

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRENTO
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali



Dottorato di ricerca in Fisica
XXI ciclo

Tesi di Dottorato

**Diagnostica di processi molecolari in scariche a
pressione atmosferica**

Relatore: Prof. Paolo Tosi
Correlatore: Dr. Giorgio Dilecce

Dottoranda: Giorgina Scarduelli

Indice

Prefazione	1
1 Scariche silenziose o scariche a barriera dielettrica (DBD)	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Configurazioni base delle scariche silenziose	4
1.3 Meccanismo generale di formazione di un canale di scarica in un dispositivo DBD	6
1.3.1 Effetti collettivi	8
1.4 Parametri caratteristici di una scarica silenziosa	9
1.5 Modello “omogeneo” di una scarica a barriera dielettrica	10
1.6 Applicazione delle scariche silenziose	14
2 Introduzione al lavoro svolto	17
2.1 Miscela di benzene	17
2.2 Miscela di metano	19
3 Apparato sperimentale	23
3.1 Scarica DBD coassiale	23
3.1.1 Caratterizzazione dei parametri elettrici della scarica	25
3.1.2 Caratterizzazione della corrente di scarica	27
3.2 Scarica DBD a piattini piani paralleli	28
3.2.1 Condizioni sperimentali	29
3.2.2 Caratterizzazione della corrente di scarica	30
4 Tecniche diagnostiche	33
4.1 Tecniche di spettrometria di massa	33
4.1.1 Spettrometria di massa con ionizzazione ad impatto elettronico (EI-MS)	35
4.1.2 Spettrometria di massa mediante desorbimento <i>laser</i> e ionizzazione assistita dalla matrice accoppiata ad analizzatori a tempo di volo (MALDI-TOF MS)	35

4.1.3	Spettrometria di massa con sorgente APCI	36
4.1.4	Gascromatografia (GC-MS)	36
4.2	Risonanza magnetica nucleare (NMR)	40
4.2.1	Esperimento base	42
4.2.2	Spettroscopia ^1H -NMR	43
4.2.3	Accoppiamento di spin	43
4.2.4	Spettroscopia 2D-NMR	44
4.2.5	Miscela di benzene	47
4.2.6	Miscela di metano	47
4.3	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR)	47
4.4	Spettroscopia di emissione ottica (OES)	49
4.4.1	Introduzione sulle emissioni studiate	50
4.4.2	Apparati sperimentali	54
4.5	Fluorescenza indotta da <i>laser</i> (LIF)	55
4.5.1	Cenni teorici sulla tecnica LIF	55
4.5.2	Esperimenti LIF sullo stato fondamentale del CN e OODR- LIF sul metastabile dell'azoto	59
4.5.3	Apparato sperimentale per le misure LIF	60
4.5.4	Classificazione delle misure LIF effettuate	61
4.6	<i>Software</i> per la simulazione degli spettri di emissione ottica e di fluorescenza	62
5	Materiale	65
6	Miscela di benzene trattate nella scarica coassiale: risultati spe- rimentali e discussione	67
6.1	Analisi del deposito solido	68
6.1.1	Analisi GC-MS	68
6.1.2	Analisi FT-IR	69
6.1.3	Analisi NMR	73
6.1.4	Meccanismi di formazione del bifenile ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$)	75
6.2	Analisi della fase plasma della scarica e dei prodotti gassosi	78
6.2.1	Analisi GC-MS	78
6.2.2	Analisi OES	79
6.2.3	Analisi APCI-MS	80
6.3	Conclusioni	82
7	Miscela di metano trattate nella scarica coassiale: risultati spe- rimentali e discussione	83
7.1	Analisi del deposito liquido	84

7.1.1	Analisi EI-MS	84
7.1.2	Analisi GC-MS	86
7.1.3	Analisi MALDI-TOF MS	88
7.1.4	Analisi FT-IR	90
7.1.5	Analisi NMR	92
7.1.6	Reattività del deposito liquido	95
7.2	Analisi della fase plasma della scarica e dei prodotti gassosi	95
7.2.1	Analisi GC-MS	95
7.2.2	Analisi OES	96
7.3	Conclusioni	101
8	Miscela di metano trattate nella scarica a piatti piani paralleli: risultati sperimentali e discussione	103
8.1	Analisi OES	103
8.1.1	Misure di emissione risolte nel tempo	105
8.2	Misure LIF sullo stato $CN(X^2\Sigma^+)$	108
8.2.1	Spettri di eccitazione LIF	108
8.2.2	Spettri di fluorescenza	110
8.2.3	Evoluzione temporale di $CN(X)$, $N_2(A)$ e $CN(B)$	112
8.2.4	Misure con T_{off} lungo	114
8.3	Discussione finale	115
	Ringraziamenti	125
	Bibliografia	127
	Pubblicazioni	137

Prefazione

Negli ultimi anni le scariche a barriera dielettrica (o scariche silenziose) hanno ricevuto una sempre maggiore attenzione da parte della comunità scientifica grazie alla loro versatilità di utilizzo; esse consentono, infatti, di coniugare le condizioni di un plasma di non-equilibrio al vantaggio di operare sia a bassa pressione, sia a pressione atmosferica, condizione quest'ultima preferibile poiché consente di evitare l'impiego di costosi sistemi da vuoto. L'uso di tali dispositivi ha ampie ricadute tecnologiche in numerosi settori produttivi e nella vita comune (dalla microelettronica, all'optoelettronica, all'ambiente, ai beni culturali, all'aerospazio, all'agroalimentare ed al settore medicale, fino ad arrivare ai televisori al plasma).

Argomento di questo lavoro di tesi è il primo studio multi-diagnostico condotto presso il Laboratorio di Fisica Atomica e Molecolare del Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Trento, relativo alla caratterizzazione di prodotti di scariche silenziose. In particolare, in questa tesi verrà presentato uno studio condotto mediante un approccio interdisciplinare dei composti sintetizzati in due dispositivi a barriera dielettrica e della loro fase plasma. Entrambe le scariche sono state da noi progettate in modo tale da consentire l'implementazione di tecniche diagnostiche diverse, quali la spettrometria di massa, la risonanza magnetica nucleare, la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier, la spettroscopia di emissione ottica e la fluorescenza indotta da *laser* a uno e a due fotoni, che hanno permesso di ottenere informazioni complementari sui prodotti di scariche di opportune miscele di benzene/azoto e di metano/azoto. Pertanto, oltre all'interesse intrinseco dei sistemi presi in esame, l'attività svolta ha offerto l'opportunità di approfondire la conoscenza teorica e pratica di tecniche diagnostiche già utilizzate durante la tesi di laurea, quali la spettrometria di massa e la risonanza magnetica nucleare, e di acquisire competenze relativamente a nuove metodologie sperimentali, come la gascromatografia e la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier. Inoltre, la collaborazione nata con il Dr. G. Dilecce ha portato all'implementazione di un apparato per analisi di spettroscopia di emissione ottica sulla fase plasma delle miscele prese in considerazione. Tale collaborazione ha poi condotto alla progettazione di un secondo dispositivo a barriera dielettrica per la realizzazione di

indagini di spettroscopia di emissione ottica e di fluorescenza indotta da *laser*. Per effettuare tali misure si è trascorso un periodo di studio, al termine del secondo anno della scuola di dottorato, presso la sede di Bari dell' Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi (IMIP) del CNR, nel Laboratorio Trasferimenti di Energia in Fase Plasma diretto dal Dr. S. De Benedictis, durante il quale è stato possibile acquisire alcune conoscenze su tali metodologie diagnostiche.

Nel capitolo 1 viene riportata un'ampia e dettagliata introduzione sulle scariche a barriera dielettrica, con riferimento alle geometrie dei vari dispositivi, al regime di scarica, alla formazione delle microscariche e alle applicazioni di tali reattori.

Nel capitolo 2 vengono introdotti i motivi che hanno portato alla scelta di effettuare scariche di miscele di benzene e di metano.

Nel capitolo 3 vengono descritte le due configurazioni di scarica usate per realizzare i plasmi delle miscele scelte. In particolare, viene riportata la caratterizzazione della corrente di scarica e i parametri caratteristici dei dispositivi impiegati.

Nel capitolo 4 vengono illustrati gli apparati diagnostici utilizzati per lo studio dei prodotti delle scariche, ciascuno corredato di una breve introduzione alla tecnica impiegata.

Nel capitolo 5 viene fornito un semplice elenco del materiale usato.

Nei successivi due capitoli (capitolo 6 e 7) vengono illustrati i dati ottenuti trattando nella scarica coassiale rispettivamente le miscele di benzene e quelle di metano, discutendo in ciascun capitolo le informazioni dedotte con le diverse tecniche sperimentali.

Nel capitolo 8 vengono riportate e discusse le risultanze sperimentali relative alle indagini di spettroscopia di emissione ottica e di fluorescenza indotta da *laser* condotte sulle scariche di miscele di metano trattate nel dispositivo a piatti piani e paralleli.

Capitolo 1

Scariche silenti o scariche a barriera dielettrica (DBD)

1.1 Introduzione

Le scariche silenti, dette anche scariche a barriera dielettrica (DBD, dall'inglese *Dielectric Barrier Discharge*), costituiscono una configurazione molto diffusa per la realizzazione di plasmi di non-equilibrio, in quanto consentono di operare in un ampio intervallo di condizioni sperimentali (per esempio sia a bassa pressione, che a pressione atmosferica).^[1, 2, 3] Prima di descrivere questo tipo di scariche, vediamo quali sono le caratteristiche generali di un plasma di non-equilibrio.

Un plasma di non-equilibrio (detto anche plasma non termico) è caratterizzato dal disequilibrio tra la temperatura degli elettroni liberi e quella delle particelle pesanti (ioni e neutri). La generazione di una scarica in un gas chimicamente inerte produce elettroni liberi in grado di attivare molecole del gas creando specie radicaliche, a loro volta responsabili di una elevata reattività chimica a bassa temperatura. In un plasma non termico si registrano bassi gradi di ionizzazione ($10^{-3} \div 10^{-6}$), alte temperature elettroniche ($5000 \div 50000$ K) e basse temperature traslazionali delle specie pesanti ($300 \div 1000$ K). Tali caratteristiche consentono di impiegare questo tipo di plasmi in innumerevoli settori tecnologici, quali, per esempio, la microelettronica, l'optoelettronica, l'ambiente, i beni culturali, l'aerospazio, il settore agroalimentare e quello medicale.^[4, 5, 6, 7] Benché lo studio dei plasmi abbia una lunga tradizione storica, che ha inizio nel 1928, anno in cui Langmuir usò il termine plasma per indicare la regione quasi-neutra in un tubo di scarica, la fisica che sta alla base di alcuni tipi di scariche non è ancora ben compresa.

In molte delle applicazioni dei plasmi di non-equilibrio (in primo luogo nel trattamento superficiale dei materiali) si riscontra negli ultimi anni la tendenza a

passare da un regime operativo a bassa pressione (ovvero in condizioni di vuoto più o meno spinto), ad un regime a pressione atmosferica. Questo perché l'incidenza maggiore sui costi operativi dei dispositivi al plasma è da imputarsi ai sistemi da vuoto, che talvolta risultano essere anche un limite nei processi di tipo industriale. Inoltre, operare a pressione atmosferica consente di avere una maggiore densità di specie all'interno della scarica. Tuttavia, a tali pressioni si registrano anche alcuni svantaggi operativi; lavorare a pressione atmosferica, infatti, solitamente comporta maggiori difficoltà nel controllo dei parametri di scarica, e quindi nella stabilità del plasma, in quanto pressioni più alte implicano, per esempio, più alte tensioni di innesco della scarica (cioè più alte tensioni di *breakdown*).

Le scariche a barriera dielettrica, insieme alle scariche a corona, di cui non parleremo, consentono di combinare il vantaggio di operare a pressione atmosferica, ai benefici derivanti dalle caratteristiche fisiche, appena descritte, di un plasma di non-equilibrio. Tuttavia, rispetto alle scariche coronali, le DBD hanno il vantaggio di avere una maggiore semplicità di alimentazione. Le prime, infatti, necessitano di generatori impulsati, per ovviare alla formazione dell'arco, dal momento che impiegano elettrodi nudi.

1.2 Configurazioni base delle scariche silenti

Esistono varie geometrie per la realizzazione di reattori DBD; a seconda della geometria implementata, si possono realizzare i seguenti tipi di scarica:^[8, 9]

scariche di volume (VD): sono le scariche più comuni; la loro geometria più semplice consiste di un condensatore ad elettrodi paralleli, tra i quali viene interposto almeno uno strato dielettrico, detto barriera (Figura 1.1a). La distanza tra le due barriere dielettriche (o tra il singolo strato dielettrico e l'elettrodo) varia tra 0,1 mm e qualche cm, a seconda del tipo di applicazione di tale scarica.

scariche superficiali (SD): la loro geometria più semplice è data da uno strato dielettrico sulla cui superficie superiore è appoggiato un elettrodo lungo e sottile, mentre quella inferiore è totalmente ricoperta da un film metallico (Figura 1.1b).

scariche coplanari (CD): sono caratterizzate da varie coppie di elettrodi, totalmente immerse in un mezzo dielettrico, ma in prossimità della superficie (Figura 1.1c). La distanza tra un elettrodo e l'altro può essere inferiore ai 100 μm .

A seconda del tipo di applicazione, si possono avere svariate combinazioni di queste strutture base (vedi Figura 1.2); per esempio, le geometrie planari e cilin-

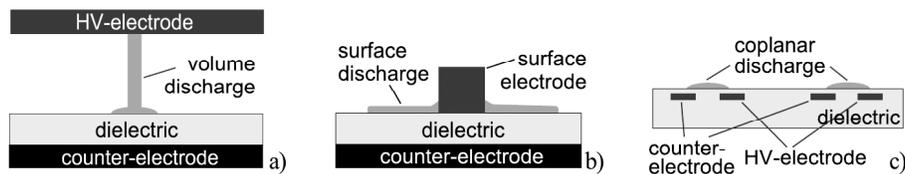


Figura 1.1: Sezioni trasversali delle geometrie base di un dispositivo DBD per la realizzazione di: (a) scariche di volume (VD), (b) scariche di superficie (SD) e (c) scariche coplanari (CD).^[9]

driche vengono ampiamente utilizzate per il trattamento superficiale dei materiali e come sorgenti di luce emittente, mentre configurazioni più o meno complesse di scariche superficiali vengono impiegate negli schermi dei televisori al plasma. In tali dispositivi la scarica superficiale ha la funzione di una sorgente pulsata UV per l'illuminazione dei fosfori corrispondenti ad ogni *pixel* dello schermo a colori (rosso, giallo, blu).

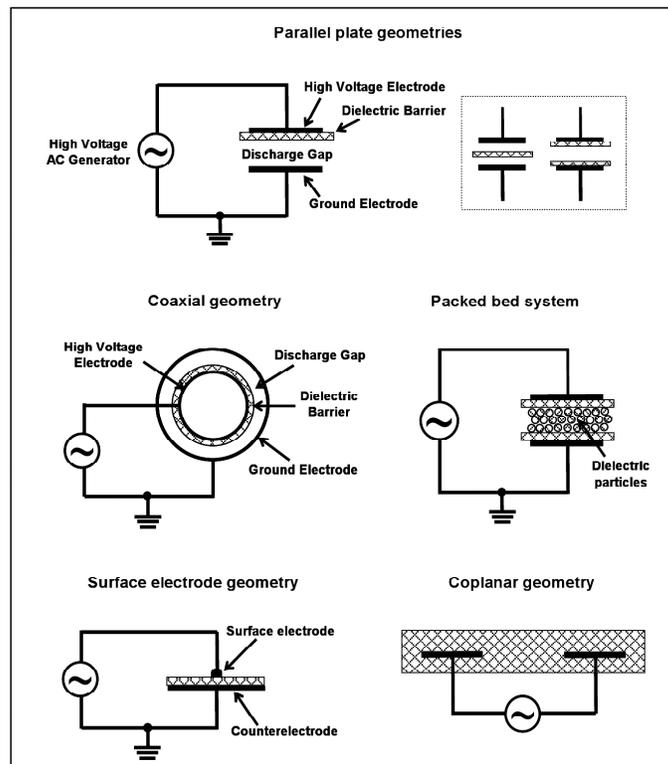


Figura 1.2: Tipiche configurazioni degli elettrodi per la realizzazione di scariche silenziose.^[10]

La presenza del mezzo dielettrico (solitamente vetro, quarzo, materiali ceramici, teflon e similari) costituisce la chiave per il corretto funzionamento della scarica. Esso agisce da limitatore di corrente non dissipativo: l'accumulo di carica sulla

superficie del dielettrico porta a ridurre il campo elettrico applicato al gas, fino a quando questo si annulla, bloccando il passaggio della corrente dopo pochi ns. La durata dell'impulso di corrente dipende dalla pressione di esercizio, dalle caratteristiche del materiale dielettrico e dalle proprietà del gas trattato.^[11] Perché la scarica non si estingua, quindi, è necessario che gli elettrodi vengano alimentati con una tensione alternata AC o con una tensione DC impulsata (poco usata). Pertanto, applicando una tensione sinusoidale di ampiezza opportuna, si verifica quanto segue: nei punti di massimo e di minimo del segnale della tensione, la corrente di spostamento è nulla, poiché $\frac{dU}{dt} = 0$; ne segue che l'attività di scarica nel gas si interrompe, per poi riprendere nella semionda successiva, nell'istante in cui viene nuovamente superato il limite di *breakdown* elettrico (Figura 1.3).

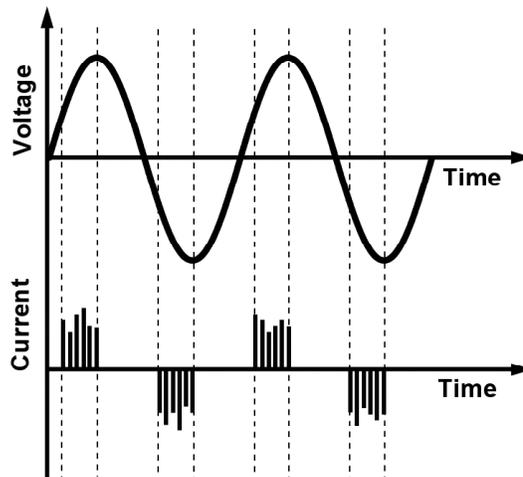


Figura 1.3: Andamento schematico della tensione di alimentazione di un dispositivo DBD e della corrente di scarica.^[7]

1.3 Meccanismo generale di formazione di un canale di scarica in un dispositivo DBD

In Figura 1.4 viene riportato lo schema del dispositivo DBD più semplice, corredato del relativo circuito elettrico equivalente, utilizzato per caratterizzare il comportamento della scarica.

Il reattore DBD si comporta come una serie di due capacitori: il primo, di capacità C_g , rappresenta il *gap* gassoso in cui avviene la scarica, il secondo, di capacità C_d , rappresenta, invece, la barriera dielettrica. La capacità totale è quindi data dalla relazione:

$$C = \frac{C_d C_g}{C_g + C_d} = \frac{C_g}{1 + \frac{C_g}{C_d}} \quad (1.1)$$

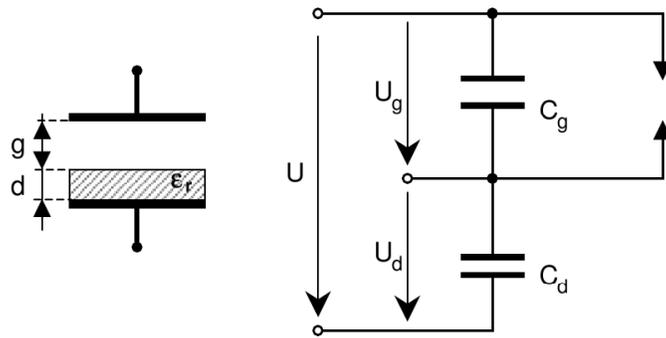


Figura 1.4: Schema di un dispositivo DBD provvisto di un'unica barriera dielettrica (a sinistra) e suo circuito elettrico equivalente (a destra).^[3]

Sperimentalmente si trova che la scarica ottenuta alimentando gli elettrodi di un dispositivo DBD con una tensione opportuna, è costituita da una moltitudine di microscariche spazialmente separate e di breve durata (tipicamente dell'ordine dei ns).^[1, 7, 12, 13] Tali microscariche si innescano localmente laddove il campo elettrico nel *gap* gassoso supera il limite di *breakdown* (che per l'aria è di 30 kV/cm). Le dimensioni e il numero di tali microscariche variano a seconda delle condizioni operative e della geometria del reattore: per esempio, a pressioni dell'ordine di 1 bar o superiori, esse hanno diametri dell'ordine di qualche centinaio di μm e risultano spazialmente distinguibili, mentre man mano che la pressione diminuisce, il loro diametro aumenta, così come aumenta anche il loro numero, cosicché la scarica, nel suo insieme, appare sempre più uniforme.^[1]

La fisica che sta alla base della formazione delle scariche silenziose è complessa e sofisticata; all'origine di tale fenomeno si ha la transizione da regime a valanga a quello di *streamer*, subito seguita dalla formazione dello *streamer* vero e proprio. In Figura 1.5 viene schematicamente mostrato il meccanismo di formazione di un singolo canale di scarica. Esso può essere descritto nel seguente modo: nella fase iniziale si verifica la moltiplicazione del numero di portatori di carica (elettroni), emessi inizialmente dal catodo, per ionizzazione degli atomi neutri del gas. Ne segue un fenomeno di ionizzazione a valanga, che inizialmente non implica la generazione di valori significativi della densità netta di carica spaziale e del campo elettrostatico relativo (fase di Townsend). Tuttavia, gli ioni formati per collisione degli atomi neutri del gas con elettroni sufficientemente energetici, presentano una minore mobilità degli elettroni stessi, che quindi tenderanno a separarsi spazialmente da essi, andando a creare un campo di carica spaziale. Tale campo può essere abbastanza intenso da generare nuova ionizzazione in prossimità della valanga. Ne segue la formazione di un'onda di ionizzazione (*streamer*), il cui fronte viaggia molto più velocemente di quello della valanga elettronica iniziale. Gli *streamers*, infatti, si propagano con una velocità pari a circa 10^8 cm/s, che è

un'ordine di grandezza superiore alla velocità della valanga elettronica. Inoltre, essendo attivati da effetti di carica spaziale, possono propagarsi sia dal catodo verso l'anodo (nel qual caso il fronte è carico negativamente), sia in senso inverso (nel qual caso il fronte è carico positivamente).^[14, 15]

La presenza del mezzo dielettrico consente di limitare la quantità di carica trasportata da un singolo canale di scarica e permette di distribuire le microscariche su tutta la superficie dell'elettrodo.

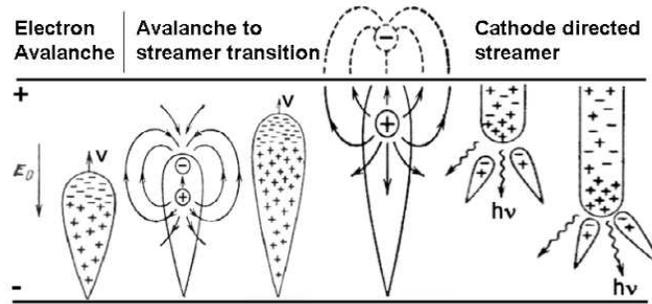


Figura 1.5: Evoluzione di una microscarica all'interno di un dispositivo DBD. Lo schema mostra la formazione di una valanga elettronica vicino al catodo, seguita dalla sua evoluzione in uno *streamer* diretto verso l'anodo. Successivamente si ha la formazione di uno *streamer* diretto verso il catodo.^[14]

1.3.1 Effetti collettivi

Nel precedente paragrafo si è supposto che le scariche silenti siano costituite da numerose microscariche spazialmente separate. Tuttavia, tale ipotesi non è sempre verificata. Se il numero di microscariche è elevato, infatti, si avrà competizione tra le microscariche per depositare la propria carica sulla superficie del dielettrico disponibile; inoltre esse saranno influenzate dalle cariche depositate dalle scariche precedenti (effetti di memoria). Se la tensione esterna cresce, ogni microscarica tenderà ad innescarsi in posizioni diverse dalle precedenti, in quanto in tali regioni la carica depositata dalle scariche precedenti ha abbassato il campo elettrico. Questo effetto tende a rendere uniforme la deposizione di carica sulla superficie ed è favorito da alti voltaggi, i quali portano alla generazione successiva di molte scariche alla stessa polarità. Tuttavia, all'inversione del voltaggio, le aree dove si trovano cariche residue diventano siti preferenziali per le scariche successive a polarità invertita, in quanto in queste regioni il campo raggiunge prima il valore di *breakdown*. Quest'ultimo regime, che tende a riprodurre le scariche alle stesse posizioni in ogni semiciclo, è favorito da bassi voltaggi ed alte frequenza, in modo che la distribuzione delle cariche sul dielettrico si mantenga disomo-

genea all'inversione del voltaggio; frequenze relativamente basse favoriscono una distribuzione anticorrelata delle scariche.^[16]

L'interazione fra le microscariche porta alla formazione di strutture regolari (*patterns*), che rappresentano un esempio particolare di autorganizzazione in sistemi lontani dall'equilibrio. Inoltre, ad alte frequenze possono comparire effetti di memoria di volume: questi ultimi sono dovuti alla permanenza di specie ionizzate nel *gap* gassoso. Questo effetto può contribuire alla formazione delle cosiddette scariche diffuse, ovvero più omogenee e meno filamentari, ed ha notevole interesse applicativo in quanto corrisponde ad un aumento del volume utile nella creazione di specie attive. Una condizione necessaria per la generazione di una scarica diffusa è la sovrapposizione delle valanghe elettroniche create nella fase di *break-down*. Questo requisito pone dei vincoli sulla densità di preionizzazione, ovvero sulla densità di elettroni creati dal *breakdown* prima dell'inizio della formazione degli *streamers*.

Pertanto, a seconda di come esse evolvono, è possibile suddividere le scariche silenziose in:

- scariche filamentari (FDBD, *Filamentary Dielectric Barrier Discharges*);
- scariche diffuse (GDBD, *Glow Dielectric Barrier Discharges*).

Il regime filamentare (dominante quando si lavora a pressione atmosferica) è stato ampiamente studiato e descritto, mentre le scariche diffuse non sono ancora state completamente spiegate.

1.4 Parametri caratteristici di una scarica silente

A pressione atmosferica i parametri tipici delle microscariche sono:^[7]

- densità elettronica $n_e = 10^{14} \div 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, da cui si ricava che il grado di ionizzazione è dell'ordine di 10^{-4} poiché la densità di molecole n_n è dell'ordine di 10^{19} cm^{-3} ;
- densità di corrente $J = 10^2 \div 10^3 \text{ A/cm}^2$;
- durata $\tau = 10 \div 100 \text{ ns}$;
- raggio $r_s \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$;
- carica $Q \sim 1 \text{ pC}$;
- energia dissipata $E_{diss} \sim 1 \text{ }\mu\text{J}$.

Il valore del cosiddetto campo elettrico ridotto $\frac{E}{n}$ (che è il rapporto tra il campo elettrico E applicato al *gap* gassoso e la densità n del gas -neutro- di scarica), per cui si ha *breakdown* elettrico, nei gas è dell'ordine di $1 \div 500$ Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$), il che porta a pressione atmosferica ad usare campi dell'ordine di $0,1 \div 100 \text{ kV/cm}$.^[16] Pertanto, affinché il campo elettrico applicato al *gap* gassoso venga portato oltre il limite di *breakdown*, è necessario applicare, quando si lavora a pressione atmosferica, una tensione compresa tra poche centinaia di V e qualche kV, solitamente ad una frequenza variabile tra 50 Hz e 500 kHz.^[2, 17] Inoltre, l'energia media degli elettroni in questo tipo di scariche è tipicamente compresa tra 1 e 10 eV. Con tali valori di energia degli elettroni si può causare facilmente l'eccitazione di specie sia atomiche che molecolari, e la rottura di legami chimici.^[7]

1.5 Modello “omogeneo” di una scarica a barriera dielettrica

Gli *streamers* sono stati ampiamente studiati sin dai primi utilizzi delle scariche silenti per la disinfezione e la produzione di ozono (Germania, 1857); tuttavia, tale studio puntava a stabilire relazioni fenomenologiche, a prescindere dalla dinamica delle microscariche. Questo perché fino ad epoche recenti non si disponeva di diagnostiche in grado di risolvere spazialmente e temporalmente la dinamica delle microscariche. Pertanto, benché la scarica nel suo insieme sia disomogenea, in quanto costituita da numerose microscariche più o meno separate, si fornisce un modello cosiddetto omogeneo per la caratterizzazione della scarica stessa. In base a tale modello, le scariche vengono descritte mediante quantità medie e/o integrate sul tempo, quali la carica totale trasferita o l'energia dissipata sull'intero volume; tuttavia, benché il modello utilizzi grandezze medie, esso è in grado di fornire indicazioni qualitative o semiquantitative (ordini di grandezza e leggi di scala) sulle caratteristiche globali della scarica stessa. Pertanto, per scopi pratici, tale modello risulta valido ed utile.

Si consideri un condensatore piano, con armature di area S , completamente riempito da due lastre dielettriche di spessore d_1 e d_2 e costanti dielettriche relative ϵ_{r1} e ϵ_{r2} , come mostrato in Figura 1.6.

In generale, è noto che in presenza di un dielettrico perfetto ed isotropo lo spostamento elettrico \vec{D} , definito come $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, essendo \vec{P} il vettore polarizzazione, si riduce a:

$$\vec{D} = \epsilon_0 (\chi + 1) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_{mezzo} \vec{E} \quad (1.2)$$

e le equazioni fondamentali dell'elettrostatica possono essere scritte nella seguente

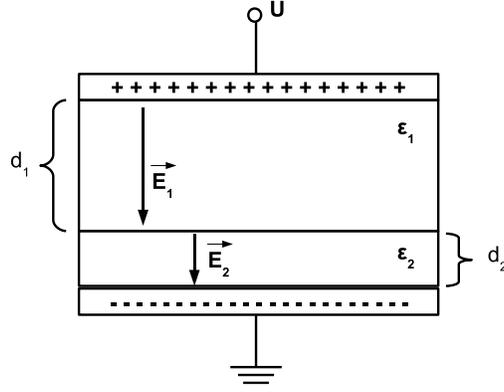


Figura 1.6: Schema di un condensatore piano contenente due mezzi dielettrici.

forma:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0, \quad (1.4)$$

dove ρ è la densità di volume delle cariche libere localizzate.

Sulle superfici di separazione (interfacce) fra un mezzo dielettrico e l'altro, la costante dielettrica ϵ_r subisce una discontinuità. Applicando il teorema di Gauss al vettore \vec{D} si trova che, attraversando l'interfaccia, la componente di \vec{D} normale alla superficie non subisce alcuna discontinuità, mentre la componente normale di \vec{E} è discontinua. Poiché in un condensatore piano il campo \vec{E} , e quindi anche il vettore \vec{D} , sono ortogonali alle armature e alle interfacce, si ha che, in assenza di cariche localizzate, $\vec{D}_1 = \vec{D}_2 = \vec{D}$, ossia:

$$\epsilon_1 \vec{E}_1 = \epsilon_2 \vec{E}_2, \quad (1.5)$$

dove:

$$E_1 = \frac{Q}{\epsilon_1 S} \quad (1.6)$$

$$E_2 = \frac{Q}{\epsilon_2 S}, \quad (1.7)$$

essendo Q la carica presente sulle armature del condensatore. In ogni istante t , si avrà che la tensione U ai capi delle armature è data da:

$$U = \int_0^d \vec{E} \cdot d\vec{l} = E_1 d_1 + E_2 d_2 = \frac{Q}{S} \left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right) \quad (1.8)$$

12 Capitolo 1. Scariche silenti o scariche a barriera dielettrica (DBD)

e poiché Q può essere scritta nella forma:

$$Q = C U = \frac{S \epsilon_1 \epsilon_2 U}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1}, \quad (1.9)$$

si ottiene che:

$$E_1 = \frac{\epsilon_2 U}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1}. \quad (1.10)$$

Si consideri ora la configurazione base di una scarica DBD di volume (Figura 1.7). Siano d_g lo spessore del *gap* gassoso, d_d quello del dielettrico e E_g e E_d i campi elettrici rispettivamente all'interno del *gap* gassoso e del dielettrico. Si supponga, per semplicità, che il gas abbia suscettività dielettrica trascurabile ($\chi = 0$, $\epsilon_g = \epsilon_0$) e che la barriera sia costituita di un materiale avente permittività dielettrica $\epsilon_d = \epsilon_r \epsilon_0$ con $\epsilon_r > 1$. In assenza di scarica si può scrivere:

$$\epsilon_0 \vec{E}_g = \epsilon_d \vec{E}_d, \quad (1.11)$$

Si consideri ora un singolo canale di scarica fra gli elettrodi; sia esso omogeneo e di forma cilindrica, con raggio r_s e sezione $S_c = \pi r_s^2$ (Figura 1.7). In caso di scarica, la carica viene depositata su un'area $S_d = \pi r_0^2$ del dielettrico, con $r_0 > r_s$. Assumendo $r_0 \gg d_g$, si possono trascurare gli effetti di bordo. Inoltre, il campo elettrico nella regione $r < r_0$ può essere considerato uniforme e ortogonale alle armature del capacitore.

