veloci<sup>[51-57]</sup>. A tale proposito, un sistema recentemente molto studiato è dato da cristalli molecolari di diaril-eteni<sup>[58-59]</sup>. Questi materiali, una volta esposti a radiazione ultravioletta, producono una variazione della loro forma che viene successivamente ripristinata sotto l'eccitazione di luce visibile. Il tempo di risposta è di soli 25 microsecondi, e la possibilità di potere muovere oggetti microscopici fa di questi materiali una categoria promettente nel campo delle applicazioni di attuatori molecolari stimolati dalla radiazione uv-vis (attuatori foto-meccanici).

In conclusione, l'ambizione del chimico di costruire sistemi molecolari le cui variazioni strutturali stimolate dalla luce possano produrre lavoro meccanico ha raggiunto questo stato dell'arte al 2010<sup>[60]</sup>. Durante lo svolgimento di questa tesi, nuovo impulso a questo affascinante argomento di ricerca è stato dato dalla pubblicazione di un lavoro del gruppo di J. Bardeen, University of California<sup>[61]</sup>. Questo lavoro mostra che micronastri cristallini orientati dell'acido 9-carbossilico dell'antracene sono sottoposti a vistose modificazioni meccaniche (attorcigliamenti lungo l'asse di sviluppo) a seguito della reazione di foto-dimerizzazione. L'analisi dei loro dati sperimentali farebbe pensare che le deformazioni meccaniche sono determinate dalle distorsioni all'interfaccia tra le molecole fotoprodotte del dimero e quelle del monomero che non ha ancora reagito. Anche in questo caso, l'attorcigliarsi del

micro-nastro cristallino è considerato come un promettente esempio operativo per la realizzazione di attuatori fotomeccanici.

Noi riteniamo che anche la reazione fotoindotta del 9DNO<sub>2</sub>A a AQ, descritta in questa tesi, rientri in questo quadro sperimentale, alla luce del quale cercheremo, attraverso l'analisi dei dati, di proporre un plausibile meccanismo di reazione. E' evidente che nel caso delle reazioni chimiche allo stato cristallino il processo di trasformazione fotoindotto è complicato dalla necessità di considerare le continue variazioni dell'intorno chimico che si formano man mano che la reazione procede, e che quindi possono influenzare sia il tipo di specie chimica che viene prodotto che la struttura cristallina risultante.

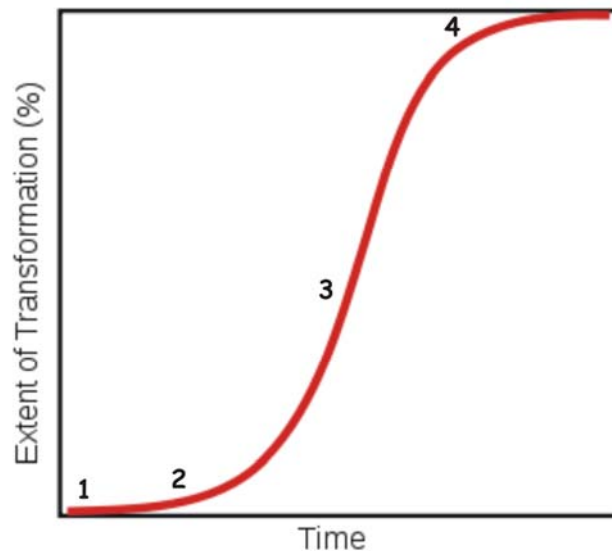
## **6.2 Analisi dei dati sperimentali e meccanismo di reazione**

Un plausibile meccanismo della reazione solido-solido in esame richiede un ampliamento e una analisi più profonda dei dati sperimentali per potere dare una risposta definitiva. Allo stato attuale degli esperimenti è tuttavia possibile avanzare alcune ipotesi sulle modalità con cui si manifesta la reazione fotochimica allo stato solido, oggetto della presente tesi.

Partendo da considerazioni generali, possiamo dividere questo processo secondo una serie di stadi parziali della evoluzione della reazione, e cioè:

- 1) innesco della reazione tramite irraggiamento con fotoni uv-vis sul cristallo singolo di DNO<sub>2</sub>A;
- 2) formazione dei centri di nucleazione, che sono i siti attivi della reazione fotochimica;
- 3) formazione del prodotto, per tutto il volume del cristallo, tramite un meccanismo di propagazione collettivo, tipico dei processi in un solido cristallino;
- 4) completamento della reazione con totale formazione di antrachinone allo stato cristallino.

Lo stadio cruciale in questo tipo di reazioni, governate dalle leggi cinetiche<sup>[62]</sup>, è la nucleazione. I dati cinetici di una tipica reazione allo stato solido, rappresentati come frazione di solido reagito in funzione del tempo, sono riportati nella figura 69.



**Fig. 69** Andamento della frazione di solido reagito in funzione del tempo per una tipica reazione solido-solido.

Varie equazioni cinetiche sono state derivate sulla base dei dati sperimentali, usando modelli che descrivessero le trasformazioni allo stato solido. Tali equazioni differiscono l'una dall'altra dal meccanismo assunto per la nucleazione e l'accrescimento. L'equazione di *Avrami-Erofeev*,

$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^n$$

dove  $\alpha$  è la frazione di reazione completata e  $k$  è la costante cinetica, assume che la nucleazione avviene in modo casuale e isolato mentre l'accrescimento avviene nelle tre dimensioni.