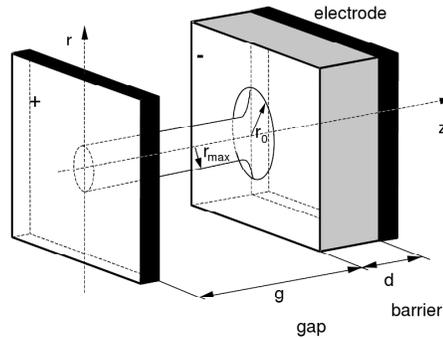


Figura 1.7: Rappresentazione 3D^[3] del canale di scarica.

In caso di scarica, la densità di carica libera localizzata è:

$$\sigma = \epsilon_d E_d - \epsilon_0 E_g. \quad (1.12)$$

Secondo un modello elementare di scarica, all'istante iniziale t_0 , all'interno del *gap* gassoso si verifica una scarica di ionizzazione che rende istantaneamente conduttore il gas. In realtà, invece, trascorre un certo intervallo di tempo prima che il campo elettrico nel gas superi la soglia di *breakdown* e venga innescata la

scarica. Tuttavia, se il tempo di scarica è molto minore del tempo caratteristico di variazione del campo (ovvero, nel caso di tensione alternata, del semiperiodo dell'onda), si può considerare costante il campo esterno applicato. Quindi, poiché il campo elettrico nel gas è dato da:

$$E_g = \frac{\epsilon_d U}{\epsilon_d d_g + \epsilon_0 d_d}, \quad (1.13)$$

si ottiene la seguente espressione per la tensione minima affinché si abbia l'innesco della scarica:

$$U_{min} = E_b \left(d_g + \frac{d_d}{\epsilon_r} \right), \quad (1.14)$$

essendo E_b la soglia di *breakdown*. Inoltre, se $d_g \gg \frac{d_d}{\epsilon_r}$, vale la seguente approssimazione:

$$U_{min} \simeq E_b d_g. \quad (1.15)$$

Si supponga che il gas ionizzato sia descrivibile per $t > 0$ come un conduttore ohmico di resistività media ρ . In generale ρ varia in funzione del tempo t a causa dei processi di ionizzazione che modificano sia il numero dei portatori di carica, sia la natura delle collisioni. Poiché $\rho = \frac{E}{J}$, dove J è la densità di corrente, dall'equazione di continuità si deduce che:

$$S_d \frac{d\sigma}{dt} = S_c J = S_c \frac{E_g}{\rho(t)}, \quad (1.16)$$

da cui si ricava che:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{S_c}{S_d} \frac{E_g}{\rho(t)} = \frac{E_g}{\frac{S_d}{S_c} \rho(t)}. \quad (1.17)$$

Usando la relazione 1.13, la precedente diventa:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\epsilon_d U}{\frac{S_d}{S_c} \rho(t) (\epsilon_0 d_d + \epsilon_d d_g)} = \frac{\epsilon_d (E_g d_g + E_d d_d)}{\frac{S_d}{S_c} \rho(t) (\epsilon_0 d_d + \epsilon_d d_g)}, \quad (1.18)$$

essendo $U = E_g d_g + E_d d_d$. Dalla relazione 1.12, si ricava E_d in funzione di σ , che sostituito nella 1.18, consente di scrivere la seguente espressione per $\frac{d\sigma}{dt}$:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\epsilon_d \left(E_g d_g + \frac{\sigma + \epsilon_0 E_g}{\epsilon_d} d_d \right) d_d}{\frac{S_d}{S_c} \rho(t) (\epsilon_0 d_d + \epsilon_d d_g)}, \quad (1.19)$$

ossia:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d_d}{\rho(t) (\epsilon_0 d_d + \epsilon_d d_g) \left(\frac{S_d}{S_c} \right)} \left(\sigma + \frac{\epsilon_d U_{min}}{d_d} \right). \quad (1.20)$$

Ponendo:

$$\tilde{\epsilon} \equiv \left(\epsilon_0 + \epsilon_d \frac{d_g}{d_d} \right) \left(\frac{S_d}{S_c} \right) \quad (1.21)$$

e

$$\sigma(t = +\infty) = \sigma_\infty = \epsilon_d \frac{U_{min}}{d_d}, \quad (1.22)$$

la 1.20 diventa:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{1}{\rho(t)\tilde{\epsilon}} (\sigma + \sigma_\infty), \quad (1.23)$$

la cui soluzione formale è data da:

$$\sigma(t) = \left(\exp \left(\int_0^t \frac{dt'}{\rho(t')\tilde{\epsilon}} \right) \right) \left(\sigma_0 + \int_0^t \frac{\sigma_\infty}{\rho(t')\tilde{\epsilon}} \exp \left(\int_0^{t'} -\frac{dt''}{\rho(t'')\tilde{\epsilon}} \right) dt' \right) \quad (1.24)$$

in cui viene imposta la condizione iniziale $\sigma(t = 0) = \sigma_0 = 0$.

Conoscendo la densità di carica superficiale, è possibile determinare la quantità di carica totale Q che viene trasferita durante la scarica sulla superficie del dielettrico:

$$Q = \sigma_\infty S_{dep} = \epsilon_d \frac{U_{min}}{d_d} S_{dep}, \quad (1.25)$$

avendo indicato con S_{dep} l'area del dielettrico su cui viene depositata la carica. Quest'ultima relazione non dipende dalla resistività ρ . Usando la 1.15, si trova che la 1.25 può essere riscritta nella forma:

$$Q \simeq \epsilon_d E_b \left(\frac{d_g}{d_d} \right) S_{dep}. \quad (1.26)$$

Sperimentalmente si trova che la relazione di proporzionalità:

$$Q \propto \epsilon_d \left(\frac{d_g}{d_d} \right)$$

è ben verificata.[16, 18, 19, 20]

1.6 Applicazione delle scariche silenti

Come già accennato nel corso del capitolo, vari sono i settori interessati dall'applicazione delle scariche silenti. In Figura 1.8 viene presentato un diagramma che riassume i concetti base delle scariche silenti e le loro principali applicazioni.

Il primo utilizzo di questa categoria di scariche si ebbe più di un secolo fa per la produzione di ozono. Nel 1857, infatti, W. von Siemens riuscì a sintetizzare ozono trattando ossigeno in un reattore coassiale alimentato con una tensione AC; in breve tempo, tale tecnologia venne implementata su scala industriale per il trattamento delle acque. Nel 1991 si contavano più di 1500 impianti industria-

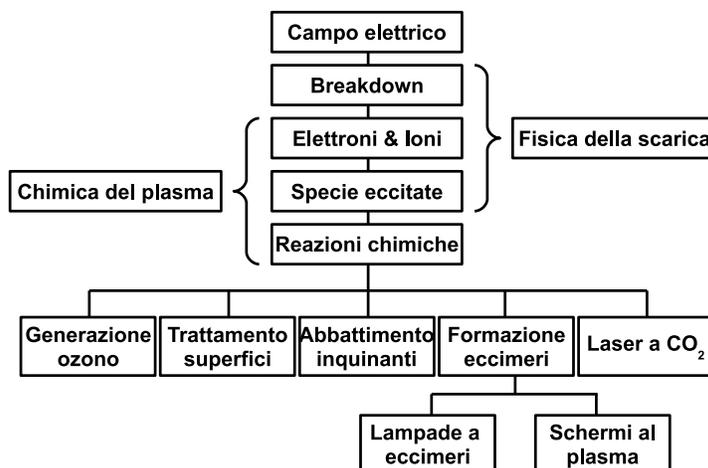


Figura 1.8: Schema riassuntivo delle principali applicazioni delle scariche silenziose.^[17]

li nel mondo che sfruttavano scariche silenziose per la generazione di ozono per la purificazione delle acque.^[7]

L'evoluzione tecnologica dei dispositivi DBD avutasi con lo sviluppo degli ozonizzatori ha permesso di estendere l'utilizzo delle scariche silenziose al controllo di inquinanti gassosi e alla decomposizione di composti tossici. I primi studi, incentrati sul tentativo di decomporre l'acido solfidrico (H_2S), furono condotti nel 1876 da Berthelot e poi ripresi nel 1929 da Schwarz e Kunzer e nel 1992 da Traus e Suhr.^[2] In seguito, l'attenzione degli scienziati si è spostata sulla decomposizione degli ossidi di azoto e di zolfo. Il fatto che molti composti organici siano facilmente attaccabili da radicali liberi, elettroni o fotoni UV, ha poi portato a sviluppare dei dispositivi DBD per la riduzione/eliminazione di composti organici volatili (VOC) emessi durante vari processi industriali.^[4, 5] Di questo aspetto parleremo più approfonditamente nel prossimo capitolo.

L'applicazione che ha avuto maggior successo e sviluppo nel corso degli anni riguarda l'uso dei dispositivi DBD per il trattamento delle superfici dei materiali. Negli anni, infatti, si è registrata la progressiva sostituzione delle scariche a corona inizialmente impiegate per tale scopo, con reattori DBD appositamente progettati. Tali dispositivi consentono di operare a basse temperature e a pressione atmosferica, ovviando all'introduzione di un costoso apparato da vuoto; durante il trattamento del materiale, le specie radicaliche prodotte nel plasma interagiscono con le specie chimiche presenti nello strato superficiale, causando la formazione di nuove specie con differenti proprietà. Ciò determina una modificazione delle caratteristiche superficiali del materiale, mentre rimangono inalterate le proprietà strutturali del materiale stesso. Molto ricca è la letteratura relativa a questo

argomento: in [2, 17] è possibile trovare una serie di riferimenti di rilievo.

L'esperienza accumulata nella realizzazione di ozonizzatori ha permesso a Yagi e ai suoi collaboratori di sviluppare delle scariche silenti per la realizzazione di *laser* a CO₂ (SD CO₂ *laser*). La differenza sostanziale tra questo tipo di *laser* e i normali *laser* a CO₂ è che questi ultimi lavorano a 13,65 o a 27,3 MHz, mentre i *laser* SD lavorano a frequenze comprese tra 50 e 200 kHz. Inoltre, le caratteristiche chimico-fisiche delle scariche silenti sono ideali per indurre la formazione di eccimeri. Opportune miscele gassose vengono usate per alimentare dei dispositivi DBD per la realizzazione di lampade ad eccimeri e di efficienti sorgenti di radiazioni UV o VUV. Con questo tipo di dispositivo è possibile ovviare alla deposizione di metallo sulle pareti della lampada e all'erosione degli elettrodi, inconvenienti che solitamente limitano il tempo di vita di una lampada. Una delle più recenti applicazioni delle scariche silenti è rappresentata dagli schermi al plasma; questi apparecchi combinano l'idea originaria proposta nel 1966 da Bitzr e Slottow con i recenti sviluppi tecnologici avutisi nel campo della generazione di eccimeri mediante scariche DBD di piccole dimensioni.^[17]

La crisi energetica sviluppatasi negli ultimi anni in seguito al sempre più crescente fabbisogno energetico mondiale, ha intensificato la ricerca di fonti di energia alternative e lo sviluppo di nuovi vettori energetici. In quest'ottica rientra l'uso delle scariche silenti come nuova tecnologia per la sintesi di idrogeno e di metanolo a temperatura e a pressione ambiente.^[21, 22] Recenti e numerosi sono anche i tentativi di ottenere la conversione diretta del metano in gas di sintesi ed idrocarburi più pesanti sempre mediante l'utilizzo di un dispositivo DBD a pressione atmosferica, come riportato, per esempio, in [23, 24], ma di questo si discuterà più approfonditamente nel prossimo capitolo (paragrafo 2.2).

Va anche ricordato che le scariche in generale vengono ampiamente utilizzate in spettrometria di massa per la ionizzazione dei campioni (si ricordino, per esempio le sorgenti per la ionizzazione chimica a pressione atmosferica, APCI, che sfruttano una scarica a corona). Tuttavia, le caratteristiche operative delle scariche silenti hanno permesso di sviluppare una nuova tecnica di desorbimento/ionizzazione, detta ionizzazione mediante scarica a barriera dielettrica (DBDI), che consente di generare gli ioni per l'analisi in massa, previa applicazione diretta della scarica DBD sulla superficie del materiale da analizzare, senza quindi preparazione del campione. Inizialmente tale tecnica è stata utilizzata per l'analisi a temperatura e a pressione ambiente degli amminoacidi da superfici solide;^[25] in seguito, è stata proposta per la rivelazione degli esplosivi.^[26]

Capitolo 2

Introduzione al lavoro svolto

Oggetto di questa tesi di dottorato è lo studio di scariche DBD di miscele di benzene e di metano. I dispositivi DBD utilizzati verranno descritti nel capitolo dedicato agli apparati strumentali (capitolo 3); qui di seguito, invece, verranno presentate le ragioni che ci hanno condotto a concentrare la nostra attenzione su queste miscele modello.

2.1 Miscela di benzene

Come accennato nel paragrafo 1.6, l'evoluzione tecnologica che ha interessato le scariche silenziose ha permesso di estendere l'utilizzo di questi dispositivi al controllo di inquinanti gassosi e alla decomposizione di composti tossici, quali gli ossidi di azoto (NO_x), quelli di zolfo (SO_x) e i composti organici volatili (VOC). Tali contaminanti atmosferici, di origine sia antropica, sia naturale, in generale vengono classificati in primari (per esempio, il biossido di zolfo ed il monossido di azoto) e secondari (come l'ozono), a seconda che vengano immessi direttamente nell'ambiente in seguito al processo che li ha prodotti, oppure che si formino in atmosfera a seguito di reazioni chimico-fisiche. Tra queste, particolare importanza ha la catena di reazioni fra gli ossidi di azoto e gli idrocarburi in presenza di luce solare, in seguito alla quale si ha l'ossidazione del monossido di azoto (NO) a biossido di azoto (NO_2), la produzione di ozono (O_3), l'ossidazione degli idrocarburi e la formazione di aldeidi, di perossidi, di acidi nitriloperacetici (PAN), di acido nitrico, di nitrati e nitroderivati in fase particellare, e di centinaia di altre specie chimiche minori. Gli effetti dannosi di questi contaminanti sia sull'uomo, sia sull'ambiente, costituiscono lo stimolo più forte per lo sviluppo di sistemi per la loro distruzione o la loro eventuale conversione in composti benigni. A titolo di esempio si considerino gli studi condotti per convertire, mediante l'utilizzo di plasmi non termici, l'anidride solforosa (SO_2) e gli ossidi di azoto (NO_x) in prodotti

solidi del solfato di ammonio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ e del nitrato di ammonio (NH_4NO_3) , che possono essere usati come fertilizzanti o per il trattamento dei terricci.^[27] Per quanto riguarda i composti organici volatili (VOC), negli ultimi anni sono stati pubblicati diversi articoli relativi alla decomposizione di tali specie chimiche, mediante l'utilizzo di plasmi di non equilibrio. In [28], per esempio, viene riportata la formazione di un aerosol costituito da particelle di dimensioni comprese tra 0,1 e 1,0 μm , in seguito al trattamento di stirene (C_8H_8) , esano $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)$ e isopropanolo $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)$ in una scarica a corona impulsata; in [29], invece, viene riportata la sintesi di un prodotto solido in seguito al trattamento di stirene in un reattore DBD. In quest'ottica si inseriscono anche gli studi sulla decomposizione del benzene (C_6H_6) in plasmi non termici di vario tipo.

Il benzene (o benzolo, C_6H_6) è la sostanza aromatica con la struttura molecolare più semplice: per questo motivo viene indicato come il composto-base della classe degli idrocarburi aromatici. Come inquinante ambientale, esso può essere ricondotto sia a processi naturali, sia ad attività umane. Tuttavia, mentre il benzene di origine naturale, derivante essenzialmente da emissioni vulcaniche e da incendi boschivi, è relativamente esiguo, l'ammontare di quello di origine antropica risulta particolarmente rilevante. Inoltre, il fatto che esso sia una sostanza cancerogena riconosciuta (classificato con frase di rischio R45), ha fatto crescere notevolmente l'interesse della comunità scientifica per lo studio della sua decomposizione, anche nell'ottica di una maggiore comprensione dei meccanismi di crescita dei composti aromatici policiclici (PAH). In letteratura è possibile rintracciare un gran numero di pubblicazioni in cui viene dimostrata l'efficacia dei plasmi non termici nella decomposizione/distruzione del benzene in fase gassosa.^[30, 31, 32, 33, 34, 35, 36] Tra queste, in [34] viene studiata la decomposizione del benzene mediante l'utilizzo di una scarica a radio-frequenza (RF plasma), opportunamente addizionata di ossigeno, mentre in [31, 32] viene affermato che, trattando piccole concentrazioni di benzene in aria mediante l'impiego di reattori *packed-bed*, è possibile ridurre il benzene a monossido di carbonio (CO) e ad anidride carbonica (CO_2), senza la formazione di altri idrocarburi. Infine, in [36] viene riportato il processo di idrossilazione diretta del benzene in fenolo ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), mediante l'utilizzo di un dispositivo DBD. In questo panorama, il nostro interesse per tale problematica è sorto quando si è notato che, benché la letteratura relativa all'utilizzo di plasmi di non equilibrio per la decomposizione del benzene fosse molto ricca, non si riscontravano, almeno per quanto ci era dato conoscere, studi sperimentali su plasmi di benzene/azoto ottenuti mediante scariche coassiali operanti a pressione atmosferica. Per questo motivo si è deciso di trattare miscele di benzene/azoto e benzene/argon in una scarica coassiale a pressione atmosferica.

2.2 Miscele di metano

Negli ultimi anni si è registrato un incremento consistente del fabbisogno energetico mondiale, soprattutto a causa della crescente domanda di energia da parte di Paesi quali la Cina e l'India. Lo sviluppo industriale avutosi di recente in questi Stati, non solo sta trasformando l'attuale sistema energetico globale, ma sta anche delineando un futuro energetico insostenibile. Attualmente, infatti, il fabbisogno mondiale è soddisfatto principalmente dai combustibili fossili (petrolio, gas naturale e carbone), che coprono l'85% della domanda energetica globale (fonte: Agenzia Internazionale dell'Energia, AIE). Tuttavia, essi presentano tre gravi inconvenienti:

- sono distribuiti in modo non uniforme fra i territori del mondo; inoltre, ironia della sorte vuole che i Paesi in cui la domanda energetica è più alta, siano da annoverare tra quelli che dispongono di riserve più limitate. Questa circostanza è vissuta dai paesi ricchi, e specialmente dagli Stati Uniti, come una minaccia per la continuità dell'approvvigionamento energetico.
- le riserve mondiali sono limitate, per cui gli esperti prevedono, tempo qualche lustro, il raggiungimento del picco di produzione del petrolio e del gas naturale. Intorno a tale data si prevedono anche forti tensioni economiche e politiche dovute al divario fra domanda e offerta.
- i gas serra, emessi in seguito all'uso di combustibili fossili, modificano il sistema climatico globale.

Per questo motivo l'AIE considera indispensabile avviare subito nuove politiche energetiche, basate su fonti rinnovabili, nucleare e carbone pulito. Ma se nella comunità economica e politica la discussione è ancora molto accesa, da un punto di vista scientifico, i problemi legati al crescente fabbisogno energetico e alla progressiva estinzione delle fonti fossili hanno scatenato un forte fermento ed un'intensa attività di laboratorio, nel tentativo di fornire delle soluzioni a breve e a lungo termine. In quest'ottica rientrano anche gli studi relativi ai processi di *reforming*, in generale, e alla conversione diretta del metano in idrocarburi con un maggiore peso molecolare, in particolare.

Il metano (CH_4) costituisce la principale componente del gas naturale e da sempre rappresenta una fonte di energia alternativa al petrolio. La sua conversione in idrogeno, idrocarburi pesanti (incluso l'acetile, C_2H_2), composti contenenti ossigeno e gas di sintesi (detto anche gas di gasogeno o *syngas*) ha una grande importanza nell'industria petrolchimica e non, e costituisce uno degli obiettivi più interessanti del periodo.^[37, 23] Infatti, la conversione di gas naturale in idrocarburi più pesanti in fase condensata è particolarmente attraente nell'ottica del

raggiungimento di un vettore ad alta densità di energia e facilmente trasportabile. Due sono le vie percorribili per raggiungere tale scopo: una indiretta, applicata nella quasi totalità dei processi industriali/commerciali, l'altra diretta, ancora in fase di studio e perfezionamento. La via indiretta consente di convertire il metano in carburanti liquidi o in altri composti chimici (come il metanolo) attraverso un processo *multistep*, durante il quale viene prima prodotto gas di sintesi mediante *reforming* catalitico, quindi metanolo o altri idrocarburi liquidi attraverso il processo Fischer-Tropsch.^[38] Nel secondo caso, invece, si cerca di ottenere la trasformazione del metano in idrocarburi più pesanti mediante un unico *step*, che consenta di evitare le alte temperature per la formazione del *syngas*, energeticamente dispendiose. Vari sono i metodi applicati: tra questi, i più usati si basano su processi ossidativi^[39, 40] e termici (pirolisi)^[41] oppure sfruttano la tecnologia al plasma. Sia i plasmi termici,^[42] sia quelli di non equilibrio^[22, 23, 37, 43, 44, 45, 46, 47, 48] si sono dimostrati essere un mezzo efficace per realizzare la conversione diretta del metano; questo perché in un plasma di metano si formano molto facilmente radicali metile, i quali, a loro volta, possono indurre tutta una serie di reazioni chimiche.^[47] Tuttavia, le caratteristiche dei plasmi non termici e la loro versatilità li rendono preferibili a quelli termici e fanno propendere per un sempre maggiore sviluppo ed utilizzo di tale tecnologia per la sintesi di idrocarburi pesanti e composti ossigenati, a partire dal metano.

Mediante l'utilizzo dei plasmi di non equilibrio per la conversione del metano, si possono ottenere tre tipi diversi di composti:

- materiale carbonaceo, come depositi solidi di carbonio amorfo, contenenti o meno composti dell'azoto, nanotubi di carbonio, ecc.;
- gas di sintesi o altre specie gassose;
- composti liquidi.

Ovviamente la complessità e la distribuzione di questi prodotti varia a seconda del tipo di plasma non termico usato (scariche coronali, scariche silenziose, ecc.) e dei parametri operativi (geometria della scarica, configurazione degli elettrodi, materiali usati, tipo di tensione applicata, distanza tra gli elettrodi, ecc.).^[48, 49] Tra queste tre categorie di prodotti della conversione del metano mediante tecnologia al plasma, la prima è stata per lungo tempo oggetto dell'attenzione della comunità scientifica, cosa che ha portato alla pubblicazione di svariati studi riguardanti la struttura e i meccanismi di sintesi di tali materiali carbonacei.^[50, 51, 52] Questo perché tali composti presentano interessanti proprietà chimiche, elettriche, ottiche e meccaniche, simili a quelle dei diamanti, cosa che li rende molto utili in alcuni settori tecnologici ed industriali. Tuttavia, nella conversione del metano, via plasmi non termici, finalizzata alla sintesi di idrocarburi pesanti e composti liquidi,

la formazione di questi depositi costituisce uno spiacevole e controproducente inconveniente. Per ovviare alla deposizione di tali film, sono state proposte diverse soluzioni: una di queste prevede l'utilizzo di zeoliti durante il trattamento di una miscela di metano e anidride carbonica in un dispositivo DBD.^[53]

Benché la letteratura relativa all'utilizzo di plasmi di non-equilibrio per il *reforming* del metano sia molto vasta, solo occasionalmente viene riportata la formazione di carburanti liquidi, come, per esempio, in [37, 54]. Ciò ha fatto sì che la nostra attenzione si focalizzasse sulla caratterizzazione di un deposito liquido viscoso ottenuto trattando delle miscele di metano/azoto e di metano/argon in una scarica coassiale, operante a pressione atmosferica. Inoltre, la nostra curiosità era stata stuzzicata anche dal ritrovamento in letteratura di una pubblicazione del 1966, riguardante la polimerizzazione del metano solido mediante radiolisi gamma, in cui viene riportata la caratterizzazione di un composto liquido.^[55]

Capitolo 3

Apparato sperimentale

Qui di seguito verranno descritti i due dispositivi DBD usati durante questo lavoro di tesi.

3.1 Scarica DBD coassiale

La prima scarica silente utilizzata, da noi progettata e realizzata presso l'Officina Meccanica del Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento, presenta una configurazione coassiale; in Figura 3.1 viene mostrato uno schema dell'apparato usato.

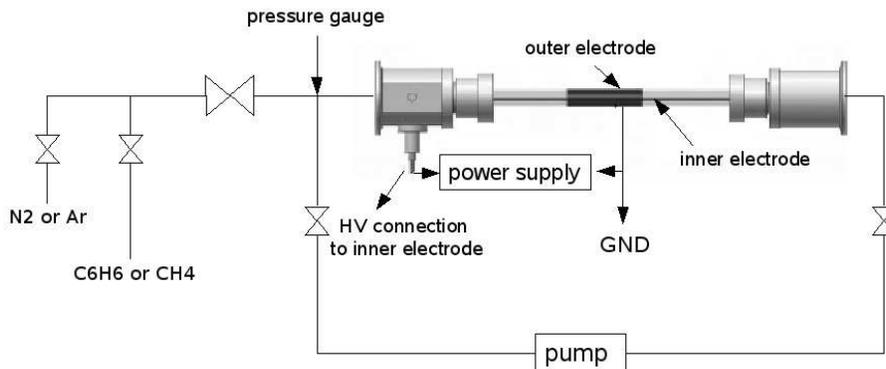


Figura 3.1: Rappresentazione schematica del reattore coassiale.

Il reattore è costituito da due tubi di quarzo coassiali, uno esterno, le cui dimensioni sono: $\varnothing_{interno} = 10$ mm, $\varnothing_{esterno} = 13$ mm, lunghezza $L = 224$ mm; l'altro interno di lunghezza $L = 250$ mm e diametri $\varnothing_{interno} = 3 \div 4$ mm, $\varnothing_{esterno} = 5 \div 6$ mm. Gli elettrodi sono costituiti da una barra metallica, inserita nel tubo di quarzo più interno, di lunghezza $L = 250$ mm e diametro $\varnothing = 3$ o 4 mm (a seconda del tubo di quarzo usato), e da una maglia metallica che avvolge il tubo esterno per una lunghezza $L = 50$ mm circa. In alternativa, come

elettrodo esterno è stata usata una serie di avvolgimenti metallici, posizionati attorno al tubo più esterno sempre per una lunghezza $L = 50$ mm circa. La scarica, quindi, viene realizzata all'interno di un volume, la cui sezione è un anello circolare di spessore pari a 4 o 5 mm, a seconda delle dimensioni della barra metallica.

Durante il trattamento al plasma delle miscele di benzene, la scarica viene alimentata con una tensione picco-picco compresa tra 7 e 9 kV ad una frequenza di 800 Hz. Tale tensione viene ottenuta generando un'onda sinusoidale, mediante l'utilizzo di un generatore di forme d'onda Agilent Technologies 33220A, e sottoponendo quest'ultima a due stadi di amplificazione: nel primo viene impiegato un amplificatore a *transistor* realizzato in casa; nel secondo, invece, viene usato un trasformatore alta tensione (HV) commerciale.

Nel caso, invece, delle miscele di metano, la scarica viene alimentata da un generatore di alta tensione (HV) realizzato in casa. Tale generatore HV sfrutta al suo interno un trasformatore *fly-back*, ossia uno di quei trasformatori che vengono utilizzati come generatori di tensione di un tubo catodico nei televisori CRT. Il funzionamento del trasformatore *fly-back* viene garantito da due MOSFET che, pilotati da un'onda quadra generata da un integrato *timer* IC, forniscono l'impulso al primario del trasformatore HV. Regolando opportunamente i parametri del trasformatore stesso, si ottiene in uscita dal secondario un segnale HV quasi sinusoidale. Tale generatore HV è così in grado di fornire una differenza di potenziale massima pari a 20 kV in un intervallo di frequenze che va da 6 a 15 kHz. La maggior parte degli esperimenti vengono condotti fornendo una tensione picco-picco compresa tra 8 e 10 kV ad una frequenza di 8 kHz.

Con entrambi i tipi di alimentazione della scarica, la scelta delle tensioni di lavoro, e nel caso del generatore HV anche delle frequenze, è stata effettuata dopo aver condotto una serie di prove per verificare la stabilità della scarica stessa a diversi valori di tensione di alimentazione.

Infine, il reattore coassiale è connesso ad un sistema da vuoto, a sua volta collegato ad una pompa a pistoni Leybold EcoDry M 15, che sfrutta un meccanismo di scorrimento secco: pertanto, non necessita di lubrificazione. Tale pompa consente di evacuare tutto l'apparato sperimentale, il cui volume totale viene valutato in 1 l, prima dell'introduzione delle miscele gassose in studio, permettendo il raggiungimento di un vuoto limite di 4×10^{-2} mbar circa.

Prima del caricamento in scarica, il benzene liquido viene sottoposto ad una serie di processi di congelamento, mediante immersione della fiala in azoto liquido, seguiti da cicli di pompaggio controllato, durante la fase di scongelamento. In questo modo il benzene introdotto nel reattore risulta ragionevolmente privo di contaminanti gassosi. All'interno del reattore, vengono poi introdotti 40 mbar di benzene, a cui viene successivamente aggiunto azoto o argon, fino a raggiun-

gere una pressione totale in scarica pari a 730 mbar (per motivi di sicurezza, si preferisce lavorare sempre leggermente al di sotto della pressione atmosferica). Sono state effettuate anche alcune prove variando il quantitativo di benzene presente in scarica per verificare se si avevano variazioni sia nel mantenimento della scarica, sia nel tipo di prodotti ottenuti; in base a tali prove si è poi deciso di introdurre in scarica benzene e azoto o argon in rapporto molare costante pari a 1/18, 25.

Nel caso, invece, delle scariche con miscele di metano, i gas vengono introdotti nel reattore uno dopo l'altro e in rapporto molare costante pari a 1 : 1. Va sottolineato che i gas non vengono mai pre-miscelati prima dell'introduzione in scarica, né mescolati all'interno del reattore in modo meccanico. In altre parole, gli esperimenti vengono condotti in condizioni statiche, senza cioè flusso di gas. Questo perché scariche di prova effettuate mantenendo in funzione una ventola centrifuga (che consente di mescolare e mantenere in flusso i gas caricati nel reattore), non consentivano di ottenere il deposito liquido. Infatti, flussi anche lievi di gas determinavano la dispersione e la perdita delle goccioline di deposito lungo tutto l'apparato sperimentale. Inoltre, sempre mediante scariche di prova si è provato che non si ottengono risultati diversi se si pre-miscelano i gas prima di effettuare la scarica, invece di lasciarli mescolare da soli per diffusione.

3.1.1 Caratterizzazione dei parametri elettrici della scarica

In Figura 3.2 viene mostrato lo schema elettrico utilizzato per caratterizzare la scarica.

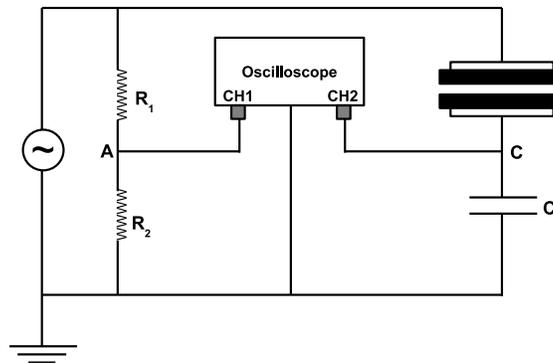


Figura 3.2: Schema elettrico utilizzato per la scarica coassiale: $R_1 = 100 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 100 \text{ k}\Omega$, $C = 2,2 \text{ nF}$.

In base a tale schema, l'elettrodo esterno è collegato ad un condensatore C , che a sua volta è connesso a massa, mentre all'elettrodo interno viene fornita una tensione U_{in} , mediante l'utilizzo di un generatore di tensione opportuno. U_{in}

viene ricavata dalla misura diretta della differenza di potenziale U_A ai capi della resistenza R_2 ; tale tensione, infatti, risulta essere data da:

$$U_A = \frac{R_2}{R_1 + R_2} U_{in} \quad (3.1)$$

Ne segue che:

$$U_{in} = \frac{R_1 + R_2}{R_2} U_A \quad (3.2)$$

Andando a misurare la tensione U_C ai capi del condensatore C è poi possibile ricavare la carica Q accumulatasi sulle armature del condensatore stesso. La sua variazione nel tempo consente di determinare la corrente di scarica I , secondo la relazione:

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU_C}{dt} \quad (3.3)$$

Inoltre, note U_{in} e U_C , è possibile determinare anche la tensione di scarica U_{DBD} , secondo la relazione:

$$U_{DBD} = U_{in} - U_C \quad (3.4)$$

Conoscendo la tensione applicata alla scarica U e la carica Q accumulatasi sulle armature del condensatore C è possibile determinare la potenza trasferita al plasma secondo il metodo grafico di Manley^[56], che comporta la misura della figura di Lissajous della scarica. Tale figura viene ottenuta visualizzando sullo schermo dell'oscilloscopio la tensione U in funzione della tensione U_C , che è legata alla carica Q accumulata nel tempo. Ne segue che l'energia dissipata per ogni ciclo della tensione è data da:

$$E_{el} = \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} U(t) I(t) dt \quad (3.5)$$

dove T è il periodo e $I(t)$ è la corrente di scarica.^[3, 57] Pertanto, calcolando $I(t)$ secondo la relazione 3.3, si ha:

$$E_{el} = \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} U(t) C dU_C = \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} U(t) dQ(t) \quad (3.6)$$

Da quest'ultima relazione si evince che l'energia elettrica dissipata durante un ciclo di scarica corrisponde all'area della figura di Lissajous, mentre la potenza trasferita al plasma è data da:

$$P_{el} = \frac{1}{T} E_{el} = f E_{el} \quad (3.7)$$

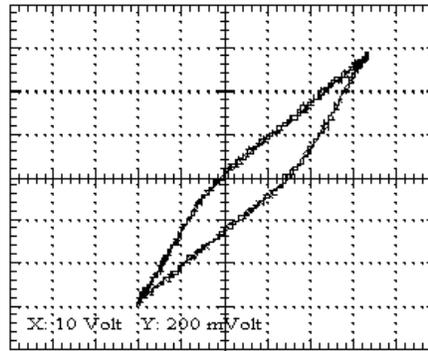


Figura 3.3: Figura di Lissajous ottenuta alimentando una scarica DBD in aria con una tensione di 6,5 kV.^[57]

dove f è la frequenza della tensione applicata alla scarica. In base a tale relazione, la potenza media trasferita alla scarica durante il trattamento al plasma delle miscele di benzene viene valutata in circa 2 W, mentre nel caso delle miscele di metano viene valutata in circa 10 W.

In Figura 3.3 viene riportata, a titolo esemplificativo, la figura di Lissajous che si ottiene alimentando una scarica DBD in aria con una tensione di 6,5 kV.

3.1.2 Caratterizzazione della corrente di scarica

La corrente di scarica è stata misurata mediante l'utilizzo di un oscilloscopio digitale Agilent Infiniium andando a valutare la caduta di tensione su un carico resistivo da 50 Ω , posto in serie al reattore. Trattando nel reattore sia miscele di benzene, sia miscele di metano, si ottiene una scarica che evolve in regime filamentare, come mostrato in Figura 3.4

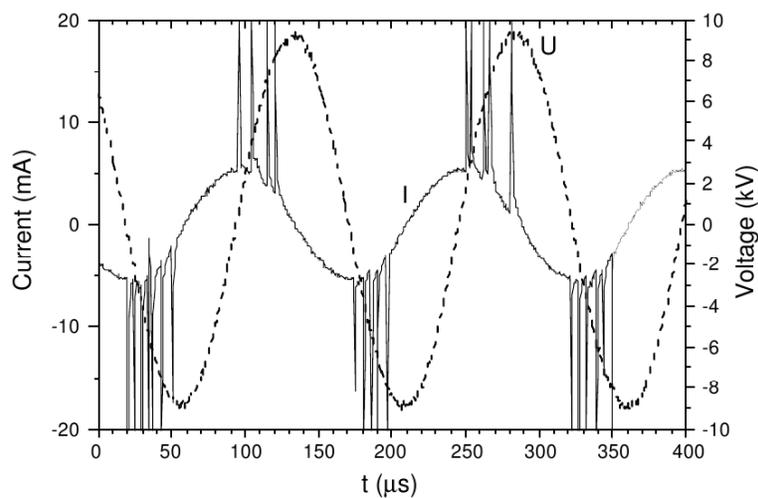


Figura 3.4: Andamento temporale dei segnali relativi alla tensione $U(t)$ e alla corrente di scarica $I(t)$, registrati trattando una miscela di metano.

3.2 Scarica DBD a piatti piani paralleli

Per la caratterizzazione della fase gassosa di un plasma di metano/azoto è stata utilizzata una scarica a barriera dielettrica a piatti piani e paralleli (Figura 3.5), da noi progettata e realizzata presso l'Officina Meccanica del Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento. Tale reattore è stato descritto in [58].

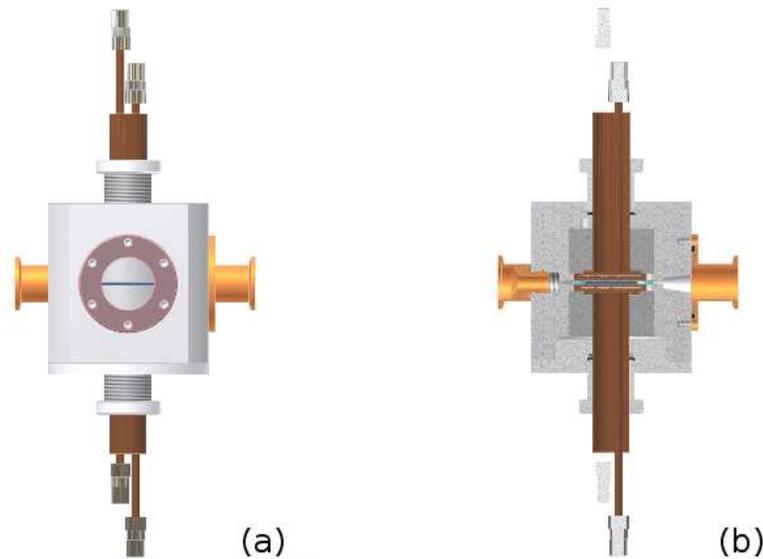


Figura 3.5: Schema della scarica DBD a piatti piani paralleli, usata per la caratterizzazione della fase gassosa: (a) visione d'insieme; (b) sezione longitudinale.

Il cuore del reattore consta di una struttura cilindrica in teflon, equipaggiata con due elettrodi di rame aventi una superficie di base pari a $43 \times 43 \text{ mm}^2$ e uno spessore di 8,5 mm. Ogni elettrodo è poi ricoperto da una lamina di allumina dello spessore di 0,7 mm e di dimensioni di base pari a $47 \times 60 \text{ mm}^2$. La distanza tra le due lamine viene regolata dall'operatore mediante l'inserimento di quattro distanziatori di opportuna altezza. La maggior parte degli esperimenti sono stati effettuati utilizzando dei distanziatori da 2 mm.

Diversamente da quanto fatto per il reattore coassiale, in questo caso è stato necessario munire gli elettrodi di un circuito di raffreddamento interno ad aria compressa; questo perché, senza di esso, le tensioni applicate ed i lunghi tempi di misura avrebbero determinato un consistente aumento della temperatura del rame, cosa che avrebbe comportato il danneggiamento delle parti in teflon. La struttura centrale del reattore è alloggiata all'interno di una camera cubica in teflon, munita di un ingresso e di un'uscita per il gas ed il fascio *laser*, e di due finestre, diametralmente opposte, per l'osservazione.

Gli elettrodi sono connessi ad un sistema di alimentazione composto da un generatore d'onda sinusoidale a bassa tensione Wavetek mod 164 (tensione massima in uscita pari a ± 10 V), da un amplificatore di potenza Industrial Test Equipment Powertron 1000A, e da un trasformatore alta tensione (HV) in grado di fornire una differenza di potenziale massima pari a 25 kV, in un intervallo di frequenze che va da 1 a 7 kHz. L'onda sinusoidale a bassa tensione viene modulata da un'onda quadra: ciò consente di applicare agli elettrodi una tensione impulsata composta da un pacchetto di onde sinusoidali di frequenza f e di durata T_{on} , a cui viene fatto seguire un intervallo T_{off} , durante il quale la tensione è nulla (Figura 3.6). Oltre che per la modulazione della sinusoide, l'onda quadra è stata anche usata per sincronizzare con la scarica tutte le misure risolte nel tempo.

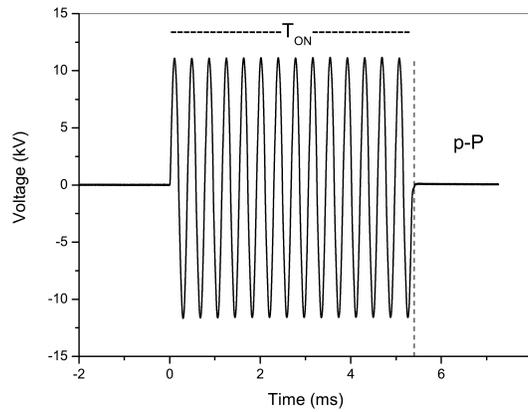


Figura 3.6: Pacchetto sinusoidale di durata $T_{on} = 5$ ms applicato agli elettrodi della scarica. La linea tratteggiata verticale indica l'inizio dell'intervallo T_{off} , in cui la tensione è nulla.

Il sistema da vuoto consta di un'unica pompa rotativa da $30 \text{ m}^3/\text{h}$, utilizzata sia per evacuare la sorgente prima di immettere i gas, sia per mantenerne costante il flusso, attraverso la regolazione di una valvola a spillo. La miscela gassosa viene fatta fluire all'interno del reattore mediante l'utilizzo di flussimetri MKS. Contrariamente a quanto fatto con il reattore coassiale, in questo caso gli esperimenti non sono stati condotti in condizioni statiche, bensì mantenendo un flusso costante di gas all'interno della sorgente.

3.2.1 Condizioni sperimentali

Quasi tutti gli esperimenti sono stati condotti nelle seguenti condizioni sperimentali:

- pressione totale = 760 Torr;
- flusso totale $\phi = 1000$ sccm;

- $f = 2,6$ kHz;
- $T_{on} = 5$ ms;
- $T_{off} = 10$ ms.

Le scariche sono state effettuate trattando solo N_2 , oppure una miscela di N_2/CH_4 in rapporto costante di 98,8/0,2. Nella maggior parte dei casi, gli esperimenti sono stati condotti in presenza di un film solido di colore ocra-marrone, precedentemente depositato sulle lamine di allumina trattando, per circa un'ora, una miscela di $N_2/CH_4 = 90/10$. Da sottolineare che la deposizione del film non ha interessato tutta la superficie delle lamine, ma solo l'area relativa agli elettrodi, e che il tempo di trattamento di un'ora è stato scelto per garantire la formazione di uno strato sufficientemente uniforme e spesso, tale da permettere la realizzazione di esperimenti in solo N_2 della durata di qualche ora. Inoltre, va precisato che non è stato possibile misurare o controllare direttamente l'uniformità del deposito; si è cercato, quindi, di ottenere uno strato il più uniforme possibile, almeno da un punto di vista macroscopico.

3.2.2 Caratterizzazione della corrente di scarica

La corrente di scarica è stata misurata mediante l'utilizzo di un oscilloscopio digitale Tektronic 2014 andando a valutare la caduta di tensione su un carico resistivo da 47Ω , posto in serie al reattore (Figura 3.7).

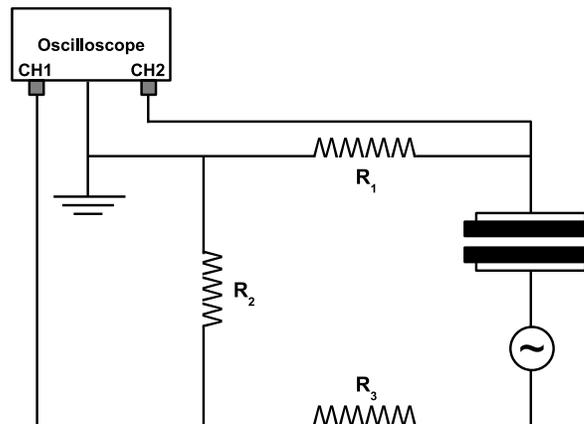


Figura 3.7: Schema elettrico della scarica a piatti piani paralleli: $R_1 = 47 \Omega$, $R_2 = 100 \text{ k}\Omega$, $R_3 = 100 \text{ M}\Omega$.

Nel caso di scarica in N_2 in assenza di deposito, l'andamento della corrente di scarica indica che si è in presenza di una scarica a regime diffuso (detta anche scarica a bagliore a pressione atmosferica, *Atmospheric Pressure Glow Discharge*,

APGD). La presenza del deposito determina, invece, la sovrapposizione di una componente caratterizzata da una struttura a filamenti (regime filamentare) ad una residua corrente diffusa. Infine, nel caso di scarica in $N_2/CH_4 = 98,8/0,2$, si ottiene una scarica totalmente filamentare (Figura 3.8).

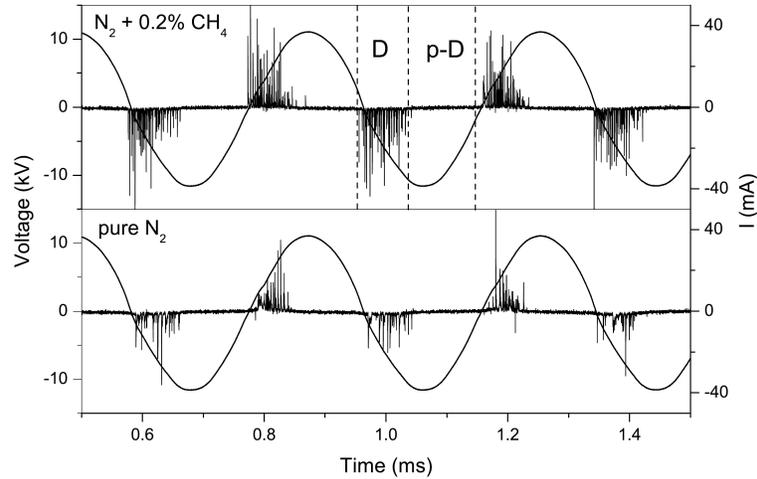


Figura 3.8: Andamento della corrente di scarica nel caso di scarica in solo N_2 in presenza di deposito (sotto), e nel caso di scarica in $N_2/CH_4 = 98,8/0,2$ (sopra). In figura sono anche indicati gli intervalli di scarica (D) e di post-scarica (p-D).

Capitolo 4

Tecniche diagnostiche

4.1 Tecniche di spettrometria di massa

La spettrometria di massa è una tecnica mediante la quale è possibile determinare il rapporto massa/carica (m/z) di composti chimici, che ha trovato notevoli applicazioni nell'analisi di campioni organici. In Figura 4.1 è mostrato lo schema a blocchi di uno spettrometro di massa.

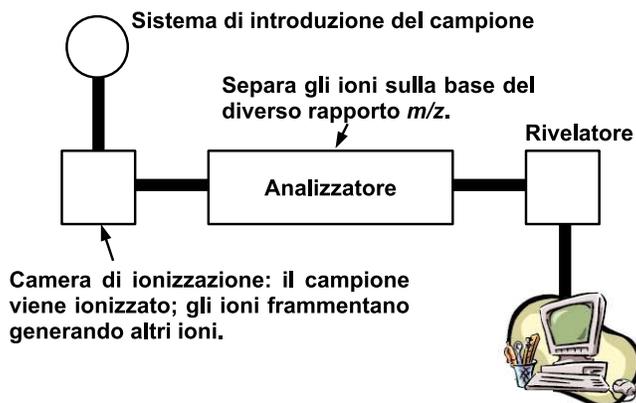


Figura 4.1: Schema a blocchi di uno spettrometro di massa.

Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è il seguente: una molecola viene ionizzata per espulsione di un elettrone; il catione che si forma (ione molecolare) in parte si frammenta, generando ioni frammento; lo ione molecolare e i vari frammenti (cationi e radical cationi) vengono discriminati sulla base della loro massa e poi rivelati.

Pertanto, mediante la spettrometria di massa è possibile studiare qualsiasi tipo di composto che possa essere in qualche modo ionizzato, e i cui ioni possano esistere in fase gassosa. Dallo spettro di massa (in cui l'asse delle ascisse riporta valori di

rapporto massa/carica, m/z , e l'asse delle ordinate valori di abbondanza relativa degli ioni analizzati) si può poi risalire alla struttura attribuendo una composizione elementare (e possibilmente una formula di struttura) ai singoli ioni, oltre che ricostruire i meccanismi di frammentazione seguendo schemi caratteristici per le varie classi di composti. A differenza di altre tecniche spettroscopiche, la spettrometria di massa è una tecnica distruttiva, che però ha il vantaggio di richiedere quantitativi minimi di campione (dell'ordine dei microgrammi/nanogrammi).

Il sistema di ionizzazione svolge un ruolo essenziale in tale tecnica di analisi, poiché da esso dipende il numero, la natura e l'abbondanza dei frammenti molecolari che compaiono nello spettro di massa. Per questo motivo, in tale lavoro di tesi si sono utilizzati strumenti equipaggiati con sistemi di ionizzazione diversi. In particolare, le tecniche di ionizzazione utilizzate sono:

- ionizzazione per impatto elettronico (EI): l'analita viene portato in fase vapore e in seguito ionizzato mediante interazione con elettroni ad alta energia (generalmente 70 eV), prodotti da un filamento di renio o tungsteno. Ne segue che una sostanza non volatile o che si decompone durante la fase di vaporizzazione, non può essere ionizzata per questa via. Questo tipo di ionizzazione opera ad alta energia e porta ad una frammentazione spinta; per questo motivo risulta essere una tecnica di tipo *hard*.^[59, 60]
 - ionizzazione chimica (CI): il campione vaporizzato viene introdotto nella camera di ionizzazione insieme ad un eccesso di gas reagente (solitamente metano) alla pressione di circa 1 Torr. Il gas di trasporto in eccesso viene ionizzato per impatto elettronico, generando gli ioni primari CH_4^+ e CH_3^+ , che a loro volta reagiscono con altre molecole di metano, producendo ioni secondari CH_5^+ . Questi ultimi reagiscono con il campione M, dando origine agli ioni quasi-molecolari $[\text{M}+\text{H}]^+$. Poiché questi ioni vengono prodotti per trasferimento di un protone, non possiedono il grande eccesso di energia associato alla ionizzazione per impatto elettronico, e quindi subiscono una minore frammentazione. Pertanto, tale tecnica viene utilizzata quando gli ioni molecolari prodotti con il metodo dell'impatto elettronico non sono molto stabili e si frammentano completamente. Inoltre, nello spettro ottenuto mediante ionizzazione chimica può comparire lo ione $[\text{M}-\text{H}]^+$ derivante dall'estrazione di uno ione idruro dal campione M da parte dello ione CH_5^+ .^[59, 60]
 - ionizzazione MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*): il campione viene disperso in un'opportuna matrice, che viene illuminata con un fascio *laser*, normalmente con lunghezze d'onda pari a $330 \div 360$ nm. La matrice deve possedere un forte assorbimento ottico nella regione UV, in mo-
-

do da assorbire la radiazione *laser* in modo efficiente. Grazie al fenomeno del desorbimento, il campione viene rilasciato in forma di *cluster*, ovvero complessato con la matrice. La matrice smorza gli effetti del fascio *laser* assicurando un'adeguata protezione all'analita, che viene ionizzato e vaporizzato tramite l'energia in eccesso ceduta dalla matrice stessa. Vengono così ottenuti ioni quasi-molecolari generalmente a singola carica. Molto spesso la tecnica MALDI viene abbinata a spettrometri dotati di analizzatore a tempo di volo (*Time of flight*, TOF). La tecnica MALDI è indicata per l'analisi di composti termolabili e ad alto peso molecolare, ad esempio alcune classi di molecole di origine biologica (bio-polimeri quali proteine, peptidi e zuccheri) particolarmente fragili e soggette a distruzione troppo rapida se sottoposti alle convenzionali tecniche di ionizzazione.^[61]

Per le analisi di composti costituiti da miscele di prodotti risulta estremamente utile l'impiego di tecniche di separazione cromatografica, quali la gascromatografia (GC-MS) e la cromatografia liquida (HPLC-MS), in cui l'uscita di un sistema GC o HPLC viene utilizzata come ingresso dello spettrometro di massa. In questo lavoro di tesi si sono condotte analisi GC-MS di campioni ottenuti dal trattamento al plasma delle miscele gassose prese in considerazione. Nella relativa sezione daremo alcuni cenni teorici sulla tecnica gascromatografica.

4.1.1 Spettrometria di massa con ionizzazione ad impatto elettronico (EI-MS)

Per quanto riguarda i depositi ottenuti trattando miscele di metano, sono stati registrati spettri di massa mediante l'impiego di uno spettrometro di massa Kratos-MS80, munito di sistema di ionizzazione ad impatto elettronico (EI, energia di ionizzazione: 70 eV). L'intervallo di masse preso in considerazione va da m/z 26 a 645; inoltre, per la registrazione degli spettri si è utilizzato un programma di acquisizione dati, appositamente realizzato su piattaforma Labview.

4.1.2 Spettrometria di massa mediante desorbimento *laser* e ionizzazione assistita dalla matrice accoppiata ad analizzatori a tempo di volo (MALDI-TOF MS)

Gli spettri MALDI-TOF (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight*) sono stati registrati mediante l'utilizzo di uno spettrometro Bruker Daltonics Ultraflex TOF/TOF, impiegato in modalità *reflectron*. Le analisi sono state eseguite impostando i seguenti parametri di acquisizione: *delay time* 0 ns; IS1: 25 V; IS2: 21,65 V; lenti IS: 10,5 V; energia del *laser* (N₂, 337 nm):

72,3 μJ , velocità di ripetizione del *laser*: 50 ps, numero di spari del *laser*: 500. Come matrice è stata utilizzata una soluzione di acido diidrossibenzoico (DHB) in metanolo/acqua a cui è stato aggiunto lo 0,1% di acido trifluoroacetico. Per la gestione dell'apparato strumentale e l'acquisizione e manipolazione degli spettri si sono utilizzati i programmi Bruker Daltonics flexControl e flexAnalysis. I campioni sono stati analizzati nell'intervallo di masse m/z $0 \div 3000$.

4.1.3 Spettrometria di massa con sorgente APCI

Nel caso del benzene, sono stati acquisiti anche degli spettri di massa mediante l'utilizzo di uno spettrometro di massa a trappola ionica Bruker Esquire-LCTM, munito di sistema di ionizzazione chimica a pressione atmosferica (APCI, Hewlett-Packard/Agilent Technologies). Per il controllo e la gestione dell'apparato sperimentale si è utilizzato il sistema Agilent Technologies HPChemstation, mentre per processare i dati si è usato il programma Bruker Data Analysis (versione 3.0). Gli spettri sono stati registrati, seguendo gli ioni in modo positivo, sia per infusione diretta del benzene liquido, sia facendo fluire dell'azoto in una fiala di benzene precedentemente collegata allo strumento. Gli esperimenti sono stati condotti mantenendo la sorgente ad una temperatura di 450 °C, impostando i seguenti parametri di acquisizione: velocità di infusione del benzene: 6 ml/h; pressione del gas di nebulizzazione: 20 psi; velocità di flusso del gas di desolvatazione: 6 l/min; temperatura del gas di desolvatazione: 300 °C; tensione applicata al capillare: 4 kV; tensione applicata alla corona: 1,5 kV; corrente fornita alla corona: 8 mA; tensione in uscita del capillare: 84 V; tensione applicata allo *skimmer* 1: 16,8 V. I campioni sono stati analizzati nell'intervallo di masse compreso tra 50 e 300 m/z ; la scansione è stata effettuata ad una velocità di 13000 amu/s. Oltre a queste acquisizioni, sono stati condotti anche esperimenti di frammentazione indotta mediante collisioni degli ioni selezionati con atomi di He presenti in trappola. Tali spettri MS/MS forniscono informazioni sulla struttura dello ione precursore.

Per ovviare ad eventuali contaminazioni di ossigeno, la pressione in sorgente è stata mantenuta leggermente al di sopra di quella atmosferica. L'assenza di ossigeno nella regione di scarica è comprovata dal fatto che non sono presenti molecole contenenti ossigeno, come si vede dal confronto con gli spettri riportati in [62].

4.1.4 Gascromatografia (GC-MS)

Mediante tecniche cromatografiche è possibile ottenere la separazione dei componenti di una miscela per distribuzione degli stessi tra due fasi: di queste, una è stazionaria, l'altra mobile, cioè fluisce in modo continuo su quella stazionaria. La

fase stazionaria può essere un solido o un liquido su supporto solido inerte, mentre quella mobile è un gas o un liquido. La separazione è dovuta principalmente alle affinità relative dei componenti della miscela per la fase stazionaria. Pertanto, ogni sostanza si distribuirà fra le due fasi a seconda delle sue particolari proprietà chimico-fisiche.

In gascromatografia (GC), la fase mobile è un gas permanente (detto gas di trasporto o *carrier*), che fluisce attraverso una colonna (impaccata o capillare), in cui è posta la fase stazionaria. Il gas *carrier* deve avere un'elevata inerzia chimica nei confronti della fase stazionaria, del materiale di cui è costituita la colonna e dei componenti della miscela da analizzare. A differenza di quanto avviene in cromatografia liquida, in GC la fase mobile non ha effetto competitivo: il gas di trasporto, infatti, serve solo per trascinare i componenti lungo la colonna. La tecnica GC può essere utilizzata per separare composti gassosi oppure sostanze liquide o solide che possono essere portate in fase gas mediante variazione della temperatura; per questo motivo, in caso di composti termolabili, la gascromatografia non può essere usata. Ne segue che possono essere separate con tale tecnica solo sostanze a basso peso molecolare, di natura poco polare, assolutamente non ionica. Per poter separare mediante gascromatografia sostanze non volatili, si può eseguire una loro derivatizzazione, al fine di ottenere un composto meno polare e più volatile. Il campione liquido viene introdotto in quantità molto piccole, tramite una camera di iniezione posta in testa alla colonna. Nel caso vengano impiegate colonne capillari, la quantità di campione che va introdotta in colonna è dell'ordine dei nL; tuttavia, misurare queste quantità con delle siringhe è praticamente impossibile (con apposite siringhe si arriva a stimare il μL). Per questo motivo sono state messe a punto particolari tecniche di iniezione (modalità *split*), che consentono di far entrare effettivamente in colonna solo una parte del liquido iniettato. L'iniettore deve poi essere portato ad una temperatura sufficientemente elevata da permettere l'evaporazione istantanea del campione. Pertanto, esso viene corredato da un sistema di resistenze variabili attraverso le quali è possibile fissare la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. Ovviamente la camera di iniezione deve essere abbastanza grande da permettere al vapore di espandersi senza essere spinto indietro. L'iniezione viene effettuata attraverso un setto elastico, che può essere di gomma siliconata o teflonata, a seconda della temperatura a cui si è portato l'iniettore. Mediante l'utilizzo di valvole a multivia è possibile effettuare un campionamento preciso e riproducibile. Le colonne sono alloggiare in una camera termostatica, in genere a circolazione di aria calda; l'operatore può fissare la temperatura di esercizio della corsa cromatografica, mantenendola costante per tutta la durata dell'analisi (isoterma), oppure facendola opportunamente variare (programmata) per favorire

la separazione e l'uscita in tempi diversi dei composti.

Le molecole di un analita non si muovono lungo la colonna con la stessa velocità: la loro dispersione ha generalmente un profilo Gaussiano. Il centro del profilo (banda di eluizione) rappresenta la velocità media. Uno dei fattori che provoca deviazioni dal valore medio è la cosiddetta diffusione longitudinale, cioè la diffusione delle molecole dalla zona a maggiore concentrazione a quella a minore concentrazione, in direzione parallela all'asse della colonna. Tale parametro ha una grande importanza in GC.

Il prodotto di una corsa gascromatografica è un grafico (detto gascromatogramma), in cui la quantità di sostanza eluita viene data in funzione del tempo che essa impiega per attraversare la colonna (detto tempo di ritenzione). Per i meccanismi di separazione e le prestazioni dello strumento, fondamentali sono le caratteristiche chimico-fisiche della fase stazionaria. La risoluzione R è una misura quantitativa della capacità di separare due analiti; essa dipende dalla selettività e dall'efficienza di separazione del sistema cromatografico. La prima viene definita come la capacità di una colonna di fornire picchi distanziati e dipende dalla temperatura e dalla natura della fase stazionaria. La seconda, invece, è la capacità del sistema cromatografico di mantenere compatta la banda di eluizione di una sostanza lungo tutto il percorso della fase mobile. Ciò significa ottenere picchi alti e stretti all'uscita della colonna. La cosa è di grande importanza, perché qualora due sostanze avessero tempi di ritenzione molto vicini se ne potrebbe ottenere ugualmente la separazione. Quindi, quanto più stretti sono i picchi tanto più efficiente risulta la colonna. Una buona risoluzione può derivare sia da una buona efficienza di separazione (picchi molto stretti), sia da una buona differenziazione del comportamento dei soluti (selettività).^[60, 63]

Gli esperimenti di gascromatografia sono stati realizzati utilizzando un gascromatografo Thermo-Finnigan Trace GC Ultra, equipaggiato con uno spettrometro di massa a quadrupolo Thermo-Finnigan Trace DSQ. Gli spettri sono stati registrati impiegando un sistema di ionizzazione ad impatto elettronico (EI, energia di ionizzazione: 70 eV). Per la gestione dello strumento e l'acquisizione e manipolazione degli spettri è stato utilizzato il programma Finnigan Xcalibur.