L'equazione di *Proust-Tompkins*

$$\ln\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right] = kt$$

assume che l'accrescimento avviene attraverso un meccanismo di tipo *chain-branching*. Generalmente per questo tipo di reazioni non basta una sola equazione cinetica per descrivere il decorso dell'avanzamento e fittare i dati

sperimentali. Nella regione di decadimento, stadio 4, frequentemente la reazione segue o la *legge monomolecolare*

$$\ln(1-\alpha)^{-1} = kt$$

oppure la “*contracting-cube law*”

$$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right] = kt$$

Lo studio puntuale della cinetica della reazione oggetto di questo lavoro di tesi non è stato ancora intrapreso. Tuttavia, per una discussione qualitativa dell'andamento della reazione, la curva della figura viene usata come schema di riferimento utile per impostare il meccanismo di reazione.

Le misure di spettroscopia Raman permetteranno, in una fase di ampliamento della presente ricerca, di misurare la frazione reagita  $\alpha$ , che compare in tutte le leggi cinetiche, direttamente dalle variazioni nel tempo delle ampiezze di bande caratteristiche di prodotto e di reagenti. La possibilità di effettuare la misura sia nella zona delle vibrazioni reticolari sia in quella delle vibrazioni molecolari fornisce inoltre una misura indipendente della cinetica della trasformazione del reticolo e della trasformazione molecolare.

#### Stadio 1. L'innesco.

Abbiamo visto che l'attivazione della reazione, per quanto necessiti di radiazione elettromagnetica con energia (uv-vis) adatta alla eccitazione della banda eccitonica del DNO<sub>2</sub>A, ha tuttavia prodotto esiti molto diversi a seconda delle modalità di irraggiamento. L'apparente ragione di queste differenze certamente trova origine nell'ampia ricostruzione strutturale necessaria per trasformare la cella elementare triclina del DNO<sub>2</sub>A (Z=1) in quella monoclinica con Z=2 dell'antrachinone (AQ). E' evidente che ciò può avvenire in modo completamente distruttivo dopo pochi secondi di esposizione, come constatato inizialmente irraggiando il campione con il laser a diodi alla piena potenza di 20 mw, anche senza focalizzazione. Invece, abbassando l'intensità di radiazione sul campione, si procede attraverso un percorso di reazione che mantiene la massa cristallina comunque *coesa*, pur in presenza sia della



trasformazione chimica (DNO<sub>2</sub>A ad AQ) che di quella fisica (cella elementare da triclinica a monoclinica) del cristallo iniziale. In effetti, un irraggiamento con minore intensità e spazialmente uniforme sull'intero cristallo ha il vantaggio di scaricare l'energia meccanica indotta dalla radiazione elettromagnetica sui bordi piuttosto che generare fratture o frammentazioni del cristallo, in analogia con quanto recentemente osservato nella fotodimerizzazione dell'acido carbossilico dell'antracene<sup>[61]</sup>.

Il meccanismo dell'innescò della reazione avviene secondo le consolidate modalità di una reazione fotochimica allo stato solido<sup>[1]</sup>, che prevedono: *i*) assorbimento della radiazione elettromagnetica; *ii*) formazione di un'onda di eccitazione (eccitone) delocalizzata per tutto il cristallo (*cristallo ideale*); *iii*) localizzazione della eccitazione in buche di potenziale (trappole, *cristallo reale*) costituite da difetti chimici o fisici, le cui concentrazioni possono essere anche solo di parti per milione; *iv*) innescò della reazione in queste posizioni di disordine locale che costituiscono i “*siti reattivi*” della reazione foto-indotta.

In conclusione, le parole chiave di questo primo stadio di reazione sono selettività e localizzazione. La selettività è data dalla frequenza della radiazione incidente che genera la formazione dell'eccitone nel cristallo di DNO<sub>2</sub>A, la localizzazione è data dalla creazione dei siti reattivi.

Stadio 2. La reazione fotochimica nella “gabbia”: la gabbia è la cella elementare.

Innescata la reazione nei siti reattivi, cioè nei difetti del reticolo cristallino, è plausibile pensare che il proseguimento della reazione proceda attraverso un *cell doubling* lungo una opportuna direzione cristallografica<sup>[63]</sup>. Questo favorirebbe la evoluzione della reazione secondo il percorso parzialmente topochimico, cioè con il mantenimento delle condizioni (posizione ed orientazione) di geometria iniziale nel foto-prodotto, creando, dalla cella triclinica con Z=1 del reagente, la cella monoclinica con Z=2 del prodotto, a circa il doppio volume. La cella elementare triclinica del DNO<sub>2</sub>A si

può quindi considerare come la “gabbia chimica” in cui avviene il processo foto-indotto. Per verificare questo meccanismo topochimico del processo, abbiamo confrontato la struttura cristallina delle due molecole (le due rispettive celle elementari) di DNO<sub>2</sub>A e dell’AQ. Per quanto cruda, questa analisi fornisce un immediato riscontro di ciò che può plausibilmente avvenire come percorso della reazione.

Riportiamo nelle tabelle seguenti i dati cristallografici di entrambi i composti:

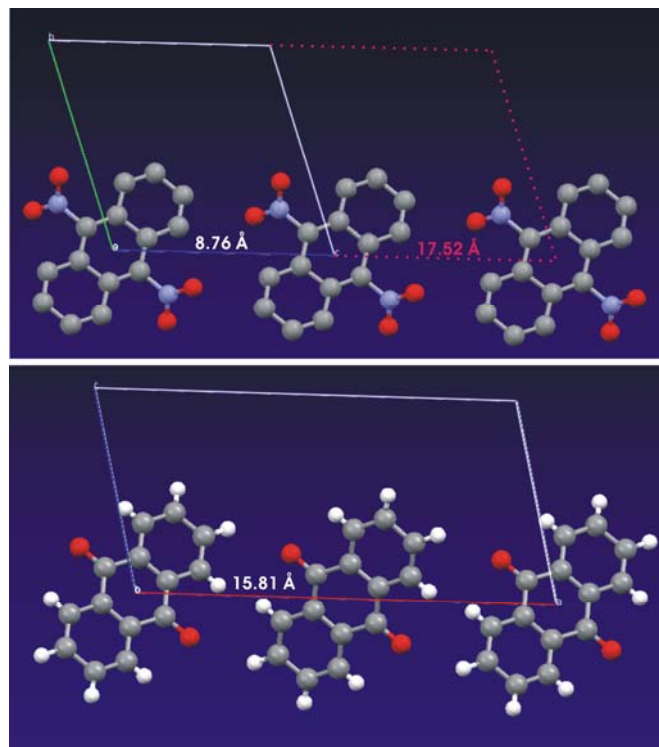
*Tab 11 Dati cristallografici del DNO<sub>2</sub>A.*

| Parametro                  | Valore sperimentale |
|----------------------------|---------------------|
| $V (\text{Å}^3)$           | 278.6               |
| $a (\text{Å})$             | 3.95                |
| $b (\text{Å})$             | 8.68                |
| $c (\text{Å})$             | 8.76                |
| $d_{xtal} (\text{g/cm}^3)$ | 1.591               |
| $\alpha$ (degrees)         | 106.77              |
| $\beta$ (degrees)          | 98.98               |
| $\gamma$ (degrees)         | 98.02               |

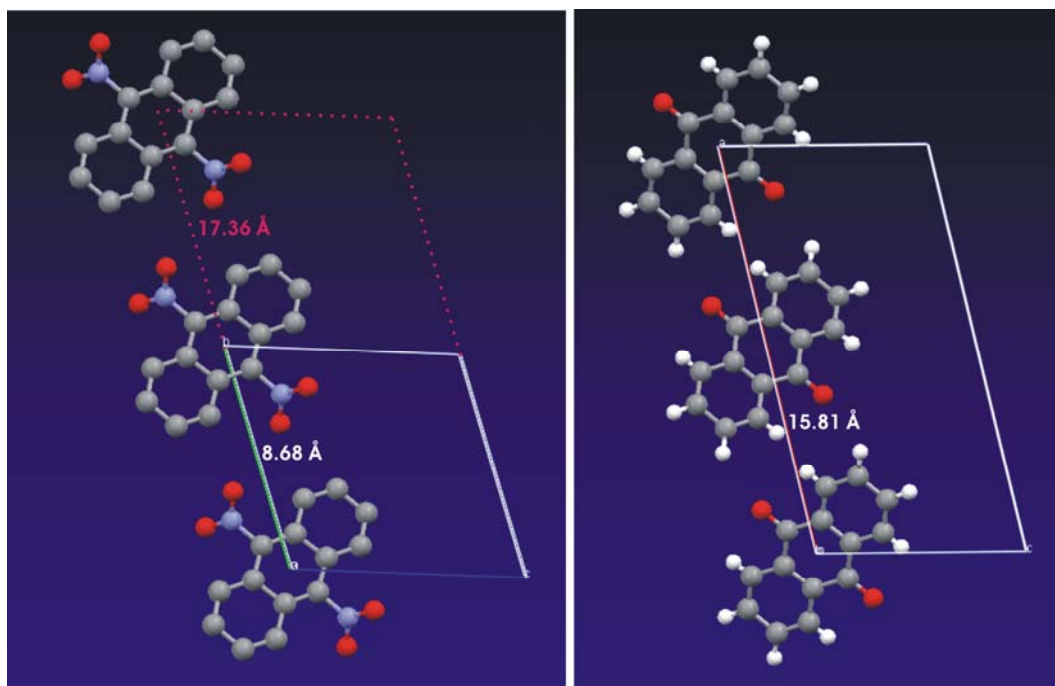
*Tab 12 Dati cristallografici dell’AQ.*

| Parametro                  | Valore sperimentale |
|----------------------------|---------------------|
| $V (\text{Å}^3)$           | 475.15              |
| $a (\text{Å})$             | 15.81               |
| $b (\text{Å})$             | 3.942               |
| $c (\text{Å})$             | 7.865               |
| $d_{xtal} (\text{g/cm}^3)$ | 1.446               |
| $\beta$ (degrees)          | 102.72              |
| $\delta$ (degrees)         | 27.08               |

L’esame dei dati in tabella fa pensare che, normalizzando l’asse di stack **a** del DNO<sub>2</sub>A all’asse **b** dell’AQ, il cell doubling può avvenire, con una adeguata ricostruzione strutturale, lungo gli assi **b**, **c** o lungo la bisettrice dell’angolo  $\alpha$  tra i due assi. Queste ipotesi vengono schematizzate nelle Figure 70, 71 e 72.