Miscela di benzene

Analisi dei depositi Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando una colonna capillare DB-5 ms Thermo-Finnigan (lunghezza $L = 15$ m, $\varnothing_{interno} = 0,25$ mm, spessore del film: $0,25$ μm , composizione fase interna: 5% phenyl / 95% dimethylpolysiloxane), al cui interno è stato fatto fluire elio (He) ad una velocità di 1 ml/min. Ogni corsa cromatografica è stata effettuata iniettando 1 o 2 μl di deposito, sciolto in un solvente opportuno, usando l'iniettore in modalità *split* (*split*

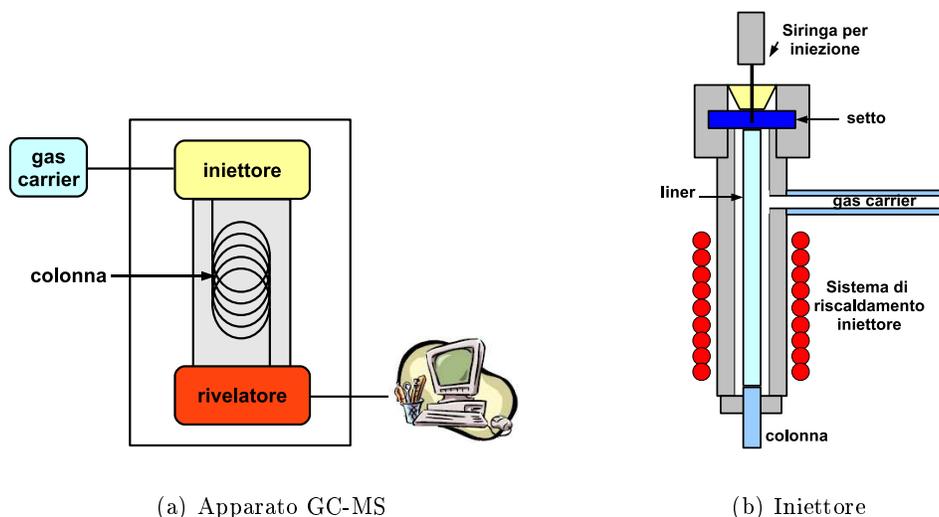


Figura 4.2: (a) Schema di un apparato GC-MS. (b) Schema di un iniettore.

flow: 20 ml/min, *split ratio*: 20) e mantenendolo a 250 °C, mentre le temperature della sorgente e della *transfer line* sono state impostate a 250 °C. Al fotomoltiplicatore è stata applicata una tensione di 1313 V, cosa che ha determinato un *detector gain* pari a $1,0 \times 10^5$. Il gascromatografo è stato programmato in modo tale che il forno fosse mantenuto per 2 min a 80 °C; quindi la temperatura è stata portata da 80 a 300 °C con un gradiente di 10 °C/min. La temperatura finale è stata mantenuta per 5 min per consentire alla colonna di pulirsi. Il filamento e il fotomoltiplicatore sono stati mantenuti spenti durante i primi 2 min del metodo analitico: in questo modo non è stato rivelato il fronte del solvente. I campioni sono stati analizzati nell'intervallo di masse m/z 50 ÷ 350, eseguendo la scansione ad una velocità di 900,0 amu/s.

Analisi dei prodotti gassosi In questo caso le analisi sono state eseguite utilizzando la medesima colonna capillare DB-5 ms Thermo-Finnigan, al cui interno è stato fatto fluire elio (He) ad una velocità di 0,5 ml/min; la temperatura dell'iniettore, utilizzato in modalità *split* (*split flow*: 30 ml/min, *split ratio*: 60), è stata fissata a 250 °C, così come quelle relative alla sorgente e alla *transfer line*. Al fotomoltiplicatore è stata applicata una tensione di 1313 V, cosa che ha determinato un *detector gain* pari a $1,0 \times 10^5$. L'isoterma usata per la corsa cromatografica prevedeva che la temperatura del forno fosse inizialmente mantenuta per 3 min a 40 °C, quindi portata a 250 °C con un gradiente di 10 °C/min. La temperatura finale è stata mantenuta per 3 min per consentire alla colonna di pulirsi. I campioni sono stati analizzati nell'intervallo di masse m/z 10 ÷ 500, eseguendo la scansione ad una velocità di 1000 amu/s.

Miscela di metano

Analisi dei depositi In questo caso, si è utilizzata una colonna capillare DB-5 ms Agilent Technologies (lunghezza $L = 30$ m, $\emptyset_{interno} = 0,25$ mm, spessore del film: $0,25$ μm , composizione fase interna: 5% phenyl / 95% dimethylpolysiloxane), al cui interno è stato fatto fluire He ad una velocità di $1,5$ ml/min. Ogni corsa cromatografica è stata effettuata iniettando 1 μl di deposito, sciolto in un solvente opportuno, usando l'iniettore in modalità *splitless* e mantenendolo a 260 $^{\circ}\text{C}$, mentre le temperature della sorgente e della *transfer line* sono state impostate a 300 $^{\circ}\text{C}$. Al fotomoltiplicatore è stata applicata una tensione di 1199 V, cosa che comporta un *detector gain* pari a $1,0 \times 10^5$. Nella fase iniziale del metodo analitico, il forno è stato mantenuto ad una temperatura iniziale di 50 $^{\circ}\text{C}$ per 1 min; quindi è stata fatta seguire una rampa termica, in cui la temperatura è stata portata da 50 a 300 $^{\circ}\text{C}$ con un gradiente di 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La temperatura finale di 300 $^{\circ}\text{C}$ è stata mantenuta per 10 min, in modo da consentire la pulizia della colonna. Il filamento e il fotomoltiplicatore sono stati lasciati spenti, a seconda del solvente usato, durante i primi 3 o 5 min del metodo analitico, per evitare la rivelazione del fronte del solvente. I campioni sono stati analizzati nell'intervallo di masse m/z $50 \div 650$, eseguendo la scansione ad una velocità di $500,0$ amu/s.

Analisi dei prodotti gassosi Anche in questo caso si è impiegata la colonna capillare DB-5 ms Agilent Technologies citata poco sopra, al cui interno, però, è stato fatto fluire elio (He) ad una velocità di 2 ml/min. La temperatura dell'iniettore, utilizzato in modalità *split* (*split flow*: 10 ml/min, *split ratio*: 5), è stata fissata a 250 $^{\circ}\text{C}$, così come quelle relative alla sorgente e alla *transfer line*. Al fotomoltiplicatore è stata applicata una tensione di 1225 V, cosa che ha determinato un *detector gain* pari a $0,20 \times 10^5$. La rampa termica usata per la corsa cromatografica prevedeva che la temperatura del forno fosse inizialmente mantenuta per 5 min a 50 $^{\circ}\text{C}$, quindi portata a 250 $^{\circ}\text{C}$ con un gradiente di 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La temperatura finale è stata mantenuta per 20 min per consentire alla colonna di pulirsi. I campioni sono stati analizzati nell'intervallo di masse m/z $10 \div 500$, eseguendo la scansione ad una velocità di 200 amu/s.

4.2 Risonanza magnetica nucleare (NMR)

La risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica spettroscopica, mediante la quale si misura l'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche, nella regione delle radiofrequenze compresa tra 4 e 600 MHz, da parte di molecole immerse in un forte campo magnetico esterno. Tale tecnica si basa, quindi, sull'interazione tra la componente magnetica del campo elettromagnetico associato ad una ra-

diazione incidente sul campione, e il momento magnetico dei nuclei di particolari atomi (tipicamente ^1H o ^{13}C), contenuti nel campione stesso. Questi assorbono radiazioni elettromagnetiche in seguito alla separazione dei livelli energetici indotta dall'intenso campo magnetico in cui sono immersi (effetto Zeeman). Le caratteristiche del campione determinano le frequenze di assorbimento; ciò vuole dire che la frequenza della radiazione di radiofrequenza assorbita da un dato nucleo è fortemente influenzata dal suo intorno chimico, ossia dagli elettroni e dai nuclei ad esso vicini. Ne segue che i parametri che determinano la frequenza a cui risuona un certo nucleo sono:

- la densità elettronica attorno al nucleo in esame, che è legata alla elettronegatività degli atomi presenti nell'intorno del nucleo stesso, poiché maggiore è l'elettronegatività dei gruppi sostituenti, più la nube elettronica intorno al nucleo sarà povera, cioè più esso sarà deschermato.
- il fenomeno dell'anisotropia diamagnetica dei gruppi funzionali.

Per spiegare quest'ultimo fenomeno, che si verifica solo per alcuni gruppi funzionali (soprattutto quelli dotati di una nuvola elettronica π che può generare campi magnetici relativamente intensi), bisogna ricordare il fatto che i legami chimici sono in genere magneticamente anisotropi (hanno, cioè, un comportamento magnetico diverso nelle tre direzioni dello spazio); ne segue che i momenti magnetici indotti dal campo esterno applicato non sono uguali in tutte le direzioni dello spazio e, quindi, lo schermaggio di un nucleo dipende dalla sua posizione rispetto a questi legami, cioè dalla sua posizione nella geometria della molecola. In particolare, le possibili orientazioni dello scheletro carbonioso di una molecola organica all'interno del campo magnetico applicato non sono tutte magneticamente equivalenti.

Fino ad ora si è parlato di frequenze di risonanza di un nucleo, tuttavia, nella scala delle ascisse di uno spettro NMR non è mai riportata tale grandezza, né il campo magnetico, ma la differenza, espressa in ppm, tra il campo (o frequenza) a cui risuona un protone (o un carbonio) e quello a cui risuona il protone (o il carbonio) di una molecola campione (in genere, tetrametilsilano, TMS), che è preso come 0 della scala. Questa differenza viene detta spostamento chimico assoluto (*chemical shift*). Esso, però, risulta tanto maggiore quanto più grande è il campo applicato; pertanto, strumenti diversi forniscono spostamenti chimici assoluti diversi in rapporto all'intensità del loro campo magnetico. Per questo si preferisce utilizzare lo spostamento chimico relativo δ definito come il rapporto tra lo spostamento osservato rispetto al TMS (espresso in Hz) e la frequenza dell'oscillatore per il TMS (espressa in MHz). In questo modo, il valore di risonanza di un nucleo è indipendente dal modo con cui si è ottenuto lo spettro (mediante

scansione di campo o di frequenza) e dal valore del campo applicato. Per gli spettri $^1\text{H-NMR}$, l'asse dei δ generalmente si estende da 0 a 12 ppm, mentre in quelli relativi al ^{13}C è molto più grande e copre l'intervallo $0 \div 220$ ppm.

La tecnica NMR consente di ricavare informazioni sulla dinamica del sistema in esame, mediante l'analisi della larghezza di riga. Tale grandezza è associabile al cosiddetto tempo di correlazione, a sua volta legato, secondo il modello di Debye, a parametri strutturali del sistema (quali raggio e volume).

Si ricorda, inoltre, che in spettroscopia NMR si utilizzano normalmente solventi deuterati al fine di ridurre il segnale residuo relativo al solvente stesso; non solo, il segnale del solvente deuterato viene anche usato come riferimento per compensare, mediante un circuito detto *field frequency lock* o semplicemente *lock*, eventuali variazioni nel tempo del campo magnetico, in cui il campione viene immerso. Questo perché solitamente, per aumentare il rapporto segnale/rumore, vengono acquisiti ed addizionati diversi segnali NMR ed è, quindi, necessario che durante tale procedura, le frequenze del segnale rimangano costanti. Tuttavia, a causa di piccole variazioni nell'intorno studiato, il campo magnetico subisce delle lievi variazioni, che vengono compensate utilizzando un segnale NMR come riferimento in un circuito di controllo (cioè nel *lock*).^[60]

4.2.1 Esperimento base

Come già accennato, la spettroscopia NMR sfrutta il fatto che un nucleo con spin non nullo, possedendo momento magnetico, interagisce con un eventuale campo magnetico, che agisce su di esso.

In presenza di un campo esterno, il momento magnetico totale di un insieme di spin non è nullo, in quanto la distribuzione dei momenti magnetici non è isotropa; inoltre, in presenza del campo esterno, il momento magnetico di ogni spin inizia a ruotare intorno all'asse del campo applicato (precessione), mantenendo costante l'angolo fra l'asse di spin ed il campo stesso. La somma vettoriale dei momenti magnetici di tutti gli spin dà luogo ad una magnetizzazione netta non nulla lungo il campo magnetico esterno, la cui direzione viene scelta convenzionalmente come asse z del sistema di riferimento. In un esperimento NMR il sistema di spin immerso nel campo esterno \vec{B}_0 (statico) viene perturbato con un impulso di radiofrequenza, generato applicando per alcuni microsecondi un campo magnetico \vec{B}_1 oscillante ortogonale a \vec{B}_0 . \vec{B}_1 è risonante con la frequenza di precessione degli spin intorno al campo statico; per questo motivo esso ha un notevole effetto sugli spin nucleari, benché sia ordini di grandezza più piccolo del campo statico. L'applicazione del campo oscillante per un tempo t determina la rotazione del momento magnetico di ogni spin di un angolo che dipende da t stesso; in altre parole, l'impulso di radiofrequenza applicato ruota la magnetizzazione netta di

un angolo che dipende dalla durata di t . Il vettore magnetizzazione inizia così un moto di precessione attorno all'asse z . Quando l'impulso applicato cessa, l'energia assorbita dai nuclei risonanti viene lentamente ceduta agli atomi vicini a causa di fenomeni di rilassamento, e il vettore magnetizzazione decade e si riporta al valore iniziale. Tale decadimento è ciò che viene registrato in un esperimento NMR. Il segnale raccolto, oscillante con la frequenza di Larmor dei nuclei in esame, viene detto libero decadimento dell'induzione (FID, *Free Induction Decay*). Esso è una funzione del tempo: la sua trasformata di Fourier consente di ottenere uno spettro NMR nel dominio delle frequenze. Se il sistema in analisi contiene nuclei tutti equivalenti che risuonano ad un'unica frequenza, lo spettro risultante conterrà un unico segnale a tale frequenza.^[64]

4.2.2 Spettroscopia ^1H -NMR

Uno spettro ^1H -NMR è costituito da tanti segnali quanti sono i protoni con intorno chimico diverso; questo perché atomi di H aventi lo stesso intorno chimico risultano magneticamente equivalenti e risuonano allo stesso valore di spostamento chimico δ_H . Inoltre, poiché lo spostamento chimico è determinato dall'intorno chimico, esso può essere correlato ai gruppi funzionali in funzione della loro distanza dal protone/protoni in esame (effetto induttivo). Generalizzando, è possibile affermare che i gruppi elettrone-attrattori hanno effetto deschermante e il protone risuonerà a campi più bassi (o frequenze più alte), quindi a valori maggiori di δ_H . Un'altra caratteristica degli spettri ^1H -NMR è il fatto che l'intensità del segnale è proporzionale al numero di idrogeni che generano il segnale stesso; ovvero, l'area sottesa da un certo picco (l'integrale) è direttamente proporzionale al numero di protoni che l'hanno generato.

4.2.3 Accoppiamento di spin

Come già accennato, uno spettro NMR è costituito da una serie di picchi di assorbimento che rappresentano i nuclei in esame (tipicamente ^1H o ^{13}C) con intorno chimico diverso. Inoltre, la densità della nube elettronica intorno al nucleo, a sua volta influenzata dai nuclei circostanti, determina l'intensità dell'effetto di schermo sul nucleo stesso. Tuttavia, si ha anche interazione tra i nuclei; essi, infatti, possono interagire tra loro:

- attraverso l'interazione spaziale diretta dipolo-dipolo;
- attraverso l'accoppiamento indiretto tramite i legami chimici.

L'interazione diretta fra due nuclei (accoppiamento dipolare) nasce dal fatto che un nucleo con spin non nullo genera un campo magnetico intorno a se stesso, di

cui risente un nucleo ad esso vicino. L'accoppiamento dipolare dipende dalle orientazioni relative degli spin dei due nuclei interagenti e dal vettore internucleare. Allo stato liquido le interazioni dirette dipolo-dipolo sono mediate a zero dalle veloci riorientazioni dei vettori internucleari, mentre allo stato solido risultano molto significative e si manifestano con allargamento dei segnali, di entità diversa a seconda che le interazioni siano omo- o eteronucleari.

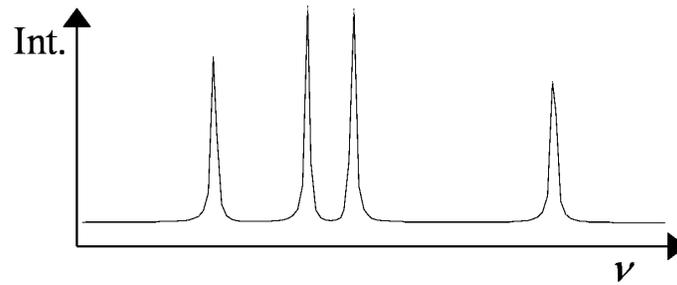
Per quanto riguarda l'interazione fra due nuclei tramite gli elettroni di legame (accoppiamento indiretto), essa risulta di grande utilità per l'interpretazione degli spettri NMR in soluzione, mentre allo stato solido risulta trascurabile rispetto all'interazione dipolare.

Infine, un fattore da tenere in considerazione nell'interpretazione delle risonanze presenti in uno spettro NMR è l'abbondanza naturale del nucleo in esame. Il ^{13}C , infatti, è una specie a bassa abbondanza naturale (1,1%) (per questo motivo non si osservano accoppiamenti dipolari tra nuclei ^{13}C), mentre sono rilevanti le interazioni $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, vista l'abbondanza naturale dei nuclei ^1H (99,98%).^[64]

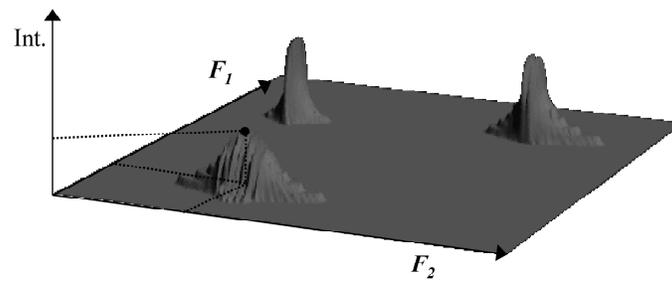
4.2.4 Spettroscopia 2D-NMR

Un'altra tecnica strumentale molto utilizzata per la determinazione strutturale di campioni complessi si basa sulla correlazione bidimensionale (2D-NMR). Contrariamente a quanto accade in uno spettro 1D-NMR, in cui viene data l'intensità del segnale NMR in funzione di un'unica frequenza (di un unico spostamento chimico), uno spettro 2D-NMR è il grafico di un'intensità in funzione di due frequenze (di due spostamenti chimici), indicate rispettivamente con F1 e F2 (Figura 4.3). Ogni picco dello spettro definisce due frequenze di risonanza e mette, quindi, in relazione i due nuclei che risuonano a quelle frequenze. La correlazione tra i nuclei può avvenire lungo i legami chimici oppure attraverso interazioni nello spazio. Il significato della correlazione dipende dal particolare tipo di esperimento 2D che si sta effettuando.

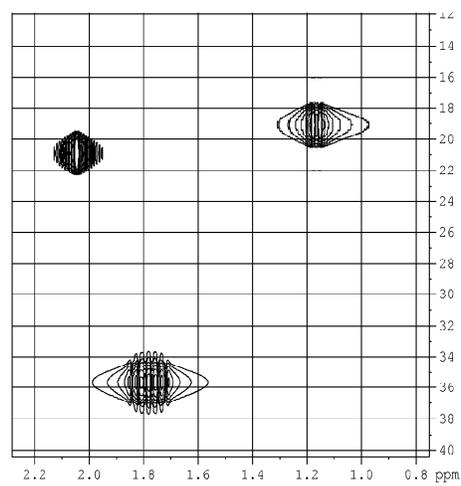
Per rappresentare su carta (quindi in due dimensioni) un esperimento 2D-NMR si utilizzano normalmente le curve di livello (cioè curve che uniscono punti dello spettro in cui l'intensità è la stessa), esattamente come avviene nelle carte geografiche (Figura 4.4). In questa configurazione, gli assi mostrati sono F1 e F2 e i picchi di correlazione appaiono come serie di cerchi concentrici (mappe), le cui coordinate sono gli spostamenti chimici dei nuclei messi in correlazione (perché accoppiati, vicini nello spazio, ecc.).



(a) Spettro 1D-NMR



(b) Spettro 2D-NMR

Figura 4.3: Esempi di spettri 1D-NMR e 2D-NMR.*Figura 4.4:* Rappresentazione di uno spettro 2D-NMR in cui sono evidenziate le mappe di correlazione $^1\text{H}-^1\text{H}$.

Correlazioni eteronucleari $^1\text{H}-^{13}\text{C}$

In generale, mediante esperimenti 2D si possono investigare le correlazioni omonucleari, cioè tra nuclei uguali ($^1\text{H}-^1\text{H}$), ed eteronucleari (per esempio $^1\text{H}-^{13}\text{C}$) presenti nel campione. Nel nostro caso sono state studiate le correlazioni eteronucleari mediante esperimenti $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ con rivelazione del protone (e quindi con la sensibilità del protone), impostando le seguenti sequenze d'impulsi: HMQC (acronimo di *Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*) e HMBC (acronimo di *Heteronuclear Multiple Bond Coherence*). In un esperimento HMQC si osservano solo gli accoppiamenti tra i protoni e i nuclei ^{13}C direttamente legati fra loro (accoppiamenti tramite un solo legame), eliminando gli accoppiamenti protone-carbonio *long-range* (a lungo raggio, cioè accoppiamenti attraverso due o tre legami); un esperimento HMBC, invece, si basa su questi accoppiamenti a lungo raggio, consentendo quindi di avere uno spettro estremamente diagnostico, sebbene talvolta risulti affollato di segnali (Figura 4.5). Mediante la sequenza HSQC (acronimo di *Heteronuclear Single Quantum Coherence*), più complicata rispetto alla HMBC come numero di impulsi, ma conseguentemente più sensibile ad imperfezioni nella loro fase e durata, è stato poi possibile indagare correlazioni eteronucleari non solo $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, ma anche $^1\text{H}-^{15}\text{N}$.^[60, 64]

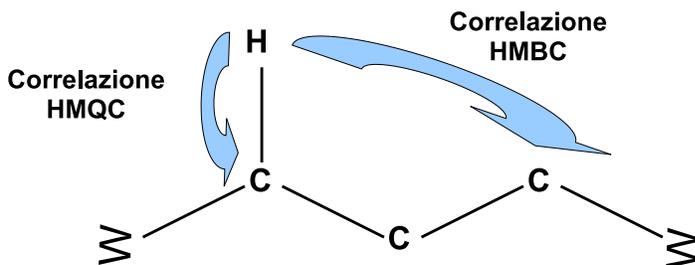


Figura 4.5: Schema relativo alla correlazione eteronucleare $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMQC e ad una correlazione eteronucleare HMBC (^3J , solitamente la più intensa).

Mediante il metodo INEPT (*Insensitive Nuclear Enhancement by Polarization Transfer*) è possibile classificare i segnali relativi a nuclei di carbonio. Tale tecnica si basa sull'influenza del protone sui tempi di rilassamento del ^{13}C e può essere applicata in vari modi. Uno dei più comuni consente di separare i segnali dei carboni metilici e metinici da quelli metilenici. Inoltre, con tale metodo, gli atomi di C quaternari hanno segnale nullo.

Per gli esperimenti di spettroscopia NMR si è utilizzato uno spettrometro Bruker Avance 400, equipaggiato con un *probe* 5 mm BBI (*inverse broad band*). I dati sono stati acquisiti utilizzando il programma XWINNMR (versione 1.3) e processati mediante l'impiego dei programmi Bruker TOPSPIN (versione 1.3) e MestReC.

4.2.5 Miscela di benzene

Per quanto riguarda i depositi ottenuti trattando una miscela di benzene, le analisi NMR sono state condotte in soluzione a 298,2 K, operando a 400,13 MHz e a 160,38 MHz per registrare, rispettivamente, gli spettri ^1H e quelli del ^{13}C . I valori degli spostamenti chimici (*chemical shift*) sono riferiti al segnale residuo a $\delta_H = 2,05$ ppm per l'acetone- d_6 ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$).

4.2.6 Miscela di metano

Per i depositi ottenuti trattando una miscela di metano, gli spettri ^1H -NMR sono stati registrati in soluzione a 298,2 K, operando a 400,13 MHz. I valori degli spostamenti chimici sono riferiti ai segnali residui dei solventi deuterati a $\delta_H = 2,05$ ppm e $\delta_H = 7,25$ ppm, rispettivamente per l'acetone- d_6 ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) e il cloroformio deuterato (CDCl_3). Per quanto riguarda gli esperimenti bidimensionali HMQC (*Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*) e HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*), questi sono stati condotti in cloroformio deuterato a temperatura ambiente, impostando un ritardo di 3,4 ms per la tecnica INEPT (*Insensitive Nuclear Enhancement by Polarization Transfer*), e un ritardo di 50 ms per l'evoluzione dovuta all'accoppiamento a lungo raggio negli esperimenti HMBC.

4.3 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettroscopia infrarossa è una spettroscopia di vibrazione, ampiamente utilizzata e conosciuta. Per questo motivo non ci soffermeremo sugli aspetti teorici generali, ma daremo solo alcune nozioni relative al fenomeno della riflettanza totale attenuata (ATR, acronimo di *Attenuated Total Reflectance*).

È noto che quando un fascio di radiazioni passa da un mezzo più denso ad uno meno denso, si verifica una riflessione e che la frazione di fascio incidente che viene riflessa aumenta all'aumentare dell'angolo di incidenza, fino a raggiungere un valore critico, per il quale si ha riflessione completa. Inoltre, è stato dimostrato che durante tale processo, il fascio si comporta come se penetrasse per un piccolo tratto nel mezzo meno denso, prima di essere riflesso. La profondità di penetrazione dipende dalla lunghezza d'onda, dall'indice di rifrazione dei due materiali e dall'angolo di incidenza del fascio e può variare da una frazione di lunghezza d'onda a molte lunghezze d'onda. La radiazione che penetra viene detta onda evanescente; tale radiazione può essere assorbita dal mezzo meno denso. Ciò determina una attenuazione del fascio in corrispondenza delle lunghezze d'onda delle bande

di assorbimento (fenomeno della riflettanza totale attenuata). La tecnica ATR viene utilizzata per ottenere spettri IR di campioni opachi o difficili da trattare, quali solidi a bassa solubilità, films, fibre, paste, adesivi e polveri. Essa determina, però, uno spostamento delle lunghezze d'onda di assorbimento e una certa distorsione delle bande; ne segue che per l'interpretazione qualitativa delle bande è necessario fare riferimento a cataloghi registrati in ATR. Inoltre gli spettri delle sostanze sono confrontabili solo se registrati con lo stesso angolo di incidenza.^[63]

Lo strumento utilizzato per l'acquisizione IR è uno spettrometro infrarosso a trasformata di Fourier, in cui la radiazione contenente tutte le lunghezze d'onda IR viene emessa dalla sorgente e divisa in due raggi secondo lo schema riportato in Figura 4.6. Le diverse lunghezze delle distanze percorse dai due raggi determinano una sequenza di interferenze costruttive e distruttive, causando una variazione nelle intensità di assorbimento della radiazione da parte del campione. L'interferogramma così ottenuto viene convertito da grafico nel dominio del tempo a spettro nel dominio delle frequenze mediante trasformata di Fourier. Lo spettro IR completo viene, quindi, ottenuto calcolando la trasformata di Fourier in punti successivi durante la variazione omogenea e continua della posizione dello specchio mobile B (Figura 4.6). Gli spettrometri FT-IR presentano diversi vantaggi rispetto a quelli a dispersione, il primo dei quali è dovuto al fatto che questi strumenti sono costituiti da pochi componenti ottici e non impiegano alcuna fenditura che possa attenuare la radiazione. Di conseguenza, la potenza delle radiazioni che raggiungono il rivelatore è molto maggiore che negli strumenti a dispersione (in cui la necessità di impiegare strette fenditure limita l'energia passante), cosa che determina dei rapporti segnale/rumore molto più elevati, solitamente di almeno un ordine di grandezza superiore (vantaggio di Jacquinot o di energia passante). Il secondo vantaggio è rappresentato dall'estrema accuratezza e precisione nell'individuazione delle frequenze di assorbimento e dalle alte risoluzioni ($> 0,1 \text{ cm}^{-1}$, che consente di effettuare la media dei segnali, cosa che porta ad un ulteriore miglioramento del rapporto segnale/rumore, e la correzione del segnale di fondo mediante sottrazione spettrale. Infine, il terzo vantaggio è dato dall'arrivo simultaneo al rivelatore di tutte le radiazioni emesse dalla sorgente, permettendo l'acquisizione dell'intero spettro anche in tempi molto brevi ($< 1 \text{ s}$). Va comunque precisato che i rivelatori a risposta veloce impiegati con gli strumenti interferometrici presentano una minore sensibilità, cosa che riduce parzialmente il vantaggio determinato da una maggiore energia passante.^[63]

Per gli esperimenti di spettroscopia FT-IR è stato utilizzato uno spettrofotometro Bruker Optics FT-IR EQUINOX 55, equipaggiato con un rivelatore costituito da un cristallo di solfato di triglicina deuterato (DTGS), e con un *beam splitter* di bromuro di potassio (KBr). Tutti i campioni sono stati analizzati nell'intervallo

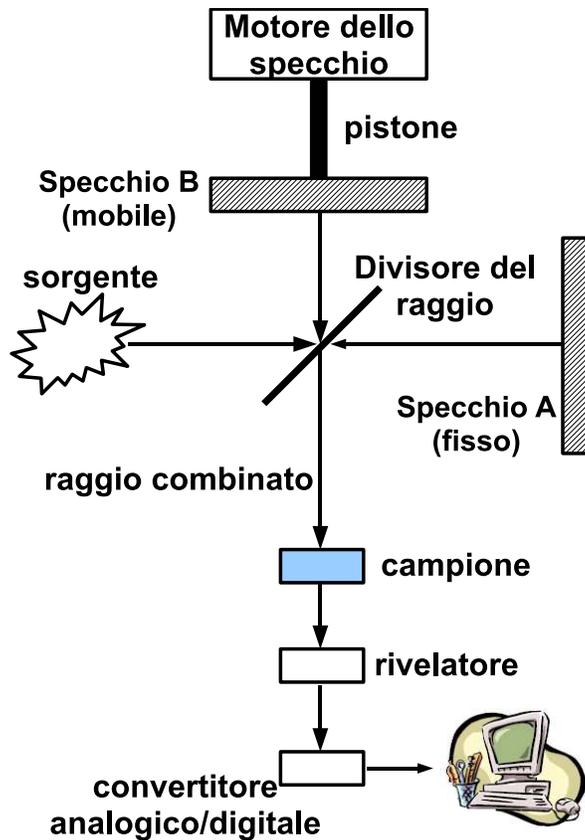


Figura 4.6: Schema di uno spettrometro FT-IR.

spettrale compreso tra 500 e 4000 cm^{-1} , con una risoluzione spettrale di 4 cm^{-1} . Per l'analisi dei depositi in soluzione è stata impiegata la tecnica ATR. Per la gestione dello strumento e l'acquisizione e manipolazione degli spettri si è utilizzato il programma OPUS/IR.

4.4 Spettroscopia di emissione ottica (OES)

Una tecnica in grado di fornire molte informazioni sulla composizione della fase plasma è la spettroscopia di emissione ottica. Tale tecnica è stata utilizzata per investigare sia la fase plasma nella scarica coassiale, sia quella nella scarica a piatti piani e paralleli, mediante l'utilizzo di due apparati sperimentali diversi, che verranno descritti in seguito.

Le emissioni prese in considerazione sono quelle relative:

- al sistema secondo positivo dell'azoto (SPS): $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g)$;
- alla sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+)$.

4.4.1 Introduzione sulle emissioni studiate

Sistema secondo positivo dell'azoto molecolare (2.PG o SPS)

L'emissione $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$, che prende il nome di sistema secondo positivo dell'azoto molecolare (2.PG o SPS), rappresenta una delle emissioni più intense che si possono rivelare in una scarica contenente azoto; essa può essere osservata sia operando a bassa pressione, sia a pressione atmosferica.^[65] Responsabile principale di tale emissione in scarica è il processo di eccitazione per impatto elettronico sullo stato elettronico fondamentale dell'azoto molecolare, mediante il quale i cinque livelli vibrazionali dello stato $N_2(C)$ possono essere facilmente popolati. La rivelazione di tale sistema consente di ottenere informazioni indirette sulla scarica stessa (come la temperatura elettronica T_e e la temperatura vibrazionale T_v dello stato fondamentale); la distribuzione vibrazionale $C^3\Pi_u$ in scarica contiene, infatti, utili informazioni sui responsabili dell'eccitazione, quali gli elettroni liberi e l'insieme rovibronico dello stato elettronico fondamentale. Per questo motivo è stata e viene tutt'ora usata come utile metodo diagnostico per questo tipo di scariche gassose.^[66, 67, 68, 69, 70] Nel seguito verrà data una breve descrizione del modello teorico seguito per estrarre informazioni sulla scarica mediante la registrazione degli spettri OES del secondo positivo dell'azoto.