*Fig. 70 Simulazione di Cell-doubling lungo l'asse c.*



*Fig. 71 Simulazione di Cell-doubling lungo l'asse b.*

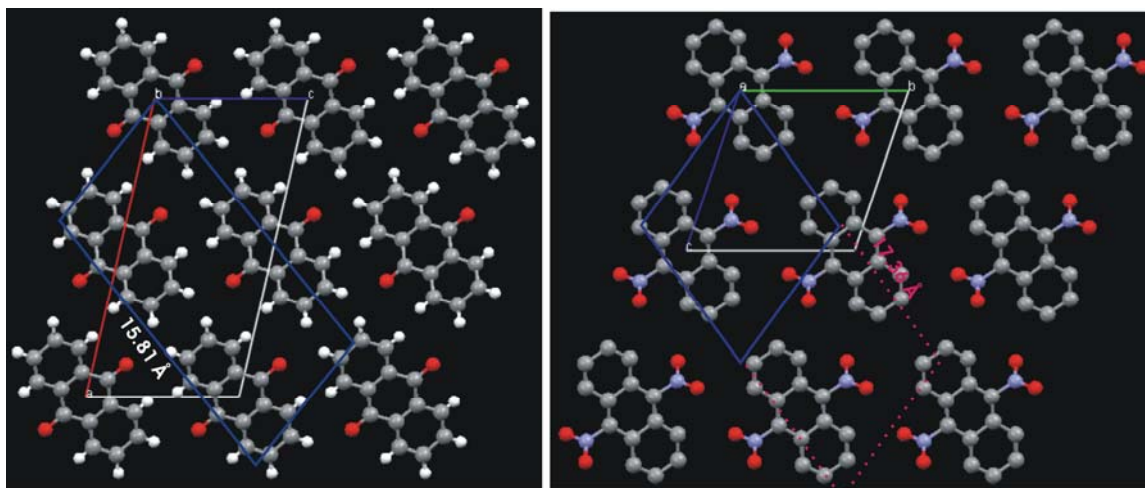


Fig. 72 Simulazione di Cell-doubling lungo la bisettrice dell'angolo  $a$ .

Per quanto l'esame delle figure indichi abbastanza chiaramente come possa evolversi il meccanismo di *cell doubling*, è tuttavia chiaro che la prevista ricostruzione strutturale necessaria per il cambio concertato (nel senso di meccanismo collettivo) della cella elementare richiede l'entrata in gioco di una considerevole energia meccanica che produca le deformazioni della struttura cristallina del reagente per predeterminare la nuova cella elementare del prodotto.

I risultati sperimentali che mostrano l'effetto della deformazione del cristallo singolo di  $\text{DNO}_2\text{A}$  sotto effetto della radiazione uv-vis sono stati riportati nei capitoli 4 (pressione ambiente) e 5 (alte pressioni).

### Stadio 3. La propagazione della reazione dalla gabbia chimica all'intero cristallo.

L'esame dei dati sperimentali e le considerazioni basate sulle strutture cristalline fanno pensare che a seguito dell'innesco (stadio 1) si produca una iniziale trasformazione di alcune *molecole* di  $\text{DNO}_2\text{A}$  in *molecole* di AQ. Queste ultime agiscono come centri di nucleazione per la propagazione del prodotto nell'intero cristallo, come descritto nelle sezioni 4.2 e 4.3. Le figure 49, 50, 52 e 53 mostrano senza ambiguità che significativi segnali di modi interni dell'AQ sono osservati quando lo spettro delle vibrazioni reticolari è ancora quasi completamente impronta digitale del reticolo cristallino del

DNO<sub>2</sub>A. Le molecole di AQ sono quindi ospitate (G-guest) nel reticolo cristallino del DNO<sub>2</sub>A, ospitante (H-host), e si pongono sostituzionalmente nella sua cella elementare, occupandone cioè i medesimi siti e conservandone la orientazione. A questo punto le molecole che hanno reagito diventano nuovi luoghi di disordine locale e costituiscono pertanto ulteriori siti difettivi (trappole) che localizzano la radiazione incidente e favoriscono il processo di propagazione a cascata del prodotto, diventando a loro volta siti reattivi. La reazione, secondo le attese, procede quindi come attraverso un meccanismo auto-catalitico<sup>[1]</sup>.

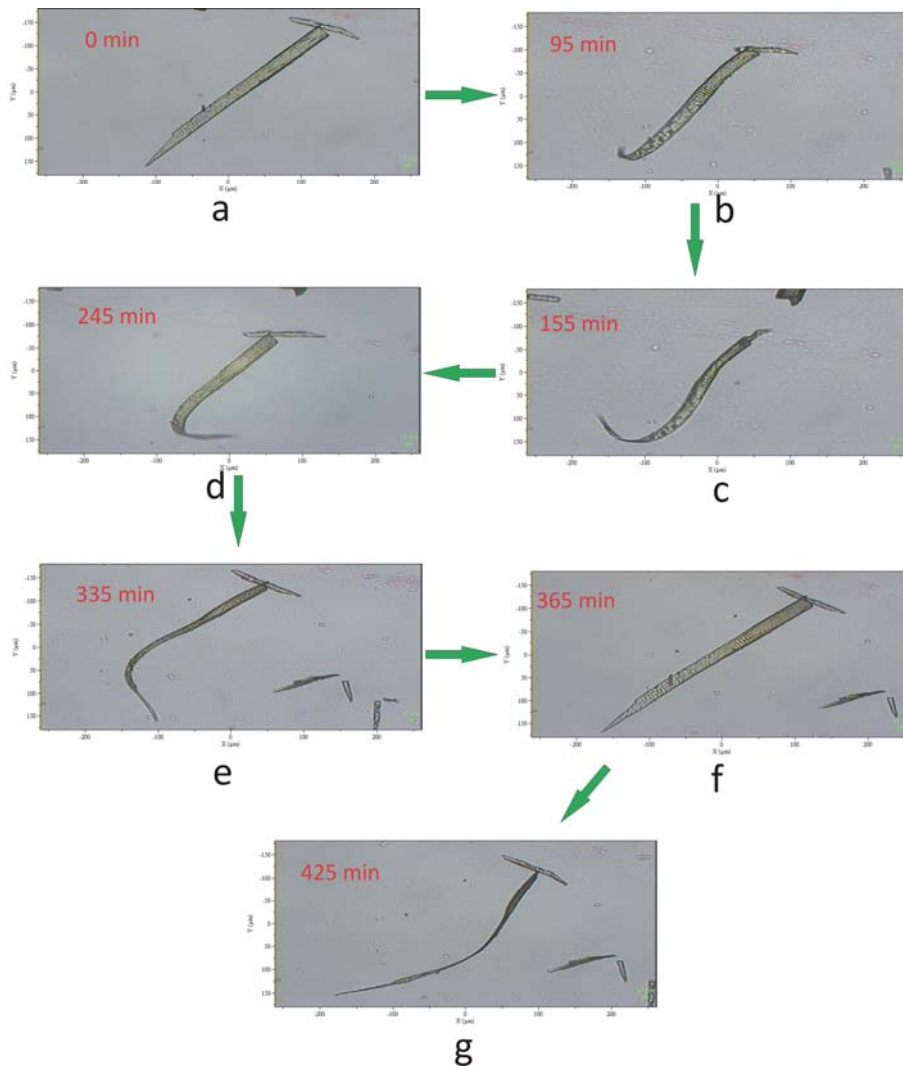
E' evidente che il processo di trasformazione della cella elementare dell'ospite, DNO<sub>2</sub>A, in quella dell'ospitato, AQ inizia solo quando la concentrazione delle molecole di quest'ultimo aumenta ulteriormente. Qui entrano in gioco le forze meccaniche, necessarie per la ricostruzione della cella elementare. Queste si manifestano come deformazioni, cambiamenti di forma e clamorosi ribaltamenti del cristallo, visibili anche al microscopio ottico (vedi Figure 40 e 47, e filmati relativi). E' questo il momento in cui le molecole che erano ospitate (G) diventano ospitanti (H) e quelle che erano H diventano G. Ora la cella elementare è effettivamente raddoppiata, riarrangiandosi secondo la struttura a minima energia (massimo impacchettamento) dell'antrachinone.

#### Stadio 4. Il completamento della reazione

Il completamento della reazione avviene quando le residue molecole di DNO<sub>2</sub>A, ora loro occupanti le posizioni sostituzionali del reticolo cristallino dell'AQ, si trasformano nel prodotto finale. Si rende cioè ancora necessario un tempo finito per la totale trasformazione del reagente solido cristallino nel prodotto solido cristallino. Questo spiega perché il movimento più vistoso del cristallo, così come visibile al microscopio (Figura 49a-e), riporti apparentemente il cristallo alla forma e alle dimensioni iniziali (Figura 49 f) *prima* che la reazione vada a completamento. Per comodità, la Figura 49 viene duplicata in calce a questo paragrafo. Solo dopo una ulteriore deformazione

macroscopica del cristallo irradiato (Figura 49 g) la reazione va a completamento, come documentato dalla

- completa trasformazione dello spettro a fononi
- completa trasformazione dello spettro intramolecolare



*Fig 49* Modificazioni strutturali del cristallo durante la reazione fotochimica.

### 6.3 Analisi del fotoprodotto ed effetto della modalità di irraggiamento

Nella sezione precedente è stato anticipato che la modalità di irraggiamento determina in modo vistoso la morfologia del fotoprodotto. E' plausibile che una diversa morfologia rifletta un diverso meccanismo della reazione foto-indotta, come illustrato nella descrizione dei dati sperimentali del capitolo 4. Sicuramente, un irraggiamento spazialmente uniforme riduce la possibilità di fratture o frammentazioni del cristallo, come confermato

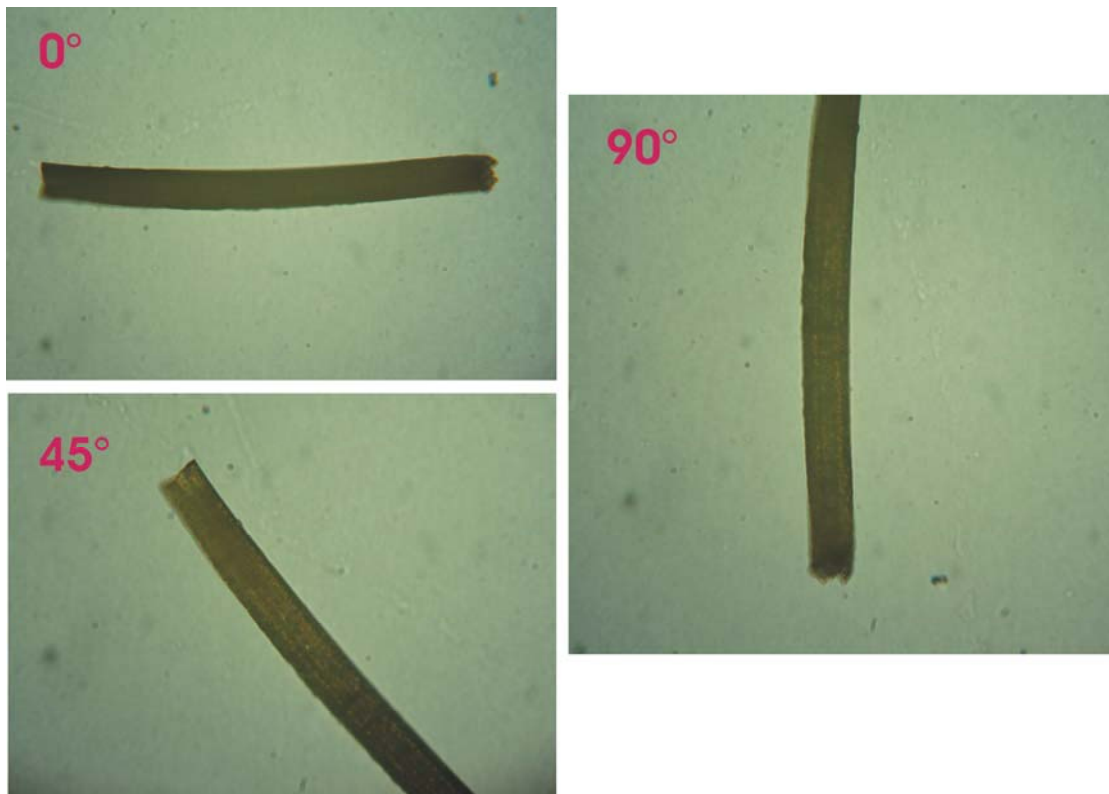
recentemente in ref.[61]. Diversa è la situazione quando i cristalli singoli iniziali variano di dimensione. Se è vero che cristalli di dimensioni di qualche centinaio di  $\mu\text{m}$  sembrano pressoché invariati nella morfologia a fine reazione, è altrettanto vero che una piccola sollecitazione meccanica è poi in grado di frammentarli! (Figure 42-44). Come anche discusso in ref.[61], esiste un effetto di dimensione del cristallo di partenza. Al momento riteniamo che tale fattore vada ulteriormente investigato, premesso che la chiave di interpretazione delle variazioni morfologiche andrà cercata nel rapporto superficie/volume, rapporto che diminuisce all'aumentare delle dimensioni.