Si supponga che l'unico processo di eccitazione in gioco sia l'impatto elettronico. Allora, l'evoluzione temporale delle popolazioni C_v dei livelli vibrazionali dello stato $N_2(C)$ può essere descritta dalla seguente relazione:

$$\frac{dC_v}{dt} = n_e \sum_{j=0}^{10} k_{vj}^{XC} X_j - (k_v^Q X + A_v) C_v + \sum_{w=v+1}^4 k_{wv} X C_w \quad (4.1)$$

dove:

- $n_e \sum_{j=0}^{10} k_{vj}^{XC} X_j$ descrive il processo di eccitazione per impatto elettronico $(X, j) \rightarrow (C, \nu)$;
- $k_v^Q X C_v$ descrive il *quenching* collisionale;
- $A_v C_v$ descrive il *quenching* radiativo;
- $\sum_{w=v+1}^4 k_{wv} X C_w$ descrive il processo di rilassamento vibrazionale $(C, w) \rightarrow (C, \nu)$;

mentre i coefficienti k_{vj}^{XC} , k_v^Q e k_{wv} rappresentano le costanti di velocità dei singoli processi elencati sopra, A_v è la velocità del *quenching* radiativo e X è la densità della specie responsabile del *quenching* collisionale. Si ricorda poi che il termine relativo al rilassamento vibrazionale è $\neq 0$ solo se $w > v$, e che per $v + 1 > 4$ la

somma sui w formalmente non contiene elementi, poiché lo stato $N_2(C)$ può avere al massimo cinque livelli vibrazionali. Inoltre, scrivendo $X = \sum_j X_j$ si assume che le costanti di velocità collisionali siano indipendenti dal livello vibrazionale dello stato fondamentale considerato. I coefficienti k_{vj}^{XC} sono legati alla funzione di distribuzione dell'energia elettronica e alla sezione d'urto dalla relazione di proporzionalità:

$$k_{vj}^{XC} \propto \int_{E_{soglia}}^{\infty} n_e f(E) v \sigma(E) dE. \quad (4.2)$$

Per calcolarli si ipotizza una distribuzione dell'energia elettronica $f(E)$ di tipo Maxwelliano ($\propto \exp^{-E/(kT_e)}$), che è una approssimazione molto ragionevole a pressione atmosferica, e si sfruttano le sezioni d'urto riportate in [71] per $j = 0$, ed estese ai livelli $j = 1 \div 10$ mediante l'introduzione di una correzione dovuta ai fattori di Franck-Condon della transizione $X-C$ [72] e allo spostamento dell'energia di soglia. Inoltre, si assume anche che i livelli con $j > 10$ non diano contributo apprezzabile, in quanto poco popolati.

In approssimazione di stato stazionario (non del tutto realistica nel caso di regime di scarica filamentare), si può scrivere:

$$n_e \sum_{j=0}^{10} k_{vj}^{XC} X_j = (k_v^Q X + A_v) C_v - \sum_{w=v+1}^4 k_{wv} X C_w, \quad (4.3)$$

che viene risolta usando T_e e T_v come parametri. Le popolazioni così ottenute vengono confrontate con quelle sperimentali dedotte dagli spettri di emissione. Da tale confronto è possibile ricavare le temperature T_e e T_v che meglio riproducono i dati sperimentali.

Sistema violetto del CN

Un'emissione molto intensa che può essere facilmente osservata in una scarica a pressione atmosferica di una miscela composta di azoto e idrocarburi è l'emissione $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$, che prende il nome di sistema violetto del CN.[65] Tale emissione è stata oggetto del nostro studio nel caso di scarica a barriera dielettrica sia in azoto/benzene, che in azoto/metano. Particolare attenzione è stata dedicata alla ricerca dei meccanismi di formazione degli stati $CN(B)$ e $CN(X)$ all'interno delle nostre scariche.

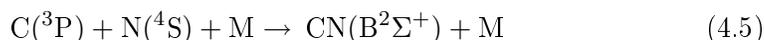
Prima di presentare le caratteristiche tecniche della strumentazione usata per tali investigazioni spettroscopiche, si ricordano brevemente alcune risultanze sperimentali riscontrabili in pubblicazioni recenti e non. In letteratura, infatti, è possibile imbattersi in numerosi lavori, condotti a bassa pressione, anche abbastanza datati, riguardanti lo studio dell'eccitazione degli stati $CN(B^2\Sigma^+)$ e

CN(A²Π) (responsabile quest'ultimo di un'altra forte emissione del CN, detta sistema rosso, difficilmente osservabile ad alta pressione). Risulta, invece, alquanto ostico trovare degli articoli relativi ad indagini effettuate a pressione atmosferica. In [73] vengono presentati tre diversi tipi di eccitazione vibrazionale dello stato CN(B), ricavati dall'analisi di fiamme in azoto contenenti idrocarburi alogenati, ciano-derivati, metano e acetilene. In particolare, in condizioni di fiamma blu (*blue flame*), viene riscontrata una distribuzione vibrazionale fino al livello $\nu = 15$, in cui i livelli $\nu = 5 \div 7$ risultano molto popolati. Un primo meccanismo introdotto per spiegare una distribuzione di questo tipo risulta essere il seguente:



in cui il ruolo di N* viene fatto svolgere, di volta in volta, da sistemi diversi. In particolare, in [74] viene proposto come N* il metastabile dell'azoto, N₂(A³Σ_u⁺), con una velocità di reazione pari a 1×10^{-10} cm³/s. Tuttavia, in successive pubblicazioni ([75, 76]) tale ipotesi viene accantonata, in quanto si è visto che l'emissione sistema violetto non subisce variazioni in presenza di mercurio, essendo quest'ultimo un forte smorzatore (*quencher*) del metastabile. Pertanto, in [76] viene proposto per ricoprire il ruolo di N* l'azoto molecolare eccitato vibrazionalmente, N₂(X, $\nu \geq 12$), riscontrando una velocità di reazione pari a $1,66 \times 10^{-11}$ cm³/s. In [77] viene presentato uno studio sperimentale, corredato di modello teorico, in cui si afferma che l'eccitazione di CN(B) deriva dalla reazione 4.4 con N* rappresentato sia da N₂(A³Σ_u⁺), che da N₂(X, $\nu \geq 12$), con una prevalenza del metastabile nel caso di scarica pulsata di breve durata. Tuttavia, lo spettro del sistema violetto riportato in [77] mostra una ridotta eccitazione vibrazionale.

Un secondo meccanismo in grado di produrre l'eccitazione di CN(B) può essere il seguente processo ricombinativo:



In [78] la distribuzione della *blue flame* viene attribuita a tale meccanismo, la cui velocità di reazione risulta essere pari a $9,4 \times 10^{-33}$ cm⁶/s. L'eccitazione del CN(B) viene attribuita, per quanto riguarda i livelli $\nu \geq 7$, a trasferimenti di energia dal precursore CN(⁴Σ⁺) del metastabile, formatosi per la 4.5, mentre per i livelli vibrazionali inferiori si fa riferimento ad un meccanismo di popolazione derivante da trasferimenti di energia dallo stato CN(A). Ciò dà origine ad un caratteristico aumento nel sistema violetto delle emissioni provenienti dal livello $\nu = 7$, utilizzato in seguito per determinare la densità degli atomi di carbonio nella zona di *flowing afterglow* di una scarica a microonde in N₂/CH₄.

Il terzo meccanismo, proposto in [79] e in [73] per spiegare l'eccitazione di

CN(B), risulta essere:



Tale processo presenta un'esotermicità di 1,09 eV, risultando, quindi, in grado di determinare l'eccitazione dei primi tre livelli vibrazionali dello stato elettronico CN(B). In [79] e in [73] il processo 4.6 viene indicato come il responsabile della cosiddetta distribuzione P₂, in cui l'emissione proviene solamente dai livelli più bassi, in particolare dai livelli $\nu = 0$ e 1. In [80] viene riportato il valore di $1,6 \times 10^{-11}$ cm³/s per la velocità di reazione di un processo del tipo $\text{N} + \text{CH} \rightarrow$ prodotti.

Infine, come ultimo meccanismo reattivo in grado di determinare un'intensa distribuzione vibrazionale di CN(B), viene riportato, in letteratura, il processo di ricombinazione dissociativa di elettroni con lo ione HCN⁺ dell'acido cianidrico. Tale meccanismo è stato recentemente studiato in [81], visto l'interesse sviluppatosi negli ultimi anni per la chimica delle ionosfere planetarie, in particolare per lo studio dell'atmosfera di Titano.

In letteratura sono rintracciabili anche diversi studi riguardanti il ruolo dei depositi solidi nella formazione e nel tipo di emissione del CN. In [82], per esempio, vengono riportati gli spettri di emissione registrati in una scarica DC equipaggiata con elettrodi di grafite, in cui viene trattato dell'azoto ad una pressione di 1 mbar. Tali spettri ad alta risoluzione mostrano una forte eccitazione dello stato B del CN; inoltre, dalla loro analisi è possibile determinare una temperatura rotazionale T_{rot} e una temperatura vibrazionale T_{vib} di 10000 K. Ciò viene spiegato chiamando in causa la formazione di specie radicaliche del CN mediante reazioni esotermiche fra atomi di azoto in stati metastabili (stati P e D) e atomi di carbonio presenti nella superficie di grafite. Inoltre, viene anche affermato che il CN così formato sia il precursore degli strati depositati sulle pareti della sorgente. In [83], analisi attinometriche indicano che, in una scarica RF alimentata con una miscela di acetilene, azoto ed elio, parte dei radicali CN che producono l'emissione sistema violetto, si formano in seguito a reazioni che coinvolgono il deposito polimerico presente sulle pareti del reattore. In particolare, poiché in tali polimeri sono presenti dei gruppi ciano, viene affermato che il CN viene ottenuto mediante la rottura del legame tra il gruppo ciano in posizione terminale e la catena polimerica, attraverso il rilascio di energia da parte delle specie attive del plasma. Purtroppo, però, in tale lavoro non viene riportato alcuno spettro di emissione del sistema violetto.

4.4.2 Apparatii sperimentali

Scarica coassiale

Gli spettri di emissione ottica della fase plasma nella scarica coassiale sono stati registrati mediante l'utilizzo di uno spettrografo composto da un monocromatore Jobin Yvon microHR (lunghezza focale: 14 cm, reticolo da 1200 righe/mm, equipaggiato con un rivelatore CCD non raffreddato Ames Photonics GARRY 3000, costituito da 3000 *pixels* (larghezza: 7 μm ; altezza: 200 μm). Il segnale viene raccolto da un cavo di fibre ottiche, posizionato a poca distanza dal reattore coassiale. Tale strumento permette di rivelare solo le emissioni piú intense della scarica con una risoluzione spettrale (0,32 nm) tale da consentire la stima della temperatura rotazionale, mediante l'analisi del profilo della banda ro-vibronica. Per la gestione dell'apparato strumentale e l'acquisizione e manipolazione degli spettri si sono utilizzati dei programmi appositamente realizzati su piattaforma LabVIEW.

Scarica a piatti piani e paralleli

Per quanto concerne la scarica a piatti piani e paralleli, l'emissione ottica della fase plasma è stata prima raccolta da un telescopio 1 : 1 composto da due lenti di quarzo (\emptyset : 2 pollici; fl: 30 cm), e poi focalizzata verso l'ingresso frontale di un monocromatore SPEX 500M di lunghezza focale pari a 500 mm, equipaggiato con due reticoli, uno da 600 righe/mm e luminosità massima (*blaze*) a 500 nm, l'altro da 1800 righe/mm e *blaze* a 300 nm. Quindi, la luce in uscita dal monocromatore è stata rivelata in due modi diversi: in un caso, mediante un fotomoltiplicatore Hamamatsu R2949, la cui corrente in uscita è stata poi misurata mediante un oscilloscopio digitale Le Croy waveRunner 6030A; nell'altro caso, invece, mediante un rivelatore multicanale intensificato ICCD Andor DH5H7-18F-01. In entrambi i casi si sono realizzati esperimenti risolti nel tempo, sia all'interno che all'esterno del pacchetto di scarica, utilizzando lo stesso segnale TTL usato per modulare la tensione sinusoidale applicata agli elettrodi della scarica, per sincronizzare il *gate* del rivelatore ICCD e l'oscilloscopio.

Mediante l'utilizzo del fotomoltiplicatore si sono seguiti gli andamenti temporali dei segnali relativi alla sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto del CN e alla banda (0,0) del sistema secondo positivo dell'azoto. Tali misure risolte nel tempo sono, però, caratterizzate da una bassa risoluzione spettrale. La larghezza della banda spettrale è stata scelta in modo tale da rilevare il segnale di nostro interesse senza sovrapposizioni con altre emissioni. Inoltre sono stati utilizzati dei filtri metallici per evitare che il segnale mandasse in saturazione il fotomoltiplicatore. A seconda della sequenza monitorata, è stato necessario variare la larghezza della

fenditura del monocromatore (la larghezza massima della fenditura è di 3 mm); di conseguenza, non è possibile confrontare i segnali relativi a sequenze diverse, cosa invece possibile nel caso di segnali relativi alla stessa sequenza spettrale, ma registrati con condizioni di scarica diverse.

Infine, misurando il segnale OES della fase plasma con il rivelatore ICCD, è stato possibile ottenere degli spettri risolti nel tempo caratterizzati da una media risoluzione spettrale (larghezza della banda: $\sim 0,4$ nm). In questo caso, si sono seguiti gli andamenti temporali del segnale relativo alla sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto del CN.

4.5 Fluorescenza indotta da *laser* (LIF)

Prima di procedere con la descrizione delle misure effettuate e dell'apparato sperimentale usato per la registrazione degli spettri di fluorescenza e di eccitazione LIF, diamo una breve panoramica sulla tecnica spettroscopica impiegata.

4.5.1 Cenni teorici sulla tecnica LIF

A partire dagli anni Settanta si è registrata una forte evoluzione delle metodologie diagnostiche basate sui *laser* applicate allo studio dei plasmi; attualmente tali tecniche costituiscono una delle armi più efficaci per la comprensione delle cinetiche attive nel mezzo plasma.

In Figura 4.7 viene mostrato uno schema esplicativo del meccanismo LIF negli atomi e nelle molecole.

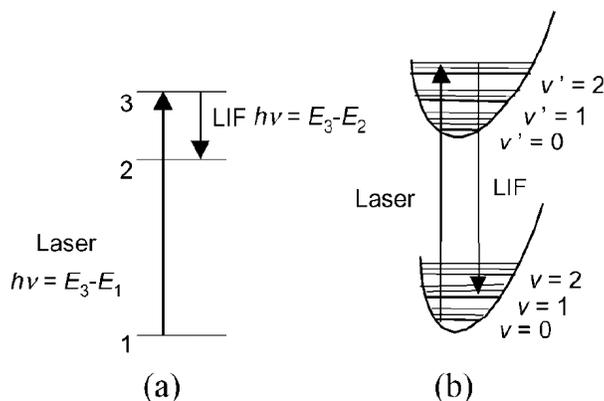


Figura 4.7: Schema del meccanismo LIF: (a) negli atomi e (b) nelle molecole.^[84]

La tecnica LIF permette di rivelare atomi, molecole o radicali nel loro stato fondamentale o in stati eccitati non radiativi a vita lunga. Essa può essere attuata impiegando sia *laser* in continuo, sia *laser* impulsati. Tuttavia, i primi sono caratterizzati da una bassa potenza, che determina un basso flusso di fotoni per

unità di tempo. Ne segue che la velocità di assorbimento non è molto grande e la fluorescenza che ne deriva presenta una bassa intensità, inferiore al segnale di *background* della fase plasma. Risulta, pertanto, più conveniente utilizzare i *laser* impulsati, i quali hanno potenze maggiori e sono, quindi, in grado di produrre segnali di fluorescenza di intensità superiore a quella dei segnali luminosi derivanti dalla normale emissione della scarica. Tra i *laser* impulsati accordabili i più usati, in quanto più economici, sono quelli a coloranti.

L'apparato diagnostico utilizzato per misure LIF consta di due o tre unità:

- una sorgente *laser* usata per pompare un colorante (*dye*): normalmente vengono impiegati *laser* a stato solido Nd:YAG con due possibili lunghezze d'onda di pompaggio (532 e 355 nm, che corrispondono, rispettivamente, alla seconda e alla terza armonica), oppure *laser* ad eccimeri nel vicino ultravioletto (con lunghezze d'onda comprese tra 307 e 380 nm, a seconda del gas usato).
- un *laser* a coloranti, contenente nella cavità un sistema di dispersione, che consente di ottenere una lunghezza d'onda che varia in modo continuo all'interno dell'intervallo spettrale del *dye*; i coloranti disponibili in commercio permettono di coprire un intervallo spettrale totale che va dal vicino UV alla regione del visibile (350 ÷ 800 nm).
- un sistema di generazione di radiazione UV per estendere l'emissione *laser* alla regione UV ($\lambda > 200$ nm): ciò viene conseguito mediante raddoppio della frequenza (cioè mediante generazione della seconda armonica) e/o missaggio di *laser* a coloranti in cristalli non lineari.

Quindi, con un fascio *laser* opportuno è possibile indagare in modo selettivo specie chimiche contenute nel plasma, inducendo in esse una transizione risonante tra lo stato che si vuole indagare (fondamentale, metastabile o un generico stato elettronico) ed un opportuno stato elettronico eccitato. Normalmente si sceglie una transizione elettronica spontanea proveniente dallo stato elettronico eccitato, come osservabile della LIF; dall'analisi di tale radiazione LIF è possibile ricavare informazioni sulle specie bersaglio contenute nel plasma, come la loro temperatura, la loro concentrazione e la loro energia traslazionale.

In Figura 4.8 viene mostrato il tipico apparato sperimentale usato per effettuare misure di spettroscopia LIF su un plasma.

Il segnale di emissione viene raccolto ortogonalmente alla direzione del fascio *laser* per evitare di rivelare anche la luce non assorbita dal campione. La radiazione emessa viene fatta passare attraverso la fenditura di ingresso di uno spettrometro, che separa le diverse lunghezze d'onda componenti la fluorescenza, e le invia in

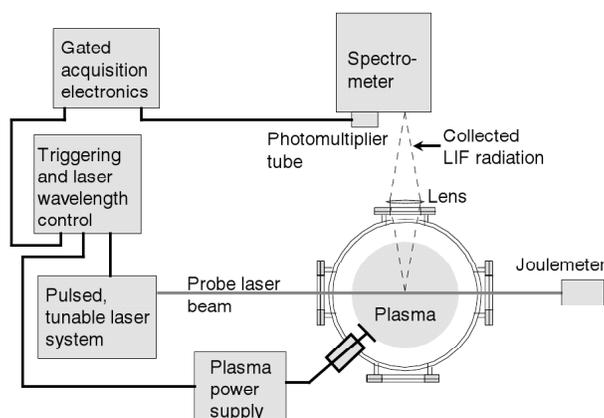


Figura 4.8: Tipica configurazione di un apparato sperimentale per spettroscopia LIF su plasma.^[84]

successione al rivelatore (un fotomoltiplicatore). Il segnale elettrico risultante viene rielaborato da un sistema di acquisizione sincronizzato con il *laser* stesso.

La spettroscopia LIF può essere impiegata per rivelare sia lo spettro di fluorescenza di una specie, sia il suo spettro di eccitazione. Nel primo caso, la frequenza del *laser* viene fissata alla frequenza di assorbimento delle specie in studio e lo spettro di emissione viene registrato in funzione della lunghezza d'onda λ dello spettrometro. Nel secondo caso, invece, viene selezionata una particolare lunghezza d'onda della fluorescenza e si registra l'intensità emessa a quella λ facendo variare la lunghezza d'onda della radiazione usata per eccitare il campione. In questo caso è possibile ottenere un'alta risoluzione spettrale, in quanto essa dipende solo dalla larghezza di riga del fascio *laser* e della banda di assorbimento, come mostrato in Figura 4.9.

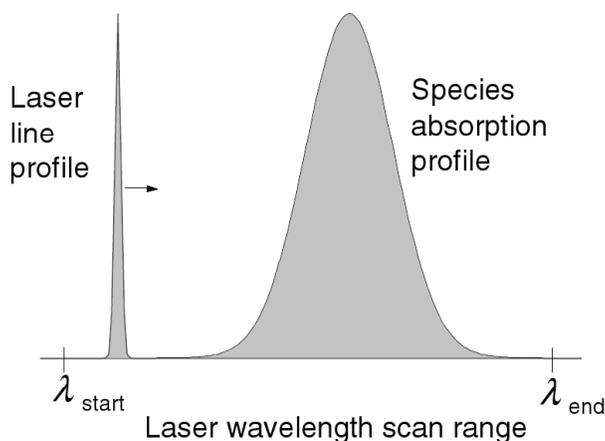


Figura 4.9: Rappresentazione schematica dell'acquisizione di uno spettro di eccitazione LIF.^[84]

L'intervallo spettrale ottenibile con l'apparato diagnostico descritto poco sopra, consente di produrre fotoni con un'energia tale da indurre la transizione al primo livello eccitato di numerosi atomi metallici e di varie molecole leggere o di radicali. Tuttavia, per la maggior parte degli atomi leggeri, come pure per diverse molecole e ioni, la differenza di energia tra lo stato fondamentale e il primo livello elettronico eccitato è nettamente superiore all'energia dei fotoni prodotti con i convenzionali *laser* a coloranti. Solitamente, infatti, per atomi leggeri come l'idrogeno, il carbonio, l'azoto e l'ossigeno, e per molte molecole e ioni, queste differenze di energie risultano superiori ai 6,5 eV. Ne segue che per causare la foto-eccitazione di queste specie chimiche è necessario disporre di fotoni con lunghezze d'onda inferiori ai 190 nm, cioè di fotoni nel lontano ultravioletto (VUV). Attualmente la generazione e propagazione di fotoni VUV è alquanto difficoltosa; pertanto, per ovviare a tale inconveniente, si preferisce eccitare tale specie chimiche mediante l'utilizzo di una variante della tecnica LIF (detta tecnica TALIF o LIF a due fotoni), basata sull'assorbimento simultaneo di due fotoni. Tale assorbimento multiplo induce una transizione risonante tra lo stato fondamentale e il primo livello elettronico eccitato permesso dalla regola di selezione ed il segnale di fluorescenza viene osservato alla lunghezza d'onda corrispondente alla diseccitazione radiativa di questo livello, come mostrato in Figura 4.10.

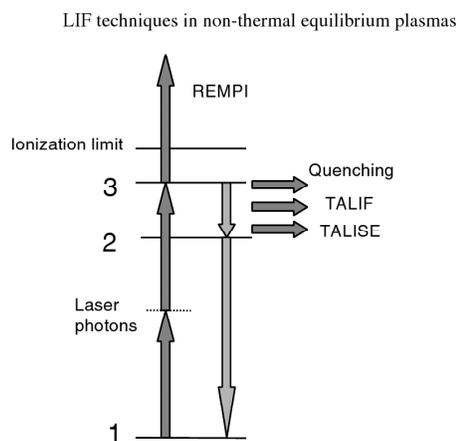


Figura 4.10: Diagramma delle energie in un esperimento LIF a due fotoni.^[84]

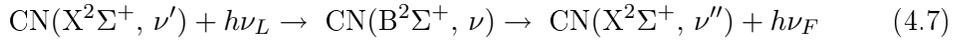
La probabilità di avere eccitazione a due fotoni è molto più bassa di quella ad un fotone. Per questo motivo è necessario utilizzare fasci *laser* molto intensi ($I_{laser} \geq 10^8 \text{ W/cm}^2$), cosa che avviene focalizzando il fascio *laser* nella regione del bersaglio.

Un caso particolare di LIF a due fotoni è la tecnica OODR-LIF (*Optical-Optical Double Resonance Laser Induced Fluorescence*), in cui entrambi i fotoni sono risonanti con una transizione elettronica, cosa che determina un aumento

della probabilità di assorbimento. Tale tecnica è stata usata per misurare la densità del metastabile dell'azoto $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in una scarica a barriera dielettrica sia in [85], sia in questo lavoro.

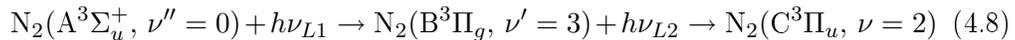
4.5.2 Esperimenti LIF sullo stato fondamentale del CN e OODR-LIF sul metastabile dell'azoto

Durante questo lavoro di tesi si sono condotti degli esperimenti di fluorescenza indotta da *laser* sullo stato fondamentale del CN. Tale processo, che comporta transizioni tra le bande del sistema violetto, può essere schematicamente rappresentato nel seguente modo:



dove $\nu - \nu' = 0$ e $\nu - \nu'' = -1$. Durante gli esperimenti LIF si è cercato di lavorare in una regione dello spettro in cui fosse possibile ottenere una buona separazione spettrale dalla lunghezza d'onda del *laser*, in modo da ridurre al minimo la luce del *laser* diffusa (quest'ultima risulta, infatti, abbastanza larga a causa della ridotta distanza tra le lamine di allumina). Per questo motivo si è scelto di prendere in considerazione la sequenza $\Delta\nu = -1$, benché essa presenti una bassa probabilità di emissione. Inoltre, si è scelto di non usare la sequenza $\Delta\nu = +1$, che presenta una probabilità di emissione paragonabile alla sequenza scelta $\Delta\nu = -1$, essenzialmente per due motivi: per prima cosa le bande della sequenza $\Delta\nu = +1$ sono molto fitte e ciò rende difficoltoso discriminare una banda dall'altra; in secondo luogo, tale sequenza cade nella regione spettrale della banda (0,1) del sistema secondo positivo (SPS) dell'azoto, che è molto intensa e, quindi, costituisce un segnale di fondo molto alto. Infine, non sono state usate le altre sequenze del sistema violetto del CN in quanto esse presentano delle probabilità di emissione molto basse.

Oltre alle misure LIF sullo stato fondamentale del CN, si sono condotti anche degli esperimenti di LIF a due fotoni sullo stato metastabile dell'azoto $N_2(A)$. Il processo OODR-LIF, che comporta l'eccitazione dello stato A dell'azoto molecolare mediante l'assorbimento di due fotoni, può essere schematicamente descritto nel seguente modo:



La banda (3,0) del primo sistema positivo dell'azoto molecolare, con testa di banda a 687,7 nm, viene pompata dal primo fascio *laser*, mentre il secondo genera i fotoni necessari per eccitare la banda (2,3) del secondo positivo dell'azoto a circa 350 nm.

Il livello $\nu = 0$, invece, non viene direttamente pompato a causa di difficoltà incontrate nella generazione della lunghezza d'onda appropriata. Entrambi i *laser* vanno accordati in prossimità delle teste di banda in modo da ottenere l'intensità di segnale massima.

4.5.3 Apparato sperimentale per le misure LIF

In Figura 4.11 viene mostrato lo schema dell'apparato diagnostico utilizzato per la caratterizzazione della fase plasma della scarica a piatti piani paralleli.

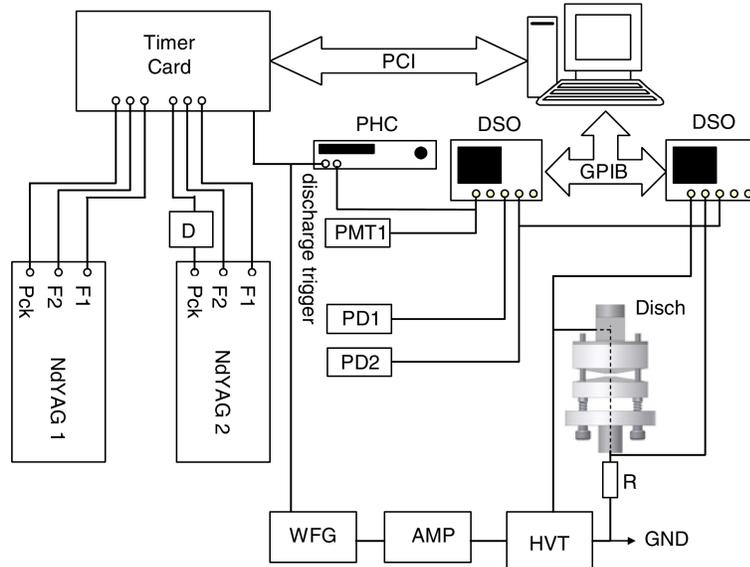


Figura 4.11: Schema dell'apparato diagnostico per gli esperimenti LIF e OODR-LIF, usato in [85] e nel presente lavoro.

Per gli esperimenti di fluorescenza indotta da *laser* (LIF) sullo stato fondamentale del $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ è stato usato un *laser* impulsato Nd:YAG. La lunghezza d'onda di interesse cade nell'intervallo $380 \div 390$ nm; per raggiungere tali lunghezze d'onda è stato necessario servirsi del colorante LDS 751 e di un generatore di seconda armonica BBO. La lunghezza d'onda del *laser* è stata monitorata mediante un misuratore di lunghezze d'onda High Finesse WS5, con un'accuratezza relativa pari a 5×10^{-6} . La larghezza dell'impulso è stata stimata in 10 ns, l'energia in 3 mJ, mentre la larghezza nominale della banda risultava pari a $0,4 \text{ cm}^{-1}$, che corrisponde a circa 0,006 nm nell'intervallo di lunghezze d'onda considerato. Il fascio *laser* è stato mandato in sorgente sfruttando le aperture di ingresso e di uscita dei gas.

Per realizzare gli esperimenti a due fotoni è stato usato un secondo *laser* impulsato Nd:YAG. Entrambi i *laser* utilizzano il medesimo colorante (LDS 798), mentre il secondo impiega un generatore di seconda armonica per raggiungere la regione

dei 350 nm. I *laser* sono stati sincronizzati via *software*, mediante l'utilizzo di una scheda in grado di gestire le lampade *flash* e le celle di Pockels. Inoltre, la posizione temporale relativa dei due *laser* è stata corretta, con una risoluzione inferiore al nanosecondo, ritardando il segnale di *trigger* di una delle due celle di Pockels, ed è stata monitorata raccogliendo due riflessioni dei fasci con due fotodiodi.

I segnali sono stati raccolti perpendicolarmente al fascio *laser* da un telescopio 1 : 1 composto da due lenti di quarzo (\emptyset : 2 pollici; fl: 30 cm), e focalizzati verso l'ingresso frontale del monocromatore SPEX 500M (larghezza massima della fenditura: 3 mm). La luce in uscita dal monocromatore è stata rivelata, a seconda del tipo di esperimento condotto, mediante il fotomoltiplicatore Hamamatsu R2949, oppure dal rivelatore multicanale intensificato ICCD Andor DH5H7-18F-01. La corrente in uscita dal fotomoltiplicatore è stata poi misurata con l'oscilloscopio digitale Le Croy waveRunner 6030A. Infine, anche in questo caso si è usato il segnale TTL utilizzato per modulare la tensione sinusoidale applicata agli elettrodi della scarica, per sincronizzare i *laser*, il *gate* del rivelatore ICCD (cioè la finestra temporale durante la quale è attivo il rivelatore) e l'oscilloscopio e poter, quindi, realizzare esperimenti risolti nel tempo, sia all'interno che all'esterno del pacchetto di scarica.