Sempre analizzando i dati sperimentali si può dire che non si riscontrano differenze significative nell'irraggiamento con la lampada Hg/Xe o con il laser. La maggiore brillantezza e versatilità di quest'ultimo rende certamente più conveniente l'irraggiamento con il laser per produrre una reazione fotoindotta nello stesso tempo più veloce e più controllabile spazialmente.

Diversa appare invece la situazione dell'irraggiamento con lampada Hg/Xe senza l'accorgimento di filtrare la radiazione infrarossa con il filtro ad acqua, esperimento documentato nella figura 39 della sezione 4.2. Con queste modalità di irraggiamento si osserva al microscopio ottico un andamento completamente diverso nelle modalità di formazione del prodotto. In effetti, in mancanza di un filtro ad acqua, e quindi lasciando che il campione si scaldi durante l'irraggiamento, la presenza di una ulteriore energia di attivazione termica,  $kT$ , permette la diffusione dei centri di nucleazione dai siti difettivi (trappole) a siti difettivi a energia ulteriormente diminuita (trappole più profonde). E' evidente che nel cristallo singolo *cresciuto da sublimazione* e quindi con un elevato grado di *regolarità cristallina*, queste trappole più profonde siano i bordi e la superficie stessa del campione.

Infine, il risultato della totale trasformazione al fotoprodotto è stato documentato al microscopio polarizzatore, allo scopo di valutarne il grado di cristallinità e iso-orientamento. Una tipica situazione, osservata nella generalità delle prove sperimentali, è illustrata nella Figura 39, ove, partendo

da un cristallo singolo di  $\text{DNO}_2\text{A}$  si arriva ad un campione di forma e dimensioni apparentemente non dissimili da quello di partenza. L'esame al microscopio polarizzatore mostra il tipo di estinzione che si osserva ruotando il cristallo sulla piattaforma con i polarizzatori incrociati. Ovviamente il grado di cristallinità determina una anisotropia ottica. Questa si manifesta attraverso un parziale passaggio della luce, quando il cristallo è ruotato di  $45^\circ$  rispetto al polarizzatore (o analizzatore), e una estinzione completa (buio) per una disposizione dell'asse di stack parallelo all'analizzatore (o polarizzatore). La forma macroscopica del cristallo è mantenuta, così come l'orientazione macroscopica preferenziale rispetto all'asse corto cristallografico che costituisce asse di sviluppo del cristallo. Pur non arrivando a un cristallo singolo come quello di partenza, l'insieme di domini più piccoli costituiti da cristalli singoli di AQ costituisce una struttura "a mosaico" parzialmente iso-orientata lungo l'asse di stack (figura 73).



*Fig. 73 Immagini del cristallo dopo irraggiamento al microscopio polarizzatore*



## 6.4 Conclusione

Il campo delle reazioni chimiche di cristalli molecolari rappresenta una importante categoria di fenomeni cooperativi che avvengono sotto condizioni dettate dall'intrinseco grado di ordine del solido cristallino. Solitamente questi processi, in quanto legati alla trasformazione del reticolo cristallino, sono mediati dai fononi reticolari accoppiati alla eccitazione elettronica del campo elettromagnetico incidente (accoppiamento eccitone-fonone). Determinante è il ruolo giocato dai difetti del cristallo, in quanto essi agiscono come trappole della eccitazione e permettono di innescare prima e propagare poi la formazione del prodotto. Un cristallo perfetto difficilmente avrebbe le condizioni per modificare il suo intorno sotto lo stimolo della radiazione elettromagnetica.