4.5.4 Classificazione delle misure LIF effettuate

Come detto in precedenza, la luce in uscita dal monocromatore è stata rivelata, a seconda del tipo di esperimento condotto, mediante il fotomoltiplicatore, oppure dal rivelatore ICCD. Nel primo caso, quindi, la fluorescenza è stata misurata calcolando il seguente integrale:

$$I_{LIF} = \int_0^{\infty} S(t) dt \quad (4.9)$$

dove la tensione $S(t)$ è la caduta di potenziale della corrente in uscita dal fotomoltiplicatore sulla resistenza interna da 50 Ω dell'oscilloscopio usato per registrare tale corrente. Tale integrale risulta proporzionale al flusso di fotoni di fluorescenza, ma non è un'intensità (la sua unità di misura, infatti, è $V \times s$). Il rilevamento completo della sequenza $\Delta\nu = -1$ per i livelli $\nu = 0 \div 9$ richiede una finestra spettrale larga 10 nm (da 412 a 422 nm). Si è utilizzata una rivelazione a banda larga, regolando la fenditura di entrata a 0,1 mm e quella di uscita a 3 mm. In questo modo è stata ottenuta una funzione di trasferimento trapezoidale con circa 9 nm di risposta piatta. Si è, quindi, cercato di posizionare la nostra finestra spettrale in modo tale da includere completamente la banda (0,1) nella regione di risposta piatta. Tuttavia, in questo modo si è penalizzato il rilevamento dei rami

R delle bande (4,5), (5,6) e (6,7); pertanto l'emissione da queste bande risulta leggermente sottostimata (in ogni caso la sottostima non supera il 10%).

Si sono, quindi, condotti tre tipi di esperimenti LIF:

- usando il fotomoltiplicatore e mantenendo fissa la lunghezza d'onda del *laser* ($\lambda = 387,735$ nm), si è misurato il segnale LIF con rivelazione spettrale a larga banda, eseguendo una scansione del ritardo rispetto al segnale TTL usato per modulare la scarica. Tale tipo di esperimento è servito per monitorare quasi esclusivamente il livello $\text{CN}(X^2\Sigma^+, \nu' = 0)$.
- utilizzando il rivelatore ICCD (larghezza del *gate*: 300 ns, sincronizzato con il *laser*), si è registrato lo spettro di fluorescenza all'interno della scarica corrispondente a determinati valori della lunghezza d'onda del *laser*.
- usando il fotomoltiplicatore ed eseguendo una scansione della lunghezza d'onda del *laser*, si è registrato il segnale LIF con bassa risoluzione spettrale per gli spettri di eccitazione *laser*.

4.6 Software per la simulazione degli spettri di emissione ottica e di fluorescenza

Sono state eseguite delle simulazioni sia degli spettri LIF (eccitazione e fluorescenza) del sistema violetto del CN, sia di quelli di emissione ottica. Tali simulazioni sono state realizzate usando il *software* DIATOMIC^[86], unitamente alle costanti spettroscopiche riportate in [87] (disponibili fino ai livelli $\nu' = 18$ e $\nu = 19$), e ai fattori di Franck-Condon riportati in [88] (disponibili fino ai livelli $\nu' = \nu = 11$). Inoltre, sono state effettuate delle simulazioni fino ai livelli $\nu' = \nu = 8$ sfruttando il programma LIFBASE^[89]; in questo modo è stato possibile avere un riscontro dei risultati ottenuti con DIATOMIC. I calcoli sono stati eseguiti utilizzando l'allargamento collisionale delle righe rotazionali e una funzione ideale (trapezoidale) per descrivere la fenditura del monocromatore. In particolare, quest'ultimo è stato determinato empiricamente mediante la simulazione dello spettro di eccitazione *laser*. Infine, per le simulazioni si è utilizzata una distribuzione rotazionale con una temperatura $T = 300$ K. La temperatura rotazionale può essere dedotta con una buona accuratezza (± 10 K) eseguendo un fit della testa di banda dei rami P della banda (0,0), che è libera da sovrapposizioni con altre bande dello stato CN(B). Le distribuzioni vibrazionali dello stato fondamentale e dello stato B del CN sono state dedotte in modo semi-quantitativo comparando, rispettivamente, gli spettri LIF e di emissione ottenuti dalle simulazioni, con quelli sperimentali. Non è stato possibile assegnare un errore ai valori

trovati delle popolazioni e considerare come accurate le popolazioni vibrazionali relative, per una serie di motivi e di difficoltà incontrate, quali:

- le bande delle sequenze sono molto sovrapposte. Ciò ha reso difficoltoso, se non addirittura quasi impossibile, discriminare in modo univoco i contributi relativi alle varie bande, sia nel caso degli spettri di emissione registrati con media risoluzione, sia in quello degli spettri LIF ad alta risoluzione.
- la diseccitazione elettronica di $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+, \nu)$ per collisione con molecole di N_2 può dipendere dal livello vibrazionale. Per tale meccanismo di diseccitazione, in [90] viene riportata una velocità di reazione pari a $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. A pressione atmosferica si ottiene una velocità di diseccitazione di circa $4,86 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, che è quasi 50 volte la velocità di emissione. Infine una dipendenza della diseccitazione collisionale da ν potrebbe avere delle ripercussioni sull'emissione relativa dei livelli vibrazionali dello stato B del CN.
- gli effetti del rilassamento vibrazionale e rotazionale non sono stati presi in considerazione nella simulazione dello spettro di eccitazione LIF, in cui si è assunto che la fluorescenza provenga solamente dal livello eccitato dal *laser*.
- si possono avere dei trasferimenti di energia verso livelli $\text{CN}(\text{A}^2\Pi, \nu \geq 10)$, che dipendono dal livello rotazionale.^[91]

Capitolo 5

Materiale

I solventi utilizzati per l'estrazione del deposito solido dalla sorgente e per le analisi FT-IR e GC-MS sono:

- esano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, PM = 86,18, $\geq 97,0\%$ (GC)) per HPLC, acquistato dalla ditta CHROMASOLV®;
- acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, PM = 58,081) per HPLC, acquistato dalla ditta Carlo Erba;
- metanolo (CH_3OH , PM = 32,042) per HPLC, acquistato dalla ditta Carlo Erba.

Come solventi deuterati per le analisi NMR si sono usati:

- acetone- d_6 "100%" ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, PM = 64,1164, confezione da 10 fiale da 0,75 ml, $\geq 99,6\%$) acquistato dalla ditta Euriso-top;
- cloroformio deuterato (CDCl_3 , PM = 120,384, confezione da 10 fiale da 0,75 ml, $\geq 99,8\%$) acquistato dalla ditta Euriso-top;
- cicloesano- d_{12} (C_6D_{12} , PM = 96,23, confezione da 10 fiale da 1,0 ml, $\geq 99,6\%$) acquistato dalla ditta Sigma-Aldrich.

Il benzene (C_6H_6 , PM = 78,12, per spettroscopia UV), utilizzato per eseguire i trattamenti al plasma e per effettuare le analisi APCI, è stato acquistato dalla ditta Fluka.

Per quanto riguarda i gas, le bombole sono state fornite dalla ditta Air Liquide con le seguenti caratteristiche:

- elio (He): bombola da 50 l, 200 bar, purezza cromatografica;
- azoto (N_2): bombola da 50 l, 200 bar, purezza cromatografica;

- argon (Ar): bombola da 50 l, 200 bar, purezza cromatografica;
 - metano (CH_4): bombola da 5 l, 150 bar, purezza N55 (99,9995%) per le misure con la scarica coassiale; bombola da 10 l, 150 bar, purezza N35 (99,95%) per gli esperimenti con la scarica a piatti piani paralleli.
-

Capitolo 6

Miscele di benzene trattate nella scarica coassiale: risultati sperimentali e discussione

Come anticipato nel paragrafo 2.1, molto interesse ha riscosso presso la comunità scientifica l'utilizzo dei plasmi non termici come mezzo per la decomposizione degli ossidi di azoto e di zolfo e dei composti organici volatili, tra cui il benzene. Nell'ottica di comprendere i meccanismi elementari cui va incontro tale specie chimica durante la scarica, si sono sviluppati diversi studi, nei quali il problema viene affrontato mediante l'impiego di vari dispositivi. La notevole carenza di investigazioni sperimentali condotte mediante l'utilizzo di una scarica silente operante a pressione atmosferica, ci ha spinto ad indagare i prodotti di scariche di miscele di benzene/azoto realizzate tramite l'impiego di un dispositivo coassiale operante a pressione atmosferica.

Per prima cosa si è deciso di procedere con la realizzazione di plasmi di benzene in atmosfera di argon (specie chimica con una bassa reattività), per imparare a controllare la scarica e poter tarare i metodi analitici; quindi si è passati ad investigare plasmi di miscele di benzene/azoto, che risultano essere un ambiente molto più reattivo del precedente. In entrambi i casi, si è osservata la formazione, sulle pareti delle superfici dielettriche della scarica, di un deposito solido di colore marrone, più o meno scuro a seconda dei tempi di trattamento. Per poter procedere all'analisi di tale deposito mediante le tecniche descritte nel capitolo 4, si è estratto il composto dal reattore mediante l'utilizzo di solventi opportuni. Tuttavia, tale operazione si è dimostrata essere più ostica del previsto, in quanto non sempre il campione risultava totalmente solubile nei solventi a nostra disposizione, soprattutto nel caso delle scariche con azoto. Parametro decisivo per il controllo della fase di estrazione si è dimostrato essere il tempo di scarica: più

lungo era il trattamento al plasma della miscela, infatti, maggiore era il quantitativo di deposito formatosi in scarica, ma anche meno solubile (e più scuro) esso risultava essere. Un buon compromesso tra livello di solubilità e quantitativo di campione depositato si è ottenuto con tempi di scarica di $10 \div 15$ min.

Il deposito estratto dal reattore è stato sottoposto ad analisi mediante l'utilizzo di tecniche diverse, in grado di fornire informazioni complementari sulla sua composizione. Oltre al prodotto solido, si è investigata anche la fase plasma della scarica mediante spettroscopia di emissione ottica. In questo modo è stato possibile ottenere informazioni dirette sugli intermedi prodotti durante la scarica. Inoltre, si sono condotti anche degli esperimenti di spettrometria di massa con sistema di ionizzazione APCI e di gascromatografia per ottenere ulteriori informazioni sulla composizione della fase gassosa: tali risultati verranno presentati nel corso del capitolo.

6.1 Analisi del deposito solido

Come già anticipato, il deposito solido, formatosi sulle pareti dei tubi di quarzo durante la scarica, è stato sciolto in opportuni solventi e sottoposto ad analisi. A seconda della tecnica analitica utilizzata, si è impiegato un solvente diverso (esano, acetone, diclorometano), idoneo alla tecnica in uso. Tuttavia, si è poi scelto di ripetere ogni misura utilizzando un unico solvente, sia per l'estrazione del prodotto dal reattore, sia per l'analisi stessa. In particolare, si è deciso di utilizzare l'acetone, sebbene sia un po' aggressivo in GC-MS, in quanto risultava il solvente più adatto per recuperare completamente il deposito dalle superfici dielettriche, soprattutto nel caso del solido ottenuto mediante scariche di benzene/azoto.

Nel seguito verranno presentati i risultati delle analisi condotte sui campioni ottenuti con scariche sia di benzene/argon, sia di benzene/azoto. Per abbreviare le cose, nella presentazione e discussione dei dati si farà riferimento ai due campioni chiamandoli semplicemente deposito di benzene/argon (C_6H_6/Ar) e deposito di benzene/azoto (C_6H_6/N_2), sottintendendo che derivano dal trattamento nella scarica coassiale della miscela gassosa corrispondente.

6.1.1 Analisi GC-MS

Una volta estratti i depositi dal reattore coassiale, si è provveduto ad effettuare delle analisi GC-MS per cercare di isolare i composti costituenti il campione. In Figura 6.1 viene presentato il cromatogramma ottenuto iniettando $1 \mu l$ di una soluzione concentrata di deposito di C_6H_6/Ar in acetone. Tale spettro GC mostra un segnale molto intenso a 7,41 min, a cui corrisponde uno spettro EI-MS, il cui

picco più intenso cade a m/z 154 (Figura 6.2a); tale segnale è stato attribuito al bifenile ($C_{12}H_{10}$, PM = 154, 21), composto aromatico costituito da due anelli benzenici legati tra loro mediante un legame semplice, in seguito al confronto degli spettri GC-MS ottenuti con quelli riportati nel *data base* dello strumento. Inoltre, come ulteriore verifica dell'assegnazione fatta, si è eseguita una corsa cromatografica, utilizzando la stessa rampa di temperature, per registrare il cromatogramma del bifenile commerciale ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) e verificare così il suo tempo di ritenzione. Il cromatogramma ottenuto ha evidenziato il perfetto accordo tra quest'ultimo tempo di ritenzione e quello del picco sperimentale da noi assegnato al bifenile.

Oltre al segnale del bifenile, il cromatogramma di Figura 6.1 mostra anche un picco abbastanza intenso a 13,22 min, il cui spettro EI-MS è riportato in Figura 6.2b. In base a tale spettro di massa e mediante confronto diretto del cromatogramma ottenuto con quelli riportati nel *data base* dello strumento, il picco con tempo di ritenzione RT = 13,22 min può essere attribuito al terfenile ($C_{18}H_{14}$, PM = 230, 30), composto aromatico costituito da tre anelli benzenici legati tra loro tramite un legame semplice.

Lo stesso metodo analitico utilizzato per l'analisi del deposito di C_6H_6/Ar è stato successivamente impiegato per registrare il cromatogramma relativo al campione di C_6H_6/N_2 (Figura 6.3). Tale spettro GC mostra un andamento diverso rispetto a quello relativo al deposito di C_6H_6/Ar . In questo caso, infatti, i picchi più intensi si hanno a 2,12 min e a 7,41 min; quest'ultimo viene nuovamente attribuito al bifenile, come conferma anche il suo spettro EI-MS (Figura 6.4b); il primo, invece, viene fatto risalire al benzonitrile (C_7H_5N , PM = 103, 12) mediante confronto con gli spettri riportati nel *data base* dello strumento. Lo spettro EI-MS, riportato in Figura 6.4a, conferma tale assegnazione. Per quanto riguarda il segnale relativo al terfenile (RT = 13,22 min), esso risulta molto meno intenso, relativamente all'intensità del prodotto principale, in confronto al caso precedente. Ciò può essere spiegato se si suppone che i meccanismi di formazione di composti azotati, quali il benzonitrile, costituiscano una via di sintesi competitiva rispetto ai processi che portano alla formazione del trimero e degli omologhi superiori.

6.1.2 Analisi FT-IR

Anche in questo caso si è proceduto all'analisi di entrambi i depositi ottenuti in seguito al trattamento nella scarica coassiale delle due miscele gassose. Si ricorda che tale analisi è stata condotta impiegando la tecnica ATR (*Attenuated Total Reflectance*, paragrafo 4.3). In Figura 6.5 vengono riportati i risultati ottenuti. Gli spettri presentano bande di assorbimento simili, tra le quali quelle di maggior interesse sono relative:

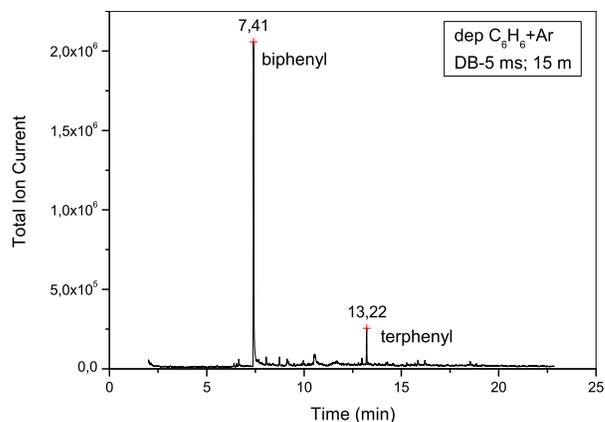
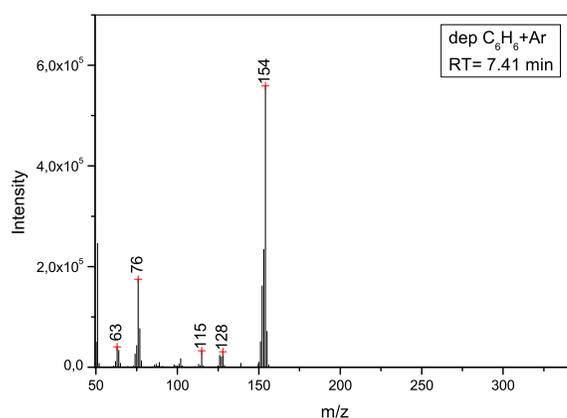
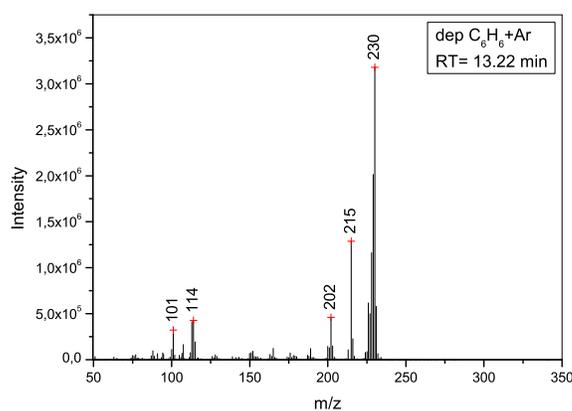


Figura 6.1: Gascromatogramma del deposito solido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela di C₆H₆/Ar.



(a) Spettro EI-MS del bifenile



(b) Spettro EI-MS del terfenile

Figura 6.2: Spettri EI-MS relativi ai picchi con tempo di ritenzione: (a) RT = 7,41 min e (b) RT = 13,22 min.

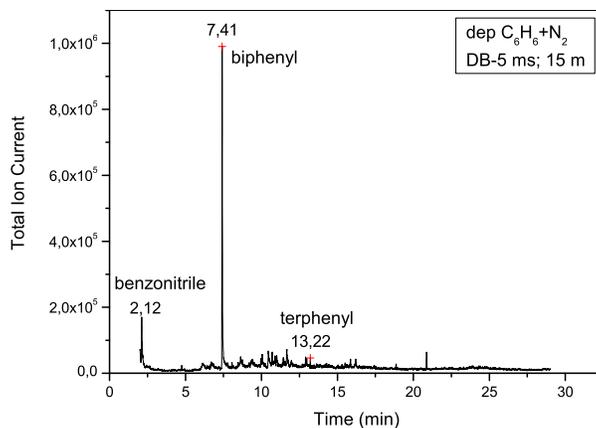
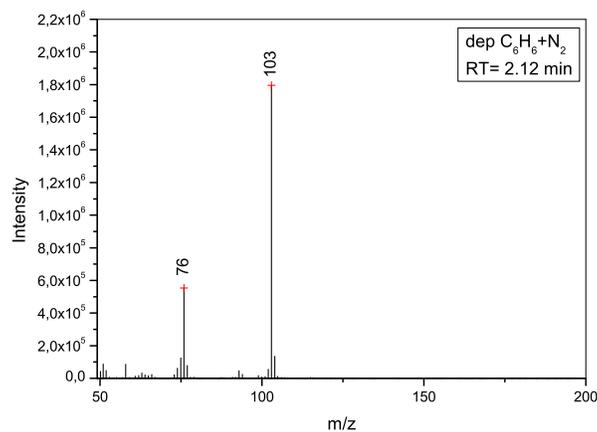
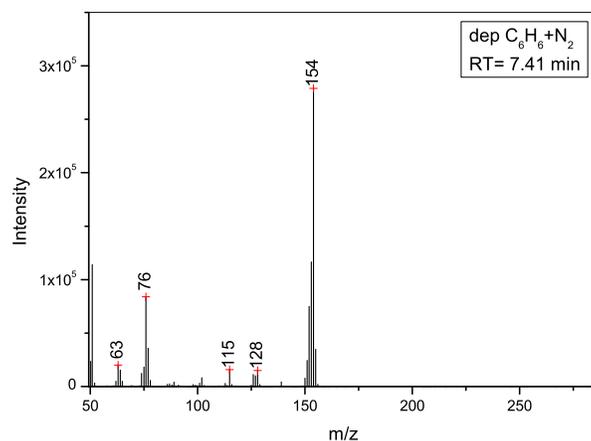


Figura 6.3: Gascromatogramma del deposito solido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela di C_6H_6/N_2 .



(a) Spettro EI-MS del benzonitrile



(b) Spettro EI-MS del biphenile

Figura 6.4: Spettri EI-MS relativi ai picchi con tempo di ritenzione: (a) $RT = 2,12$ min e (b) $RT = 7,41$ min.

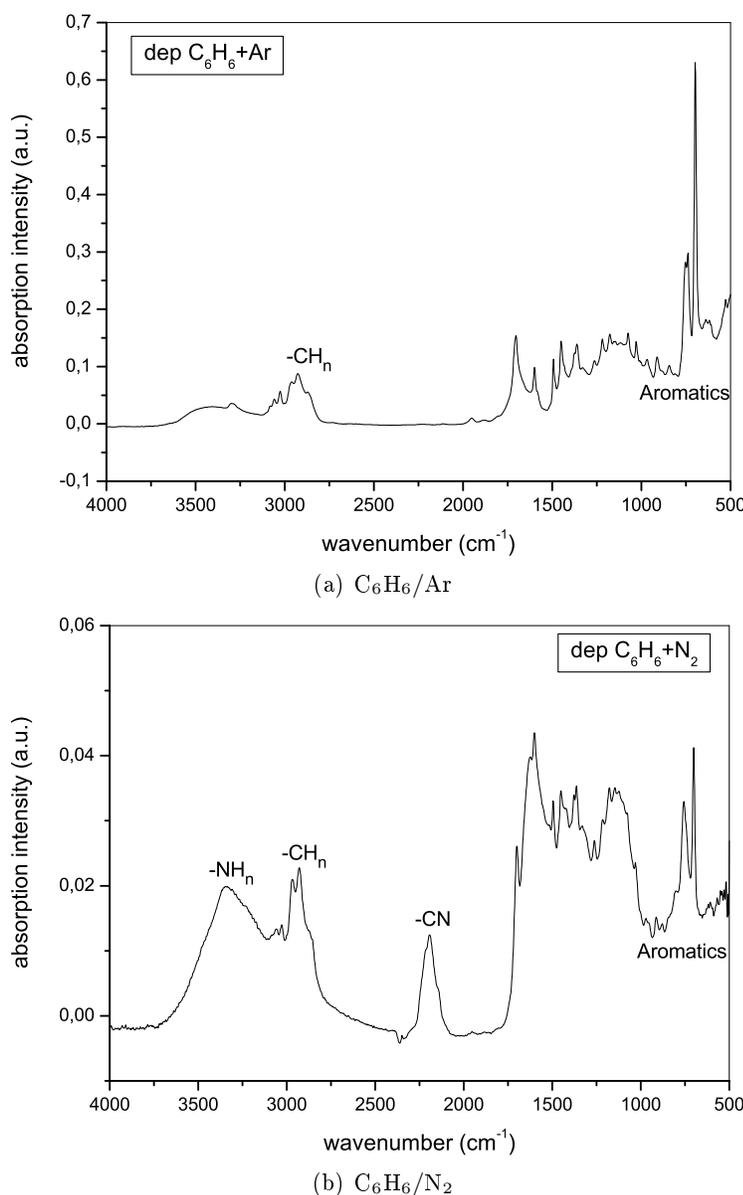


Figura 6.5: Spettro FT-IR del deposito solido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela di: (a) C₆H₆/Ar e (b) C₆H₆/N₂.

- ai modi vibrazionali dei legami C–H presenti negli anelli aromatici ($3010 \div 3100 \text{ cm}^{-1}$ e $690 \div 900 \text{ cm}^{-1}$);
- allo *stretching* dei legami C–H ($2800 \div 3000 \text{ cm}^{-1}$);
- allo *stretching* dei doppi legami C=C e C=N e al *bending* dei legami N–H ($1600 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$);
- al *bending* dei legami C–H presenti in gruppi sia metilici –CH₃, sia metilenici –CH₂ ($1300 \div 1500 \text{ cm}^{-1}$).

Inoltre, per quanto riguarda lo spettro del deposito di C_6H_6/Ar (Figura 6.5a), escludendo contaminazioni di azoto durante il trattamento in scarica della miscela, si può concludere che i picchi di assorbimento nella regione $1600 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$ siano dovuti esclusivamente allo *stretching* dei doppi legami $C=C$. Invece, relativamente allo spettro del deposito di C_6H_6/N_2 , non solo si può affermare che lo *stretching* dei doppi legami $C=N$ e il *bending* del legame $N-H$ contribuiscono all'assorbimento nella regione $1600 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$, ma anche che il picco a 2220 cm^{-1} , dovuto allo *stretching* del triplo legame $C\equiv N$, indica la presenza nel deposito di gruppi $-CN$, mentre la banda compresa tra 3200 e 3350 cm^{-1} , zona in cui cadono i modi di vibrazione del legame $N-H$ amminico e ammidico, denota l'esistenza di gruppi $-NH-$ e $-NH_2$. Inoltre, va notata l'assenza di segnali a 2730 cm^{-1} , da cui si evince che nel deposito di C_6H_6/N_2 non sono presenti gruppi $N=C-N$. [63, 92, 93]

6.1.3 Analisi NMR

Per quanto riguarda le analisi NMR condotte sui due depositi, gli spettri ottenuti hanno mostrato un andamento pressoché identico. Per questo motivo si è deciso di mostrare solo quello relativo alla miscela di C_6H_6/N_2 (Figura 6.6).

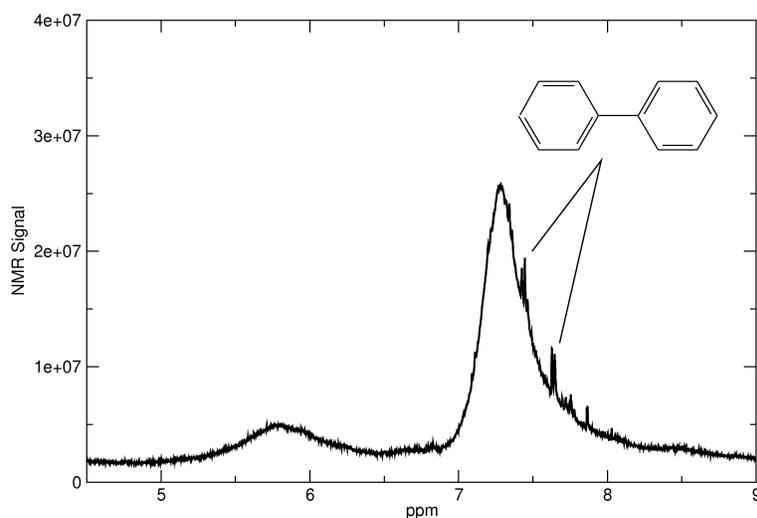


Figura 6.6: Spettro 1H -NMR, registrato in acetone- d_6 , del deposito solido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela di C_6H_6/N_2 .

Lo spettro presenta dei segnali molto allargati (*broad*) nelle zone comprese tra 5,5 e 6,5 ppm (in cui cadono i segnali dei protoni vinilici) e tra 7 e 8 ppm (caratteristica dei protoni aromatici). Un picco allargato può essere dovuto alla presenza di specie ad alto peso molecolare oppure alla sovrapposizione dei segnali relativi a protoni magneticamente non equivalenti. Mediante la misura dei tempi di rilassamento del sistema è possibile escludere quest'ultima ipotesi. Pertanto, si può affermare che i due picchi allargati siano indice della presenza all'interno

del deposito analizzato di specie ad alto peso molecolare, che fanno pensare ad un materiale polimerico polidisperso.

Nella zona compresa tra 7,4 e 8 ppm circa si possono notare dei picchi abbastanza stretti sovrapposti al segnale allargato relativo ai protoni aromatici. Questi picchi indicano la presenza nel deposito analizzato di composti a basso peso molecolare, che hanno, quindi, tempi di correlazione brevi. Mediante un confronto diretto con gli spettri di riferimento, è stato possibile individuare i segnali relativi al bifenile ($C_{12}H_{10}$), come indicato in Figura 6.6.

Per cercare di ottenere maggiori informazioni sulla natura delle specie ad alto peso molecolare, che determinano la presenza nello spettro 1H dei segnali *broad*, si sono condotti degli esperimenti di correlazione eteronucleare. Tali analisi, visti i valori di spostamenti chimici ottenuti, hanno permesso di attribuire la banda compresa tra 7 e 8 ppm nello spettro 1H -NMR alla presenza di atomi di C appartenenti ad anelli aromatici o a composti olefinici, e hanno anche permesso di escludere la presenza di composti aromatici eterociclici (come composti piridinici o derivati del pirrolo). Il protone a circa 7,3 ppm risulta, infatti, correlato con il ^{13}C a circa 128 ppm (l'intervallo tra 120 e 130 ppm è caratteristica dei carboni aromatici); se il protone fosse stato legato a carboni eteroaromatici si sarebbe dovuto avere una sua correlazione con un segnale intorno a 150 ppm. Inoltre, non si è riscontrata alcuna correlazione 1H - ^{13}C per il segnale 1H a 5,7 ppm; da ciò si evince che tale segnale possa essere dovuto solo a gruppi $-NH-$, o più probabilmente a gruppi $-NH_2$. Infine, si può affermare che il rapporto C/H tra il numero di atomi di C e quello di atomi di H contenuti nel composto ad elevato peso molecolare, sia superiore al rapporto $C/H = 12/10 = 1,2$ del bifenile. Ne segue che la consistente differenza tra l'intensità dei segnali 1H relativi al bifenile e quella delle bande attribuite al materiale ad elevato peso molecolare, è indice di una maggiore presenza di quest'ultimo all'interno del campione analizzato. In particolare, mediante una stima abbastanza grossolana, vista la natura molto allargata dei segnali, si è concluso che le specie a basso peso molecolare costituiscano non più dell'1% del deposito. Ciò sembrerebbe in contraddizione con il fatto che negli spettri GC-MS il picco più intenso sia quello relativo al bifenile. Una possibile spiegazione della cosa può essere data chiamando in causa sia la temperatura massima a cui può essere portato l'iniettore dello strumento munito di setto teflonato (290 °C), sia l'intervallo delle temperature di esercizio della colonna a nostra disposizione ($-60 \div 325$ °C). È ragionevole pensare che, in queste condizioni sperimentali, i composti ad alto peso molecolare si siano fermati in testa alla colonna, in quanto la temperatura dell'iniettore non era sufficiente per consentire il loro passaggio in fase gas, cosa che ha determinato la rivelazione dei soli composti sufficientemente volatili da evaporare alla temperatura di eser-

cizio della camera di iniezione. Eventuali tracce di campione polimerico passato in colonna non sarebbero comunque in grado di percorrere il letto cromatografico e, quindi, essere rivelate.

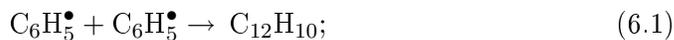
6.1.4 Meccanismi di formazione del bifenile ($C_{12}H_{10}$)

Benché il bifenile rappresenti una minima parte del composto sintetizzato nella scarica coassiale, risulta interessante investigare i meccanismi che portano alla sua formazione. Questo perché esso rappresenta il primo composto ottenibile mediante processi di accrescimento della catena di anelli benzenici: capire come ciò avviene, rappresenterebbe un ulteriore passo avanti nella comprensione dei meccanismi di crescita dei composti aromatici policiclici (PAH).

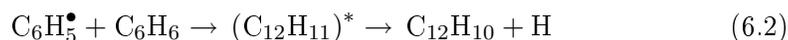
In generale, i meccanismi che portano alla formazione del bifenile ($C_{12}H_{10}$) possono essere suddivisi in:

- processi che coinvolgono specie radicaliche;
- reazioni ione-molecola.

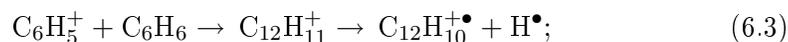
Nel primo caso, i radicali fenile ($C_6H_5^\bullet$), formati in scarica per decomposizione del benzene eccitato, possono reagire tra di loro, per formare bifenile secondo la reazione radicale-radiale:



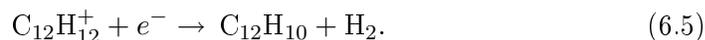
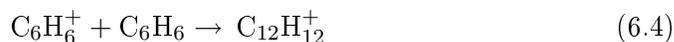
oppure possono incorrere in processi che coinvolgono molecole di benzene neutre e portare alla sintesi di bifenile neutro secondo il seguente meccanismo di addizione ed eliminazione:



Oltre a questi due meccanismi che coinvolgono specie radicaliche, si possono anche verificare reazioni ione-molecola tra molecole di benzene neutro e ioni fenilio $C_6H_5^+$, che portano alla formazione di ioni $C_{12}H_{10}^+$ secondo il processo:



oppure si può avere la formazione di ioni benzene ($C_6H_6^+$), che a loro volta reagiscono con molecole neutre di benzene per dare bifenile neutro secondo il seguente processo *multistep*:



Nella ricerca del processo che ha determinato la formazione del bifenile nel plasma, quest'ultimo meccanismo a due *step* viene subito scartato, in quanto in [94] viene dimostrata la non reattività dello ione benzene con il benzene neutro (la reazione 6.4, che porta alla formazione del dimero del benzene ionizzato, presenta una costante di velocità abbastanza bassa).

Per quanto riguarda il processo 6.1, in [95] viene riportata una costante di velocità di reazione pari a $k = 1,92 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 300 K. Tuttavia, benché tale meccanismo presenti una k di reazione abbastanza alta, esso risulta limitato dalla bassa probabilità che nella scarica, in cui la densità delle specie radicaliche è nettamente inferiore a quella delle molecole neutre, un radicale fenile incontri un secondo radicale fenile. Pertanto, è ragionevole pensare che esso non rappresenti il processo che porta alla formazione del bifenile nella scarica coassiale.

Il meccanismo 6.2, invece, prevede il coinvolgimento di un radicale fenile e di un benzene neutro; benché la probabilità di un incontro nella scarica tra queste due specie sia sicuramente superiore a quella relativa al caso precedente, tale meccanismo può essere a sua volta scartato, poiché la sua costante di velocità complessiva risulta molto bassa ($k = 8,14 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 300 K).^[96]

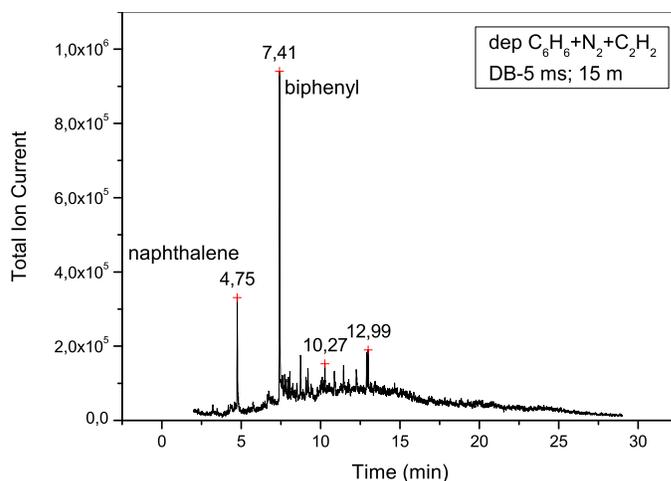
Pertanto, come unico candidato a meccanismo che porta alla formazione del bifenile nel plasma rimane il processo ionico 6.3. Il catione C_6H_5^+ , formatosi in scarica in seguito alla ionizzazione del benzene neutro per impatto elettronico, reagisce con molecole neutre di benzene, dando origine allo ione $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^+$, che a sua volta perde un atomo di H per impatto elettronico in scarica o per semplice collisione con le pareti dielettriche del reattore. La k di reazione dell'intero processo 6.3 viene dedotta dai parametri caratteristici della reazione ione fenilio-benzene riportati in [94], dal momento che non è mai stata effettuata una misura diretta della costante di velocità del meccanismo di neutralizzazione dello ione $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^+$. Ne segue che la costante di reazione totale per il meccanismo risulta essere pari a $5,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. In [97] viene proposto proprio il processo 6.3 per spiegare la formazione del bifenile all'interno di plasmi non termici di benzene.

Ad ulteriore conferma del fatto che il meccanismo che più probabilmente determina la formazione in scarica del bifenile sia il processo ionico 6.3, si ricordano i risultati riportati in [62]. In tale lavoro, infatti, viene investigato il ruolo della reazione 6.2 nella formazione del bifenile in scarica, mediante esperimenti APCI-MS condotti su campioni di benzene addizionato in sorgente di butilidrossitoluene (BHT, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, PM= 220,35, Aldrich), un composto che reagisce molto facilmente con le specie radicaliche (*radical scavenger*). Gli spettri APCI-MS riportati non mostrano significative variazioni in sorgente del segnale relativo al bifenile in scarica, in seguito all'aggiunta in sorgente di BHT. È ragionevole, quindi, concludere che il bifenile rivelato in scarica sia dovuto principalmente ad un processo

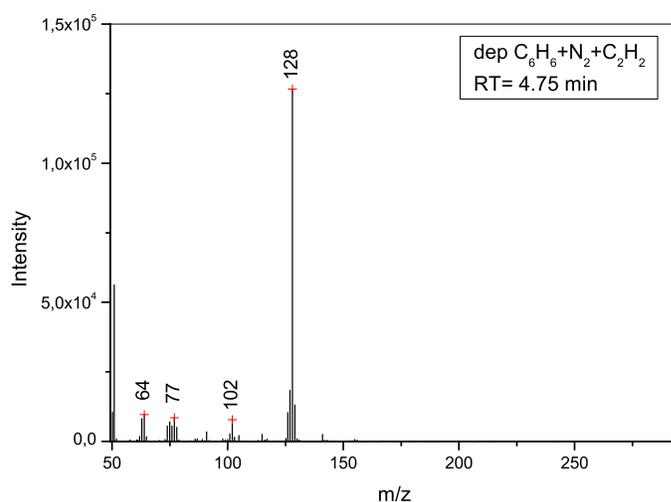
di tipo ionico, più che ad una reazione che coinvolge specie radicaliche.

Tuttavia, tale specie chimica non è attiva solo nella produzione di bifenile, ma è coinvolta anche nei processi di formazione dei composti aromatici policiclici (PAH). Le analisi da noi condotte, però, non hanno rivelato la presenza nel deposito di tali composti, la cui produzione viene, invece, ampiamente riportata in letteratura. Varie, infatti, sono le pubblicazioni relative allo studio di scariche di benzene realizzate a bassa pressione. In [34, 35], per esempio, vengono presentati i risultati delle analisi dei prodotti solidi e gassosi ottenuti in seguito al trattamento del C_6H_6 in una scarica RF a bassa pressione. Tali lavori riportano la cospicua formazione di acetilene (C_2H_2) e di composti aromatici policiclici (PAH). Per spiegare la crescita di questi ultimi composti, viene chiamato in causa il meccanismo HACA, proposto in [98, 99], secondo il quale, in seguito alla formazione del radicale fenile ($C_6H_5^\bullet$), si verifica un attacco elettrofilico sul triplo legame della molecola di acetilene. Questi risultati -ottenuti, si ricorda, a bassa pressione- sono in parziale disaccordo con quanto emerso dalle analisi NMR e GC-MS da noi condotte sui depositi prodotti nella scarica coassiale a pressione atmosferica, mediante le quali non si riesce ad identificare la formazione di PAH. Tali differenze nelle osservazioni sperimentali possono essere imputate al fatto che le scariche RF a bassa pressione sono molto più energetiche delle scariche a barriera dielettrica. Si ricorda, infatti, che la potenza trasferita ad una miscela gassosa trattata in una scarica RF si aggira intorno ai $40 \div 70$ W, mentre quella in gioco nelle scariche da noi realizzate con il reattore coassiale si attesta intorno ai 2 W. Inoltre, a basse energie, la formazione dell'acetilene è sfavorita rispetto a quella del radicale fenile. Pertanto, si potrebbe ipotizzare che, nei plasmi realizzati non si ha produzione di PAH per la mancata o limitata formazione di acetilene.

Per verificare l'attendibilità di tale supposizione, si sono condotte nuove analisi gascromatografiche su campioni ottenuti dopo aver trattato nel reattore coassiale una miscela di C_6H_6/N_2 addizionata di acetilene (C_2H_2 , purezza cromatografica, Air Liquide). Gli spettri GC-MS, riportati in Figura 6.7, hanno mostrato la presenza di un picco a 4,75 min, che per confronto con gli spettri riportati nel *data base* dello strumento, è stato attribuito al naftalene ($C_{10}H_8$), idrocarburo aromatico costituito da due anelli benzenici condensati, che rappresenta il composto base dei PAH. Inoltre, al crescere del quantitativo di acetilene addizionato alla miscela trattata, si è verificato l'aumento dell'intensità del segnale attribuito al naftalene. Tale riscontro sperimentale ha permesso di confermare l'ipotesi fatta, secondo la quale nei plasmi di benzene realizzati nel reattore coassiale operante a pressione atmosferica non si riscontra la formazione di PAH, poiché non viene prodotto sufficiente acetilene.



(a) Cromatogramma



(b) Spettro di massa

Figura 6.7: (a) Gas-cromatogramma del deposito solido ottenuto trattando al plasma una miscela di $\text{C}_6\text{H}_6/\text{N}_2$ con l'aggiunta di C_2H_2 . (b) Spettro EI-MS relativo al segnale con tempo di ritenzione $\text{RT} = 4,75$ min.

6.2 Analisi della fase plasma della scarica e dei prodotti gassosi

6.2.1 Analisi GC-MS

Oltre all'analisi del deposito solido, si sono condotte anche delle indagini GC-MS sui prodotti gassosi ottenuti in scarica. Non essendo stato possibile collegare direttamente il gascromatografo all'uscita della scarica, prima dell'analisi GC si è dovuto procedere all'estrazione dei prodotti gassosi dal reattore, mediante l'utilizzo di una pompa scroll Varian. Subito dopo tale operazione, il campione gassoso è stato iniettato nello strumento ed analizzato. Tuttavia, i cromatogrammi ot-

tenuti non hanno evidenziato la presenza in tali campioni di composti diversi dai costituenti la miscela di partenza.

6.2.2 Analisi OES

Durante il trattamento delle miscele di C_6H_6 si è monitorata la fase plasma della scarica coassiale mediante l'utilizzo dello spettrografo descritto nel paragrafo 4.4.2. In particolare, si sono seguite le seguenti emissioni:

- il sistema secondo positivo dell'azoto (SPS): $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ (paragrafo 4.4.1);
- la sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$ (paragrafo 4.4.1).

Dall'analisi della banda SPS è possibile ricavare le temperature degli elettroni (T_e) e del primo livello vibrazionale dello stato $N_2(X)$ ($T_v(X)$).^[70]

In Figura 6.8 viene mostrato il confronto tra lo spettro OES sperimentale del sistema SPS $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ e la distribuzione vibrazionale ottenuta utilizzando il programma DIATOMIC.^[86] Le costanti molecolari usate durante la simulazione sono riportate in [72].

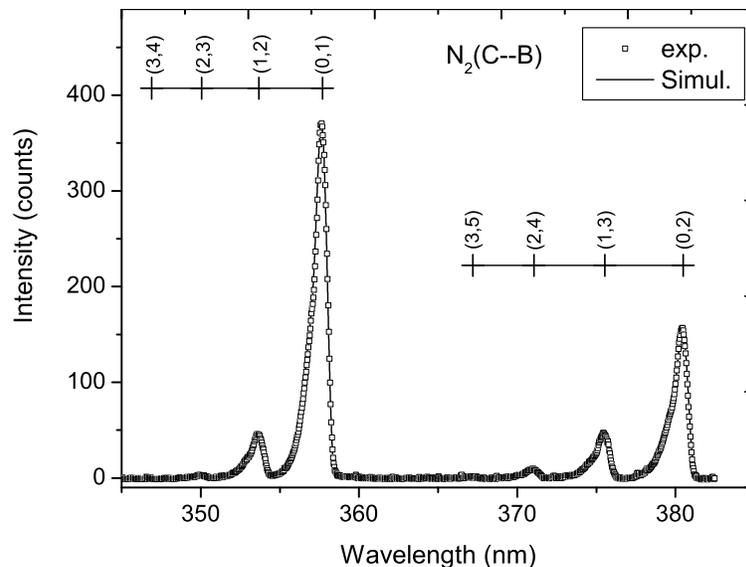


Figura 6.8: Spettro OES del sistema SPS $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$. In figura, lo spettro sperimentale viene confrontato con quello simulato mediante l'utilizzo del programma DIATOMIC.

Le popolazioni dei livelli ν dello stato $N_2(C)$ sono state calcolate secondo la teoria dello stato stazionario, prendendo in considerazione i fenomeni di eccitazione per

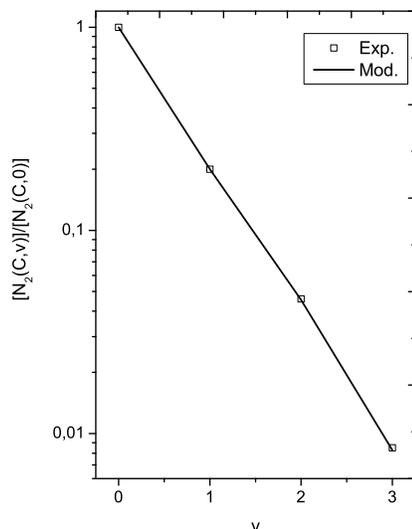


Figura 6.9: Confronto tra la distribuzione $N_2(C, \nu)$ ottenuta con il programma DIATOMIC e quella sperimentale.

impatto elettronico, di diseccitazione (*quenching*) radiativa, di *quenching* elettronico e di rilassamento vibrazionale dello stato $N_2(C, \nu)$.^[100]

In Figura 6.9 viene riportato il confronto, nel caso di scarica in puro N_2 , tra la distribuzione vibrazionale ottenuta con la simulazione e quella sperimentale, da cui è possibile dedurre i seguenti valori per le temperature elettronica e vibrazionale: $T_e = 3$ eV e $T_v(X) = T_{rot} = 340$ K. Tali valori sono consistenti con le temperature solitamente riscontrate in scariche di questo tipo.

In Figura 6.10 viene mostrato il confronto tra lo spettro di emissione relativo alla sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto del CN e quello ottenuto mediante una simulazione delle distribuzioni vibrazionali con il programma LIFBASE.^[89] Un buon accordo tra i due andamenti viene ottenuto se la simulazione viene eseguita impostando una temperatura rotazionale T_{rot} di 550 K e immettendo le seguenti popolazioni relative per i livelli $\nu = 0 \div 5$: 1; 1,25; 0,35; 0,16; 0,15; 0,12. La popolazione dei livelli $\nu \geq 3$ e la temperatura rotazionale non possono essere determinate in modo accurato in quanto lo spettrografo utilizzato per registrare gli spettri, non consente di avere una risoluzione spettrale molto alta.

6.2.3 Analisi APCI-MS

Per ottenere maggiori informazioni sulla composizione della fase gassosa della scarica, si sono condotti degli esperimenti di spettrometria di massa mediante l'utilizzo di una sorgente APCI. Lo spettro riportato in Figura 6.11 risulta abbastanza complesso: oltre allo ione del benzene ($C_6H_6^+$) a m/z 78, compaiono, infatti, anche altri picchi a m/z più alti. Il segnale a m/z 155 viene attribuito

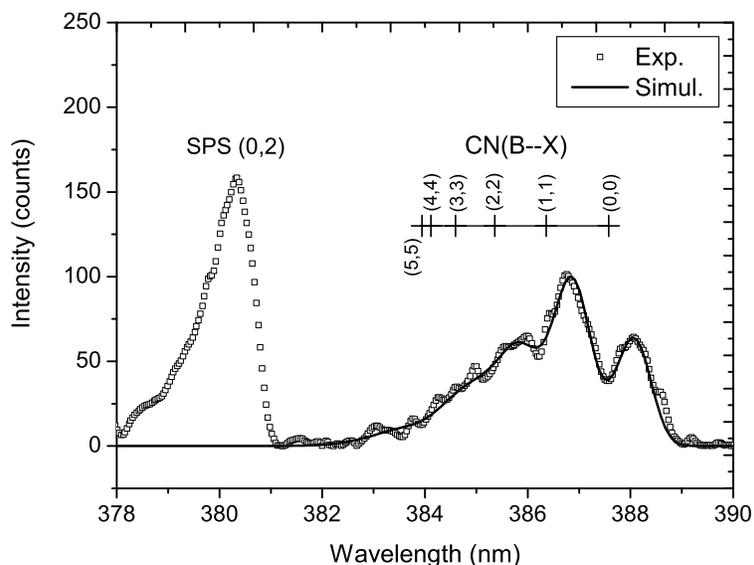


Figura 6.10: Spettro OES relativo alla sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto del CN. In figura lo spettro sperimentale viene confrontato con quello ottenuto eseguendo una simulazione con il programma LIFBASE.

al bifenile protonato ($C_{12}H_{10}H^+$); tale assegnazione viene confermata anche da esperimenti MS/MS condotti su quel picco, in cui, come prodotto di frammentazione, si ritrova lo ione $C_6H_6^+$. Sebbene lo spettro risulti abbastanza ricco, va però notato che in esso non sono presenti picchi relativi ad ioni contenenti atomi di N.

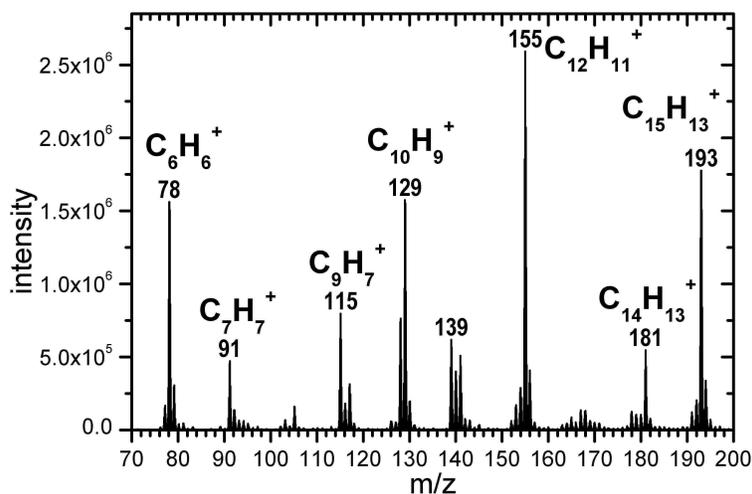


Figura 6.11: Spettro APCI-MS di una miscela di C_6H_6/N_2 .

6.3 Conclusioni

In questa prima parte del lavoro di tesi si sono presentati i risultati ottenuti in seguito allo studio di plasmi non termici di benzene a pressione atmosferica. In particolare, la realizzazione di scariche di benzene/argon e benzene/azoto in un reattore coassiale operante a pressione atmosferica ha portato alla condensazione, sulle pareti delle superfici dielettriche della scarica, di un deposito solido di colore marrone, più o meno scuro a seconda dei tempi di trattamento effettuati (solitamente $10 \div 15$ min). Dalle analisi NMR, GC-MS e FT-IR effettuate sui campioni estratti dal dispositivo DBD mediante l'utilizzo di solventi, è emerso quanto segue:

- il prodotto solido risulta composto di una frazione a basso peso molecolare e di una ad elevato peso molecolare (di natura polimerica);
- le specie a basso peso molecolare, di cui il bifenile risulta la più abbondante, costituiscono circa l'1% del deposito;
- la struttura polimerica è costituita da una catena di atomi di C, contenente, nel caso del deposito di benzene/azoto, gruppi ciano ($-\text{CN}$) e gruppi amminici ($-\text{NH}_2$), legati alla catena in posizioni terminali;
- gli atomi di C sono organizzati in anelli aromatici o appartengono a strutture olefiniche; non si osserva, però, la formazione di composti aromatici policiclici (PAH).

Per quanto riguarda la fase gassosa della scarica, invece, si è osservato quanto segue:

- gli esperimenti di spettroscopia OES, effettuati per monitorare la fase plasma della scarica di benzene/azoto, indicano la presenza in scarica di radicali CN; inoltre, visto l'andamento dello spettro di emissione del sistema violetto del CN e dal confronto con quello ottenuto dalla simulazione con il programma LIFBASE, si evince che lo stato $\text{CN}(\text{B})$ non viene prodotto per impatto elettronico sullo stato fondamentale $\text{CN}(\text{X})$, ma deriva da reazioni esotermiche, il cui eccesso di energia determina eccitazione rotovibrazionale.
 - le analisi APCI-MS, condotte immettendo in sorgente una miscela di benzene/azoto, hanno mostrato l'assenza di segnali relativi ad ioni contenenti azoto.
-

Capitolo 7

Miscele di metano trattate nella scarica coassiale: risultati sperimentali e discussione

Dopo aver acquisito una certa dimestichezza nell'utilizzo di tecniche spettrometriche e spettroscopiche per la caratterizzazione dei prodotti ottenuti mediante il trattamento nella scarica coassiale delle miscele di benzene, si è deciso di applicare quanto imparato all'indagine dei plasmi non termici di miscele di metano. Le ragioni che ci hanno spinto a prendere in considerazione tali miscele sono già state discusse nel paragrafo 2.2; in questo capitolo, invece, verranno presentati i risultati ottenuti.

Anche in questo caso si è deciso di procedere prima con la realizzazione di scariche di metano in atmosfera di argon, in modo da rendere più semplice il controllo della scarica e poter così tarare sia i parametri di scarica, sia i metodi analitici; successivamente, si è passati a trattare miscele di metano/azoto. In entrambi i casi, in seguito alla realizzazione della scarica, si è osservata la formazione, sulle pareti dei tubi di quarzo, di un deposito liquido più o meno denso, a seconda dei tempi di scarica e della composizione molare delle miscele usate. Inoltre, tale liquido risultava praticamente incolore nel caso di miscela con argon, mentre era di colore giallo-marrone nel caso di miscela arricchita di azoto. Non solo, la formazione del deposito liquido interessava quasi esclusivamente la superficie del dielettrico subito al di fuori del volume di scarica. Sotto alla spirale metallica usata come elettrodo esterno, infatti, non si riscontrava, almeno da un punto di vista macroscopico, alcuna presenza del composto viscoso. Anche in questo caso, l'estrazione del campione dal reattore è avvenuta impiegando solventi opportuni; tuttavia, in tale circostanza tale operazione è risultata meno ostica del caso precedente, in quanto il deposito risultava totalmente solubile in

acetone, anche dopo 40 min di trattamento delle miscele in scarica. In questo caso, però, il parametro decisivo per ottenere un buon compromesso tra quantitativo di campione depositato, livello di solubilità, tempi di scarica e stabilità della scarica, si è dimostrata essere la composizione molare della miscela trattata. Dopo un certo numero di prove, durante le quali si sono utilizzate miscele gassose con rapporti molari diversi, si è deciso di operare con miscele di metano/argon e metano/azoto in rapporto molare costante pari a 1 : 1. Con questo tipo di miscela erano necessari circa 10 min di trattamento in scarica per ottenere un quantitativo di campione sufficiente per effettuare tutte le analisi di spettrometria di massa e spettroscopia NMR e IR.

Oltre al prodotto depositato sul quarzo, si è investigata anche la fase gassosa della scarica mediante spettroscopia di emissione ottica e gascromatografia.

7.1 Analisi del deposito liquido

Come già anticipato, il deposito liquido, formatosi sulle pareti dei tubi di quarzo, subito al di fuori del volume di scarica, è stato estratto dal reattore mediante l'utilizzo di un solvente e sottoposto ad analisi. In particolare, il composto viscoso ottenuto dal trattamento nella scarica coassiale di una miscela di metano/argon 1 : 1 risultava solubile sia in esano, sia in acetone, sia in cloroformio, anche dopo lunghi tempi di trattamento, mentre per quello ottenuto dal trattamento nella scarica coassiale di una miscela di metano/azoto 1 : 1 era necessario usare acetone o cloroformio. Per ovviare alla perdita di campione, si è così scelto di effettuare l'estrazione sempre in acetone o in cloroformio.

Anche in questo caso, durante la presentazione e discussione dei risultati delle analisi condotte si farà riferimento ai due campioni chiamandoli semplicemente deposito di metano/argon (CH_4/Ar) e deposito di metano/azoto (CH_4/N_2), sottintendendo che derivano dal trattamento nella scarica coassiale della miscela gassosa corrispondente.

7.1.1 Analisi EI-MS

Una volta estratti, i depositi sono stati sottoposti ad indagine spettrometrica per cercare di scoprirne la natura. In Figura 7.1 vengono riportati i risultati delle analisi effettuate sui campioni mediante l'impiego di uno spettrometro di massa equipaggiato con un sistema di ionizzazione ad impatto elettronico.

Come si può vedere, entrambi gli spettri mostrano la medesima distribuzione a campana dei picchi, facendo intuire che i due campioni abbiano una composizione molto simile. Inoltre, l'andamento dei segnali indica che, in sorgente, l'analita è incorso in una forte frammentazione, cosa che ha reso impossibile la rivelazione dello

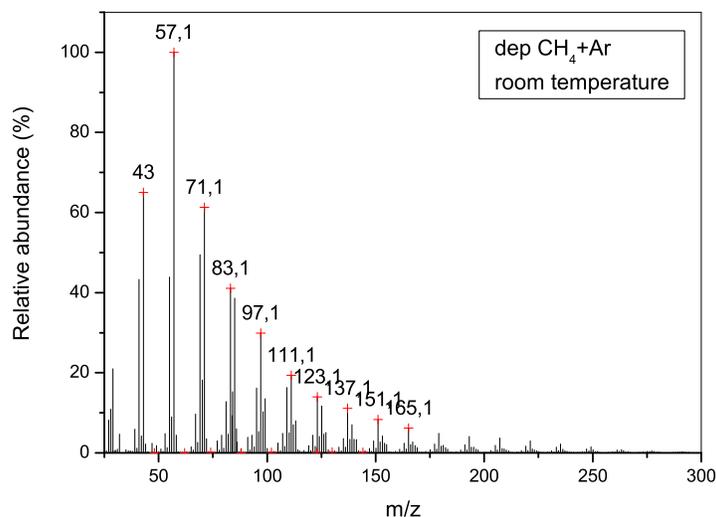
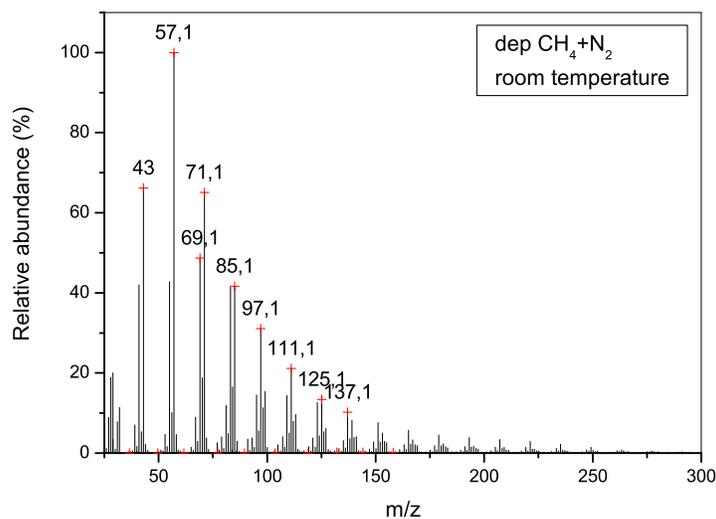
(a) CH₄/Ar(b) CH₄/N₂

Figura 7.1: (a) Spettri EI-MS, registrati a temperatura ambiente, del deposito liquido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela, rispettivamente di: CH₄/Ar e (b) CH₄/N₂.

ione molecolare. Non è stato, quindi, possibile stabilire l'esatto peso molecolare dei campioni analizzati. La distribuzione dei frammenti presenta il caratteristico andamento delle distribuzioni degli idrocarburi saturi (alcani, C_nH_{2n+2}), in cui i singoli *cluster* risultano separati l'uno dall'altro di 14 Da, a causa di perdite successive di un metilene (-CH₂). Il fatto che entrambi i campioni siano risultati analizzabili a temperatura ambiente, senza bisogno di aumentare la temperatura della sorgente EI, porta a concludere che essi siano composti idrocarburici non

troppo pesanti, in quanto sufficientemente volatili per essere rivelati alle pressioni di esercizio della sorgente stessa. Questa risultanza sperimentale è stata confermata mediante il confronto diretto con lo spettro EI-MS dell'olio minerale Nujol (Fluka), alcano a catena lunga la cui formula bruta, purtroppo, non è conosciuta. Fluka, infatti, non rende note le informazioni relative al peso molecolare, alla formula bruta e al grado di raffinazione del suo prodotto. Per questo motivo non è stato nemmeno possibile verificare se esso fosse corrispondente alla frazione più raffinata dell'olio minerale bianco (noto anche come paraffina liquida), per la quale la Scheda Internazionale di Sicurezza Chimica ICSC n.1597 riporta un numero massimo di atomi di carbonio compreso tra 14 e 20.

Le analisi EI-MS sono state ripetute aumentando progressivamente la temperatura della sorgente EI (intervallo di temperature coperto: 25 ÷ 430 °C).

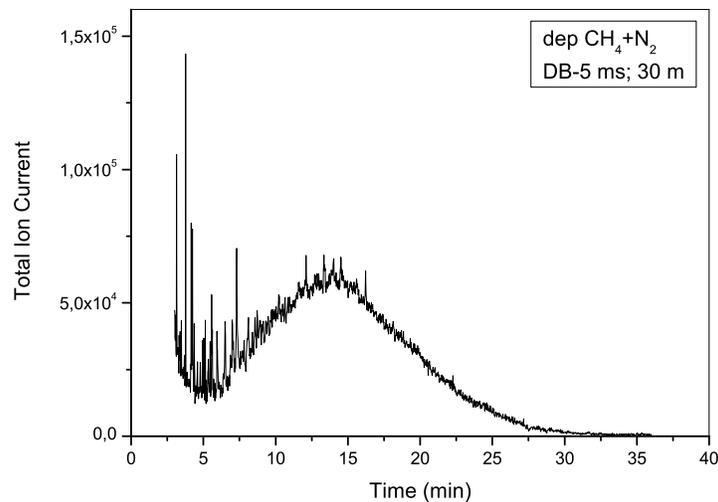
7.1.2 Analisi GC-MS

Sebbene la gascromatografia non sia la tecnica più consona per l'analisi di composti idrocarburici a catena lunga, e benché non si avesse a disposizione la colonna capillare più adatta per la loro analisi, si è deciso di provare ugualmente ad effettuare una misura GC-MS. Non conoscendo, infatti, il numero di atomi di carbonio contenuti nei nostri campioni, il problema principale ricadeva nella possibilità di non riuscire a portare in fase gas il campione iniettato (dal momento che la temperatura della camera di iniezione non poteva superare i 290 °C, per non incorrere nel danneggiamento del setto teflonato usato) e di intasare, quindi, la colonna.

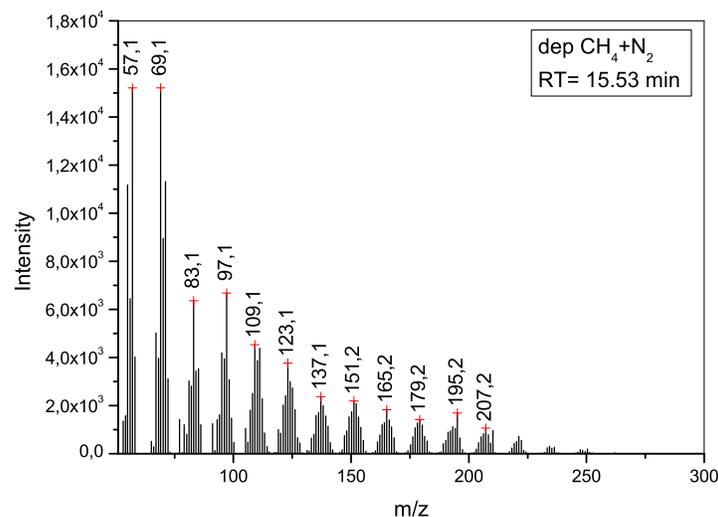
Adattando un metodo gascromatografico per l'analisi di miscele di alcani trovato in letteratura,^[101] si è proceduto prima con l'analisi dei depositi di CH₄/Ar, quindi con quella del campione di CH₄/N₂. Di quest'ultimo vengono mostrati in Figura 7.2 gli spettri GC-MS ottenuti. Non vengono, invece, riportati gli spettri relativi alle corse cromatografiche del deposito di CH₄/Ar, in quanto praticamente identici a quelli mostrati, cosa che conferma ulteriormente l'ipotesi che i due composti abbiano una struttura molto simile.