Alla luce di questa situazione noi abbiamo pensato di studiare la reazione fotoindotta del 9DNO<sub>2</sub>A ad AQ con l'ausilio di una tecnica spettroscopica senza precedenti nel campo. Lo studio tramite spettroscopia Raman dei fononi reticolari (*variazioni fisiche*) e dei modi intramolecolari (*variazioni chimiche*) di reagente e prodotto, simultaneamente al manifestarsi della reazione, è infatti un metodo potente, diretto, *in situ* e non distruttivo per studiare una reazione solido-solido che coinvolge spettacolari movimenti micro-meccanici nel cristallo singolo del reagente durante l'irraggiamento. L'ulteriore vantaggio della confocalità amplia ulteriormente il campo di applicazione di questa tecnica, permettendo un'analisi su scala spaziale inferiore al micrometro, con la possibilità di mappare a livello molecolare da confrontare con l'immagine microscopica del campione<sup>[9]</sup>.

Abbiamo inoltre visto che ampie ricostruzioni strutturali avvengono nel corso della reazione. Le conseguenze, a livello microscopico, si riflettono sulla modificazione strutturale della cella elementare; quelle a livello macroscopico mostrano una sorprendente relazione fotone incidente/energia meccanica prodotta. Nell'ottica di quest'ultima, si può pensare al risultato di questa

reazione solido-solido come alla scoperta di un potenziale nuovo attuatore fotoindotto.

Infine lo studio di questa reazione in celle ad alta pressione ha ampliato il corpo di conoscenze della reazione oggetto della tesi. L'approccio di capire il meccanismo di reazione applicando elevate pressioni idrostatiche esterne ha, a nostra conoscenza solo due precedenti, risalenti agli anni ottanta<sup>[8-64]</sup>. La idea alla base di questi esperimenti è che la pressione è il più efficiente metodo di perturbazione delle forze intermolecolari mentre l'intorno chimico rimane sostanzialmente invariato. E', in altre parole, un potente effetto solvente in grado di monitorare direttamente una trasformazione topochemica. La generale aspettativa è che, a causa delle ridotte separazioni intermolecolari, le alte pressioni dovrebbero aumentare la resa di un prodotto la cui geometria è preformata nel reticolo cristallino. Nella realtà dei casi finora studiati emerge l'importanza del meccanismo di innesco/propagazione della reazione attraverso i siti difettivi del cristallo, i siti cioè attivi per la propagazione della formazione del fotoprodotto nell'intero volume del campione. Come nei casi precedentemente studiati<sup>[8-64]</sup>, anche la reazione oggetto della presente tesi mostra sperimentalmente un valore di pressione soglia, oltre il quale la reazione è inibita. Oltre ai fattori di densità e geometria molecolare, citati nel capitolo precedente, le restrizioni nei moti molecolari (*constraints*), determinate dalla compattezza del sistema maggiormente densificato all'aumentare della pressione, giocano alla fine un ruolo chiave nel determinare il destino della reazione. L'iniziale effetto di formazione del fotoprodotto ( $p < 10$  kbar) svanisce quando si raggiunge un valore critico di pressione ( $p > 10$  kbar) oltre il quale nessuna modalità di irradiazione riesce a convertire il reagente. Questa osservazione, frutto delle evidenze sperimentali mostrate nel capitolo 5, conferma l'importanza e la criticità delle deformazioni meccaniche indotte dalla radiazione luminosa. A pressioni maggiori di 10-12 kbar, l'energia meccanica viene "congelata" e non è più disponibile come energia di attivazione della reazione chimica. Il movimento indotto dalla luce, cioè, gioca un ruolo indispensabile nella formazione del fotoprodotto.

Partiti con questa tesi per studiare un esempio esemplare di reazione allo stato solido cristallino, abbiamo presto imboccato la altrettanto affascinante strada dei materiali molecolari meccanicamente sensibili agli stimoli esterni.

## 7 Bibliografia

- [1]D.P. Craig, *J. and Proc. Royal Soc. New South Wales*, **115**, 61 (1982).
- [2]D.P. Craig, S.H. Walmsley, *Excitons in Molecular Crystals*, ed. W.A. Benjamin (1986).
- [3]M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, **1996**, (1964).
- [4]G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, **2014**, (1964).
- [5]M.D. Cohen, G.M. Schmidt, F.I. Sonntag, *J. Chem. Soc.*, **2000**, (1964).
- [6]D.P. Craig, P. Sarti Fantoni, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **742** (1966).
- [7]J.M. Thomas, J.O. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, London **A-324**, 1459 (1971).
- [8]A. Brillante, M. Hanfland, , K. Syassen, *Chem. Phys. Letters*, **119**, 42 (1985).
- [9]A. Brillante, I. Bilotti, R.G. Della Valle, E. Venuti, A. Girlando, *CrystEngComm*, **10**, 937-946 (2008).
- [10]E. Venuti, R.G. Della Valle, L. Farina, A. Brillante, M. Masino, A. Girlando, *Phys. Rev.*, B **70**, 104106/1-104106/8 (2004).
- [11]D.A. Long : “*Raman Spectroscopy*”, McGraw-Hill, (1977).
- [12]Lewis – Edwards: “*Handbook of Raman Spectroscopy*”, 2001 Marcel Dekker Inc.
- [13]B. Holzapfel, “*High-pressure Techniques in Chemistry and Physics A practical Approach*”, Oxford Un. Press, (1997).
- [14]P.T.T Wong and D.D. Klug, *Appl. Spectr.*, **37**, 284, (1983).
- [15]A.J. Pertsin and A.I. Kitaigorodsky “*The Atom Atom Potential Method – Application to Organic Molecular*”, Solid Springer Berlin, (1987).
- [16]Piermarini G.J., Bloch S., Barnett J.P. and Formann R.A., *J. Appl. Phys.*, **46**, 277(1975).
- [17]R.G. Della Valle, P.F. Fracassi, “*Le Scienze*” (Italian Edition of Scientific American) 177 (Maggio1993), 50-57.
- [18]G. Turrel, “*Infrared and Raman Spectra of Crystals*”, Academic Press, Londra, (1972).

- [19]J. Trotter, *Acta Cryst.*, **12**, 232(1959).
- [20]J. Trotter, *Can.J.Chem.*, **351**, 37(1959).
- [21]Farina L., Della Valle R. G., Brillante A., *High Pressure Research*, **18**, 233-238(2000).
- [22]K. Lonsdale, H. J. Milledge and K. El- Sayed, *Acta Cryst.*, **20**, 13(1966).
- [23]A. Prakash, *Acta Cryst.*, **22**, 439(1967).
- [24]A. Brillante, R.G. Della Valle, R. Farina, E. Venuti, *Chem. Phys.*, **191**, 177(1995).
- [25]B.A Weinstein R. Zallen “*Light Scattering in Solid IV*”, eds M. Cardona, G. Guntherodt, Springer Verlag, Heidelberg, (1984).
- [26]C. Carlone, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3220(1981).
- [27]R. G. Della Valle and A. Brillante, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7640(1994).
- [28]G. Galliani and B. Rindone, *Gazzetta Chimica Italiana*, **107(7-8)**, 435-6(1977).
- [29]H.W. Brown and G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **29**, 883(1958).
- [30]O. Chapman, D.C. Heckert, J.W. Reasoner and S.P. Thackaberry, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5550(1966).
- [31]J.S. Splitter, M. Calvin, *J. Org. Chem.*, **30**, 3427(1965).
- [32]B. K. Kendrick, *J. Phys. Chem.*, **107** (35), 6739–6756(2003).
- [33]P. D. Harvey, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, *J. Phys. Chem.*, **90** (19), 4546–4549(1986).
- [34]A. Hèdoux, Y. Capet, F. Affouard, M Descamp, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 8725 (2002).
- [35]V.Vijayakumar, A.B. Garg, B.K. Godwal and S.K. Sikka, *Chem. Phys Lett.* **330**, 275 (2000)
- [36]V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- [37]Meeting of the American Physics Society at Caltech, (1959).
- [38]M. v. Delius and D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3656-3676(2011).
- [39]C. Weder, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8235(2011).

- [40]S. J. Yoon and S.Y. Park, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8338-8346(2011).
- [41]M. Sase, S. Yamaguchi, Y. Sagara, I. Yoshikawa, T. Mutai and K. Araki, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8347-8354(2011).
- [42]Y. Ooyama and Y. Harima, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8372-8380(2011).
- [43]N. Muraki, G. Katagiri, V. Sergo, G. Pezzotti and T. Nishida, *J. Mater. Science*, **32**, 5419-5423(1997).
- [44]K. Otsuka and C.M. Wayman, “*Shape Memory Materials*”, Cambridge University Press, (1998).
- [45]T. Ikeda, J. Mamiya, Y. Yu, *Angew. Chem Int. Ed.*, **46**, 506-528(2007).
- [46]T. J. White, N. V. Tabiryan, S. V. Serak, U. A. Hrozhyk, V. P. Tondiglia, H. Koerner, R. A. Vaia and T. J. Bunning, *Soft Matter*, **4**, 1796-1798(2008).
- [47]Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature*, **425**, 145(2003).
- [48]C. L. Van Oosten, C. W. M. Bastiaansen and D. J. Broer, *Nat. Mater.*, **8**, 677-682(2009).
- [49]T. H. Stievater, X. Li, D. G. Steel, D. Gammon, D. S. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, and L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 015501/1-015501/4(2001).
- [50]M. C. Lopez, H. Finkelmann, P. P. Muhoray and M. Shelley, *Nat. Mater.*, **3**, 307-310(2004).
- [51]E.V. Boldyreva, K.M. Salikhov, Dokl. Akad. Nauk Ussr, **277**, 893-896(1984).
- [52]C. W. Lange, M. Foldeaki, V. I. Nevodchikov, K. Cherkasov, G. A. Abakumov, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc*, **114**, 4220-4222(1992).
- [53]H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc*, **131**, 6890-6891(2009).
- [54]P. Naumov, J. Kowalik, K. M. Solntsev, A. Baldrige, J. S. Moon, C. Kranz, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5845-5857(2010).
- [55]D. J. Flannigan, P. C. Samartzis, A. Yurtsever, A. H. Zewail, *Nano Lett.*, **9**, 875-881(2009).

- [56]R. O. Al-Kaysi, A. M. Muller, R. J. Frisbee, and C. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.*, **126**, 011101/1-011101/3(2007).
- [57]K. Uchida, S. Sukata, Y. Matsuzawa, M. Akazawa, J. J. D. de Jong, N. Katsonis, Y. Kojima, S. Nakamura, J. Areephong, A. Meetsma and B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, 326-328(2008).
- [58]S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa and M. Irie, *Nature*, **446**, 778-781(2007).
- [59]M. Irie, S. Kobatake and M. Horichi, *Science* , **291**, 1769(2001).
- [60]M. Morimoto, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14172-14178 (2010).
- [61]L. Zhu, R.O. Al-Kaisy and C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* (2011) in corso di stampa.
- [62]C. N. R. Rao, F. R. S. and J. Gopalakrishnan, “*New Directions in Solid State Chemistry II ed*”, Cambridge University, (1997).
- [63]L. D. Landau and E. Lifschits, *Statistical Physics*, Pergamon, Oxford, (1958).
- [64]A. Brillante, M. Cau, R.G. Della Valle, E. Venuti, *Chem. Phys. Lett.*, **218**, 568-573 (1994).