Il gascromatogramma presenta un andamento molto allargato, indice di una composizione varia del campione, che la colonna non è in grado di separare. Lo spettro mostra, infatti, una distribuzione a campana che ricopre un intervallo di 20 min circa (da 5 a 25 min), da cui non si riesce ad estrapolare alcuna informazione specifica sulla composizione del campione. Ovviamente lo spettro di massa riportato in Figura 7.2b e registrato impiegando una sorgente ad impatto elettronico, mostra il medesimo andamento di quelli descritti nel paragrafo 7.1.1.

Per cercare di ottenere maggiori dettagli sulla composizione del deposito liquido, si sono effettuate delle analisi cromatografiche, utilizzando il medesimo metodo



(a) Cromatogramma

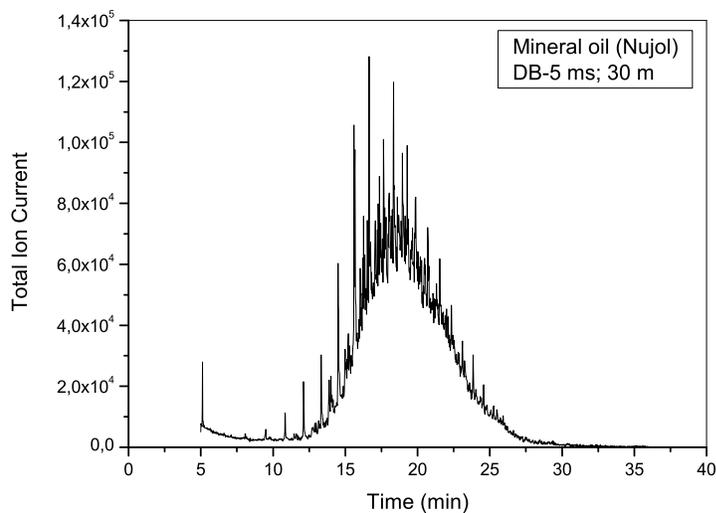


(b) Spettro di massa

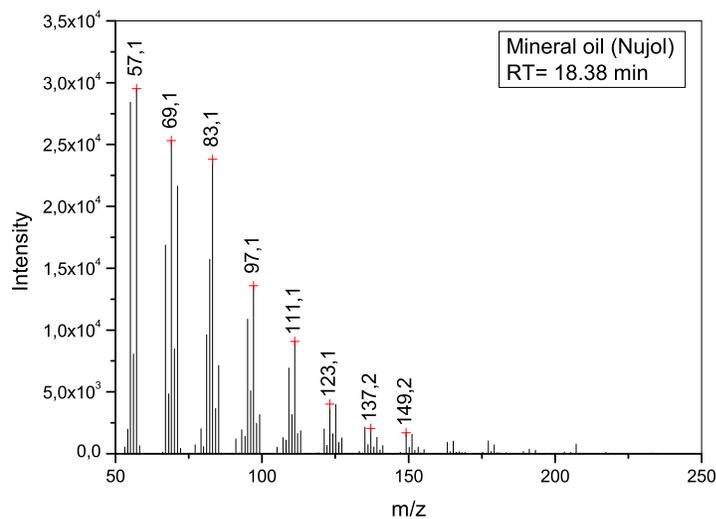
Figura 7.2: (a) Gascromatogramma del deposito liquido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela di CH_4/N_2 , registrato monitorando i segnali a m/z 57 e 71. (b) Spettro EI-MS relativo al segnale con tempo di ritenzione $\text{RT} = 15,53$ min.

analitico messo a punto per le precedenti misure, su un campione di Nujol. In Figura 7.3 vengono mostrati i risultati di tali analisi.

Anche il cromatogramma dell'olio minerale bianco presenta una distribuzione allargata a forma di campana; la rivelazione dei componenti ha inizio intorno ai 12,5 min e si conclude allo stesso tempo di ritenzione a cui termina la campana del campione di deposito. È ragionevole, quindi, concludere che il deposito liquido



(a) Cromatogramma



(b) Spettro di massa

Figura 7.3: (a) Gascromatogramma del campione di olio minerale bianco (Nujol), registrato monitorando i segnali a m/z 57 e 71. (b) Spettro EI-MS relativo al segnale con tempo di ritenzione $RT = 18,38$ min.

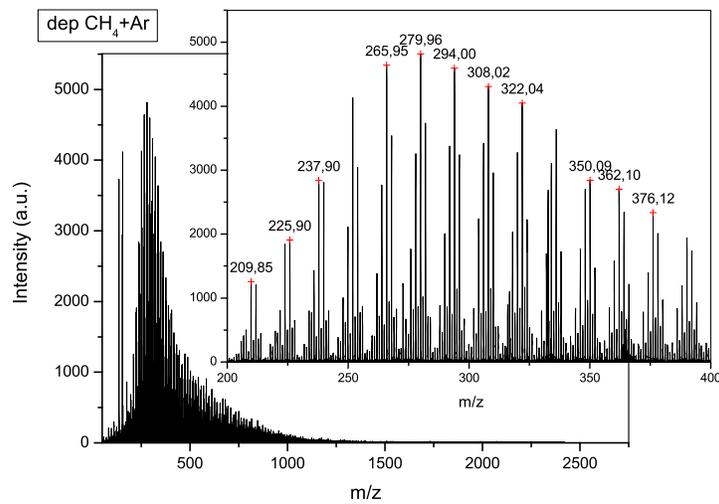
e il Nujol contengono lo stesso numero massimo di atomi di carbonio.

7.1.3 Analisi MALDI-TOF MS

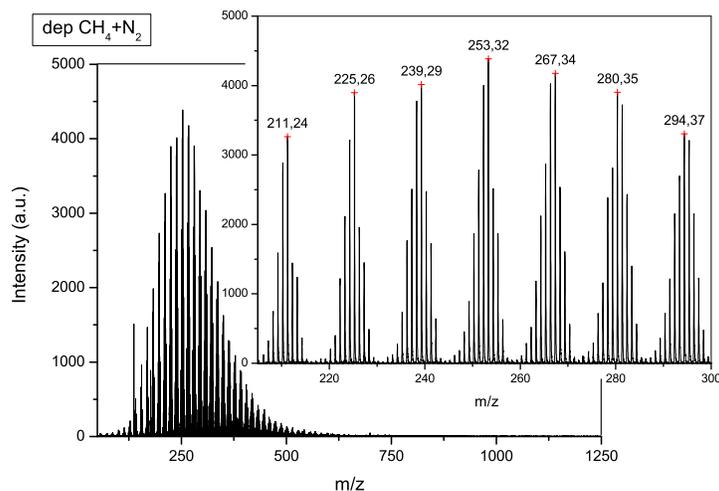
Le risultanze sperimentali fin qui ottenute facevano propendere per un composto di natura idrocarburica contenente lo stesso numero massimo di atomi di carbonio del Nujol e davano ragione di credere che i due depositi ottenuti avessero

una composizione molto simile.

Entrambe le tecniche impiegate fino ad ora prevedevano l'utilizzo di un sistema di ionizzazione per impatto elettronico, che, operando a 70 eV, determinava una frammentazione spinta degli analiti. Per cercare di ottenere maggiori informazioni sulla loro composizione, si sono sottoposti entrambi i campioni liquidi a nuove indagini spettrometriche mediante l'utilizzo di un sistema di ionizzazione meno *hard* del precedente. In Figura 7.4 vengono mostrati gli spettri di massa ottenuti mediante l'impiego del sistema di ionizzazione MALDI.



(a) CH₄/Ar



(b) CH₄/N₂

Figura 7.4: Spettri MALDI-TOF del deposito liquido ottenuto trattando al plasma una miscela di: (a) CH₄/Ar e (b) CH₄/N₂.

Gli spettri mostrano una distribuzione a campana dei segnali, in un intervallo di

masse compreso tra m/z 200 e 500; inoltre, si può notare che i *cluster* risultano separati l'uno dall'altro di 14 Da, valore che corrisponde, come già detto, ad un gruppo metilenico (-CH₂). Non solo, dall'osservazione di tali spettri si evince che la composizione molecolare di ogni *cluster* varia tra C_nH_{2n-4} e C_nH_{2n+2} (per esempio varia tra m/z 305 e 312 per l'idrocarburo C₂₂). La registrazione di spettri MALDI-TOF senza l'impiego della matrice ha permesso di assegnare agli ioni più abbondanti di ciascun *cluster* le seguenti composizioni: C_nH_{2n-3}, C_nH_{2n-1} e C_nH_{2n+1}. Inoltre, si è potuto notare che tali ioni sono disposti in modo pressoché simmetrico secondo il rapporto 1 : 2 : 1, e che all'interno del *cluster* sono presenti altri picchi di minore intensità.

Tali risultanze sperimentali possono essere spiegate considerando gli ioni radicali aventi composizione C_nH_{2n+1} come frammenti di alcani saturi a catena ramificata contenente gruppi metile, mentre quelli aventi formula elementare C_nH_{2n-1} e C_nH_{2n-3} come frammenti di idrocarburi monoinsaturi (ossia in cui compare un doppio legame C=C oppure un anello) e diinsaturi (contenenti, cioè, due doppi legami C=C oppure due anelli oppure un doppio legame C=C e un anello).

7.1.4 Analisi FT-IR

Come per i depositi ottenuti mediante scariche di miscele di benzene, anche in questo caso si sono condotte delle indagini di spettroscopia IR sfruttando la tecnica ATR (paragrafo 4.3). In Figura 7.5 vengono mostrati gli spettri FT-IR dei due depositi liquidi.

Come si può vedere, l'andamento dei due spettri è molto simile, cosa che conferma ancora una volta l'ipotesi che i due campioni abbiano pressoché la medesima composizione. In entrambi i casi i picchi di assorbimento più significativi cadono nelle seguenti regioni:

- 2800 ÷ 3000 cm⁻¹;
- 1600 ÷ 1800 cm⁻¹;
- 1300 ÷ 1500 cm⁻¹;
- 690 ÷ 900 cm⁻¹.

Si consideri lo spettro del deposito di CH₄/Ar (Figura 7.5a); mediante il confronto con spettri riportati in letteratura (per esempio in [55] e in [102]) e con le tabelle delle frequenze di assorbimento riportate in [93] e in [63], è possibile arrivare alle seguenti conclusioni. La banda di assorbimento che cade nel primo intervallo viene assegnata allo *stretching* del legame C-H; inoltre, è possibile affermare che i due picchi a 2957 e a 2872 cm⁻¹ siano dovuti allo *stretching* del

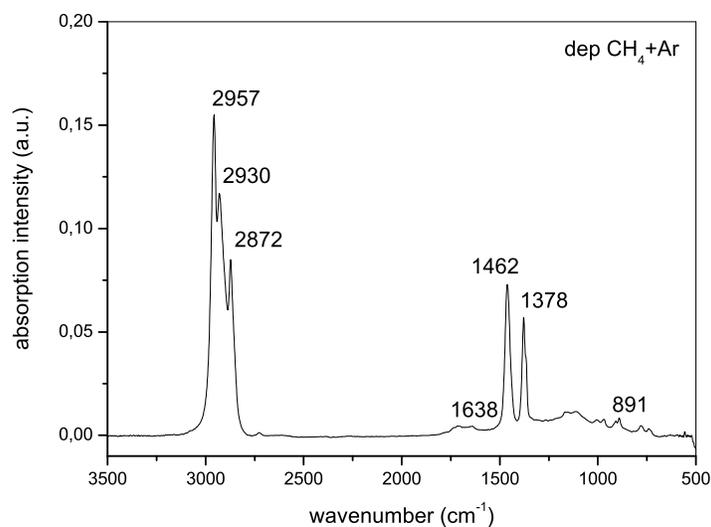
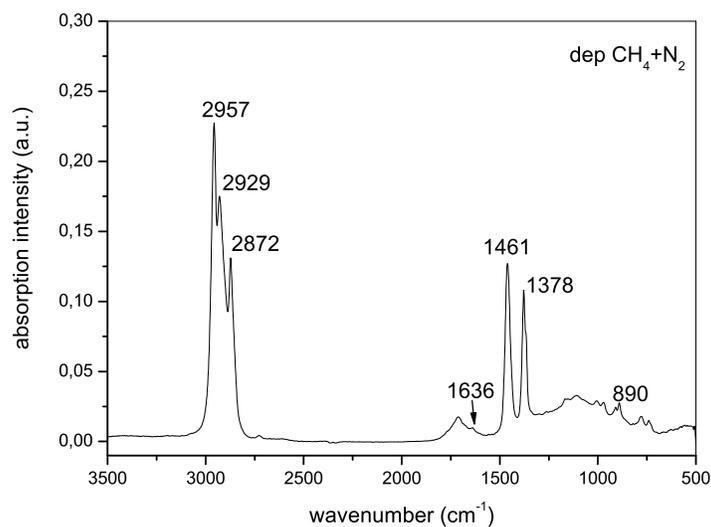
(a) CH₄/Ar(b) CH₄/N₂

Figura 7.5: Spettri FT-IR del deposito liquido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela di: (a) CH₄/Ar e (b) CH₄/N₂.

C–H dei gruppi –CH₃, mentre quello a 2930 cm⁻¹ sia relativo ai gruppi –CH₂–. Nella seconda regione considerata (1600 ÷ 1800 cm⁻¹) cadono, invece, gli assorbimenti relativi a diversi modi di vibrazione di una molecola, come lo *stretching* dei doppi legami C=C e C=N e il *bending* del legame N–H. Potendo escludere contaminazioni di azoto durante il trattamento in scarica della miscela, il picco a 1638 cm⁻¹ può essere dovuto solo allo *stretching* dei doppi legami C=C. La banda a 1300 ÷ 1500 cm⁻¹ viene, infine, associata al *bending* del legame C–H;

in particolare, il picco a 1462 cm^{-1} è dovuto al *bending* dei legami C–H presenti sia in gruppi metilici, che in gruppi metilenici, mentre quello a 1378 cm^{-1} è imputabile ai soli gruppi $-\text{CH}_3$. Per concludere, le bande comprese nell'intervallo $690 \div 900\text{ cm}^{-1}$ sono relative ai modi vibrazionali dei legami C–H presenti negli anelli aromatici. Ne segue che i picchi di bassa intensità a 891 e a 1006 cm^{-1} sono indice di poche insaturazioni all'interno del composto analizzato.^[55]

Per quanto riguarda, invece, il deposito di CH_4/N_2 (Figura 7.5b), non solo si può affermare che lo *stretching* dei doppi legami C=N e il *bending* del legame N–H contribuiscono all'assorbimento nella regione $1600 \div 1800\text{ cm}^{-1}$, ma anche che l'assenza di un picco di assorbimento centrato a 2220 cm^{-1} , caratteristico dello *stretching* del triplo legame C≡N, indica l'assenza nel deposito di gruppi ciano ($-\text{CN}$). Inoltre, l'assenza di un assorbimento nell'intervallo $3200 \div 3350\text{ cm}^{-1}$, in cui solitamente cadono i modi di vibrazione del legame N–H amminico e ammidico, denota l'assenza o, più probabilmente, l'esigua presenza di gruppi $-\text{NH}-$ e $-\text{NH}_2$, visto comunque il contributo del *bending* del legame N–H alla banda di assorbimento nella regione $1600 \div 1800\text{ cm}^{-1}$.

In conclusione, è ragionevole ipotizzare che i campioni di CH_4/Ar e di CH_4/N_2 si differenzino l'uno dall'altro per un'esigua presenza di composti azotati all'interno del secondo.

7.1.5 Analisi NMR

Entrambi i depositi sono stati, infine, sottoposti ad indagini NMR. Anche in questo caso gli spettri ottenuti hanno mostrato un andamento pressoché identico, confermando la somiglianza dei due composti. In Figura 7.6 viene mostrato lo spettro ^1H -NMR, registrato in cloroformio deuterato (CDCl_3), del deposito di CH_4/Ar .

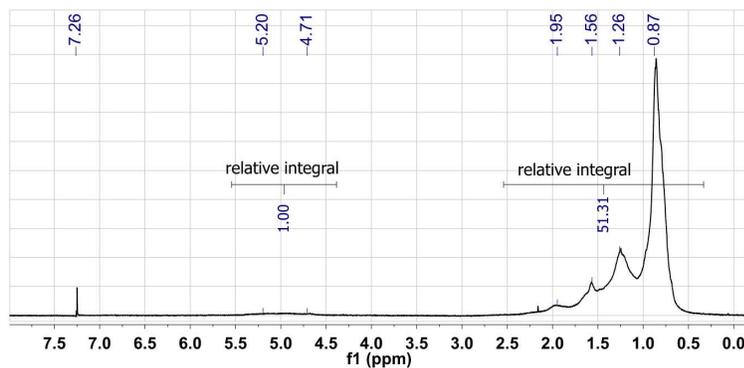


Figura 7.6: Spettro ^1H -NMR, registrato in CDCl_3 , del deposito liquido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela di CH_4/Ar .

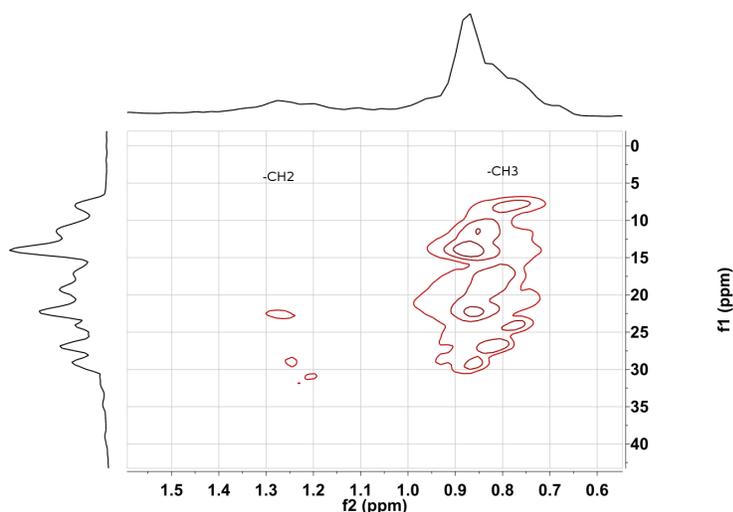
Lo spettro contiene risonanze attribuibili ad atomi di idrogeno legati a atomi di

carbonio aventi ibridazione sp^3 (cioè alchilici), mentre indica una presenza minoritaria di atomi di H legati a atomi di C sp^2 (ossia vinilici). In particolare, mediante integrazione dei segnali si stima che la percentuale di protoni vinilici rispetto a quelli alchilici sia pari a 1,8%. In tale spettro, due sono gli intervalli di spostamenti chimici di particolare interesse; di questi, uno è centrato intorno a 5,00 ppm, l'altro è compreso tra 0,8 e 2,1 ppm. Nella prima zona cadono gli spostamenti chimici relativi alle strutture HC=C e/o H₂C=C, mentre la seconda riguarda i δ_H imputabili a legami H-C, in cui il carbonio è ibridato sp^3 . L'area sottesa dai segnali che cadono nel secondo intervallo risulta essere circa 50 volte quella relativa ai segnali del primo. La regione dello spettro a campi alti presenta quattro picchi allargati. Di questi, le risonanze a 0,87 e a 1,95 ppm vengono, rispettivamente, attribuite a gruppi metile (-CH₃) e a protoni allilici (CH₂-CH=C), mentre i segnali a 1,26 e a 1,56 ppm vengono assegnati a gruppi metilenici (-CH₂-) e a gruppi metinici (-CH-), sebbene l'attribuzione di questi ultimi due picchi non sia certa, a causa della forte sovrapposizione delle risonanze in questi idrocarburi. In conclusione, dall'analisi di tale spettro si evince che il campione sia principalmente costituito da una miscela di idrocarburi saturi, con una ridotta presenza di specie chimiche contenenti atomi di carbonio ibridati sp^2 .

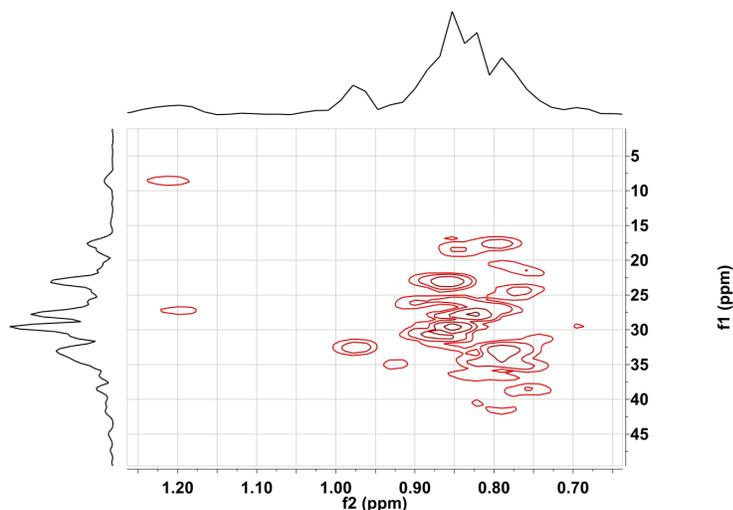
Per ottenere ulteriori informazioni sulla composizione del deposito, si sono condotti degli esperimenti bidimensionali impostando sia una sequenza di impulsi HSQC, sia una HMBC. In Figura 7.7 vengono mostrati gli spettri 2D-NMR così ottenuti.

Dall'analisi di uno spettro bidimensionale ottenuto usando la sequenza di impulsi HSQC, è possibile stabilire non solo le correlazioni $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, ma anche il numero di atomi H (pari o dispari) legati ad un dato ^{13}C . Per questo motivo si è impiegata tale sequenza per condurre degli esperimenti di correlazione eteronucleare su un campione molto concentrato del deposito. Dopo un'acquisizione durata tutta la notte, è stato possibile rivelare solo le risonanze ^{13}C associate ai protoni a 0,87 e a 1,26 ppm. Ciò conferma quanto dedotto dallo spettro ^1H -NMR a proposito di un'esigua presenza nel deposito di gruppi -CH- contenenti atomi di C aventi ibridazione sp^2 e sp^3 . In particolare, in Figura 7.7a si osserva l'accoppiamento scalare tra il segnale ^1H a 0,87 ppm e le risonanze ^{13}C che cadono nell'intervallo di spostamenti chimici $8,2 \div 30,0$ ppm; esse presentano tutte fase positiva (gruppi metile). Oltre a ciò, si può osservare anche l'accoppiamento del segnale ^1H centrato a 1,26 ppm con le poche risonanze della regione $22,5 \div 32,0$ ppm, che presentano, invece, fase negativa (metilene). Da tali risultanze sperimentali si evince, quindi, che il campione analizzato è costituito da una catena ramificata contenente principalmente gruppi metile.

Oltre alle analisi 2D-NMR con sequenza di impulsi HSQC, sono stati condotti an-



(a) sequenza HSQC



(b) sequenza HMBC

Figura 7.7: Spettri 2D-NMR del deposito liquido ottenuto trattando nella scarica coassiale una miscela di CH_4/Ar : (a) sequenza di impulsi HSQC e (b) sequenza di impulsi HMBC.

che degli esperimenti HMBC; questo perché tale sequenza consente di ottenere una correlazione bidimensionale $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ per nuclei non direttamente legati tra loro, ma distanziati da un certo numero di legami, permettendo di assegnare segnali ^1H e ^{13}C sulla base delle costanti di accoppiamento a lunga distanza (generalmente ^3J , ma anche ^2J e ^4J), ottenendo così in modo indiretto il valore di *chemical shift* per un certo atomo di C. Dall'analisi dello spettro riportato in Figura 7.7b si deduce che il protone a 0,87 ppm non è accoppiato scalarmente solo agli atomi di C sp^3 che cadono nell'intervallo 14,0 ÷ 32,0 ppm, ma anche alle risonanze ^{13}C

più deschermate con uno spostamento chimico fino a 44,5 ppm. Tali risonanze ^{13}C non sono presenti nello spettro HSQC; pertanto, si può concludere che siano attribuibili ad atomi di C quaternari aventi ibridazione sp^3 .

Possiamo, quindi, concludere che le analisi NMR condotte sul campione ottenuto mediante una scarica in CH_4/Ar , indicano la presenza nel deposito analizzato di gruppi dimetilici $\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}$ geminali. Il fatto, poi, che il picco a 0,87 ppm sia così allargato indica la presenza nel deposito di un gran numero di strutture diverse. Oltre ai gruppi dimetilici geminali, infatti, dalle analisi NMR si deduce che una seconda struttura contenuta nel liquido analizzato è rappresentata da catene di atomi di carbonio quaternari CH_3-CH_2- , in cui ci si aspetta che il gruppo metile risulti fortemente schermato da interazioni 3γ -gauche, in accordo con il fatto che le risonanze a $\delta_{\text{C}} = 8,5$ ppm presentano un accoppiamento a lungo raggio con i protoni appartenenti a gruppi metilenici a $\delta_{\text{H}} = 1,26$ ppm. Infine, i segnali di correlazione $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ non risolti indicano che il campione analizzato contiene composti, il cui peso molecolare varia in un intervallo di masse molto ampio, quali idrocarburi ramificati con gruppi metile e/o gruppi etile.

7.1.6 Reattività del deposito liquido

È noto che lo scoloramento di una soluzione di bromo addizionata ad un composto organico costituisce un test analitico molto valido per verificare la presenza di gruppi alchenici/alchinici nella struttura del composto in esame. Tale test si basa sulla reazione di addizione del bromo al gruppo insaturo per dare bromo-derivati. Per questo motivo a campioni di deposito liquido di CH_4/Ar e di CH_4/N_2 è stata aggiunta una soluzione di bromo in tetracloruro di carbonio, caratterizzata da un colore rosso intenso. In entrambi i casi si è osservata una veloce decolorazione della soluzione finale; è ragionevole, quindi, pensare che nei campioni siano presenti unità insature. Inoltre, si è osservato che i due composti decoloravano in seguito all'aggiunta di un quantitativo confrontabile di soluzione di bromo, cosa che rappresenta un ulteriore conferma del fatto che i due depositi hanno una composizione molto simile. Non è stato, tuttavia, possibile arrivare ad una stima quantitativa precisa dell'insaturazione presente nei campioni.

7.2 Analisi della fase plasma della scarica e dei prodotti gassosi

7.2.1 Analisi GC-MS

Oltre all'analisi dei depositi liquidi formati nel reattore coassiale in seguito al trattamento delle due miscele prese in considerazione, si sono condotte anche delle

investigazioni GC-MS sui prodotti gassosi della scarica. Anche in questo caso non è stato possibile collegare direttamente il gascromatografo all'uscita della scarica; pertanto, prima dell'analisi GC si è dovuto procedere all'estrazione dei prodotti gassosi dal reattore, mediante l'utilizzo di una pompa scroll Varian. Subito dopo tale operazione, il campione gassoso è stato iniettato nello strumento ed analizzato mediante l'impiego del metodo descritto nel paragrafo 4.1.4. Si sono condotte prove diverse, variando i tempi di scarica, per stabilire se la composizione dei prodotti gassosi variasse in funzione di essi. Tuttavia, i cromatogrammi ottenuti hanno evidenziato l'uscita contemporanea dei composti gassosi prodotti in scarica, indice di una impossibilità da parte della colonna usata di separare i singoli costituenti la miscela, come mostrato in Figura 7.8. Tale situazione non è stata migliorata nemmeno variando le temperature di esercizio dello strumento e il gradiente termico usato per il metodo analitico.

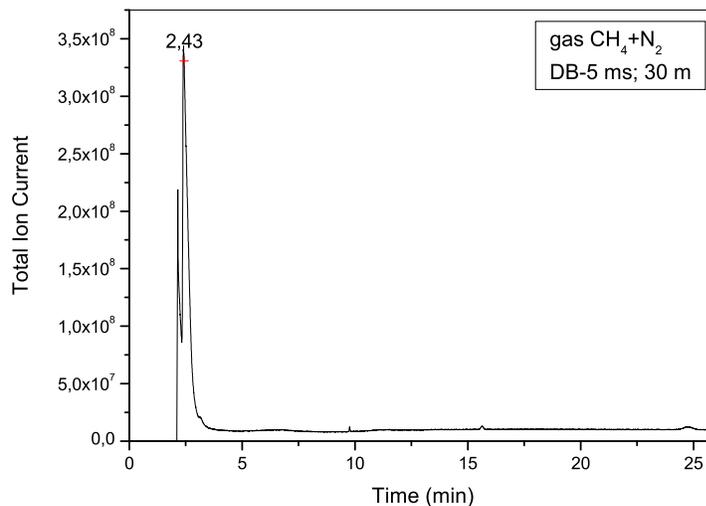


Figura 7.8: Gascromatogramma dei prodotti gassosi ottenuti trattando nella scarica coassiale una miscela di CH_4/N_2 per 10 min.

7.2.2 Analisi OES

Per investigare la fase plasma della scarica si sono condotte delle analisi OES mediante l'utilizzo dello spettrografo descritto nel paragrafo 4.4.2, con cui è stato possibile monitorare la sequenza $\Delta\nu = -2$ del sistema secondo positivo dell'azoto ($\text{N}_2(\text{C}\rightarrow\text{X})$) e la sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto del CN ($\text{CN}(\text{B}\rightarrow\text{X})$). Durante queste indagini spettroscopiche, si sono condotte varie prove variando sia la composizione della miscela usata, sia il rapporto molare dei gas immessi nel reattore. Inizialmente si sono monitorate le emissioni ottiche del CN e del sistema SPS, in funzione della concentrazione di metano presente in una scarica

di metano/azoto. I rapporti presi in considerazione sono stati: 1 : 720, 1 : 144, 1 : 72, 1 : 36 e 1 : 7, 2. Inoltre, contrariamente a quanto fatto per ottenere il deposito liquido, durante tali misure la miscela trattata è stata mantenuta in leggero movimento all'interno del reattore, mediante l'utilizzo di una ventola centrifuga. Questo perché un lieve flusso dei gas permetteva di seguire meglio l'evoluzione temporale delle due emissioni. Oltre a monitorare la fase plasma della scarica di metano/azoto contenente concentrazioni diverse di metano, si sono anche eseguite analisi OES su una scarica di solo azoto o di solo argon o di azoto addizionato di 10 Torr di aria, realizzata usando il reattore coassiale sporco di deposito liquido ottenuto trattando precedentemente una miscela di CH_4/N_2 1 : 1. Da tali misure OES è stato possibile dedurre la variazione dell'intensità del sistema violetto e la distribuzione vibrazionale dello stato B del CN. In Figura 7.9 vengono mostrate le evoluzioni temporali dell'intensità dell'emissione del CN normalizzata a quella del sistema SPS mediante il rapporto R definito da:

$$R = \frac{\int_{382}^{390} I_{\text{CN}} d\lambda}{\int_{376}^{382} I_{\text{SPS}} d\lambda}. \quad (7.1)$$

Tale normalizzazione è stata introdotta per compensare le variazioni a lungo termine delle condizioni di scarica e dell'efficienza di trasmissione ottica dei tubi di quarzo in seguito alla progressiva deposizione di liquido, man mano che la scarica procede. In Figura 7.10, invece, vengono mostrati gli spettri OES delle due sequenze del sistema violetto e del sistema SPS prese in considerazione. In particolare, viene mostrata l'evoluzione temporale della distribuzione vibrazionale dello stato CN(B) ottenuta monitorando l'emissione di una scarica di metano/azoto 1 : 144.

Dall'analisi degli spettri registrati si evince quanto segue.^[103]

Scariche di metano/azoto Le evoluzioni temporali di R e della distribuzione vibrazionale di CN(B) indicano che:

- R raggiunge subito un'intensità elevata e decresce velocemente man mano che il tempo di scarica aumenta.
- CN(B) mostra negli istanti iniziali della scarica una distribuzione vibrazionale molto pompata, sicuramente caratterizzata da una elevata popolazione dei livelli del gruppo $\nu = 4 \div 7$ (Figure 7.10 e 7.11); successivamente rilassa mostrando una distribuzione meno eccitata vibrazionalmente.
- la diminuzione dell'intensità di R ha inizio quando la distribuzione vibrazionale di CN(B) è già parzialmente rilassata.

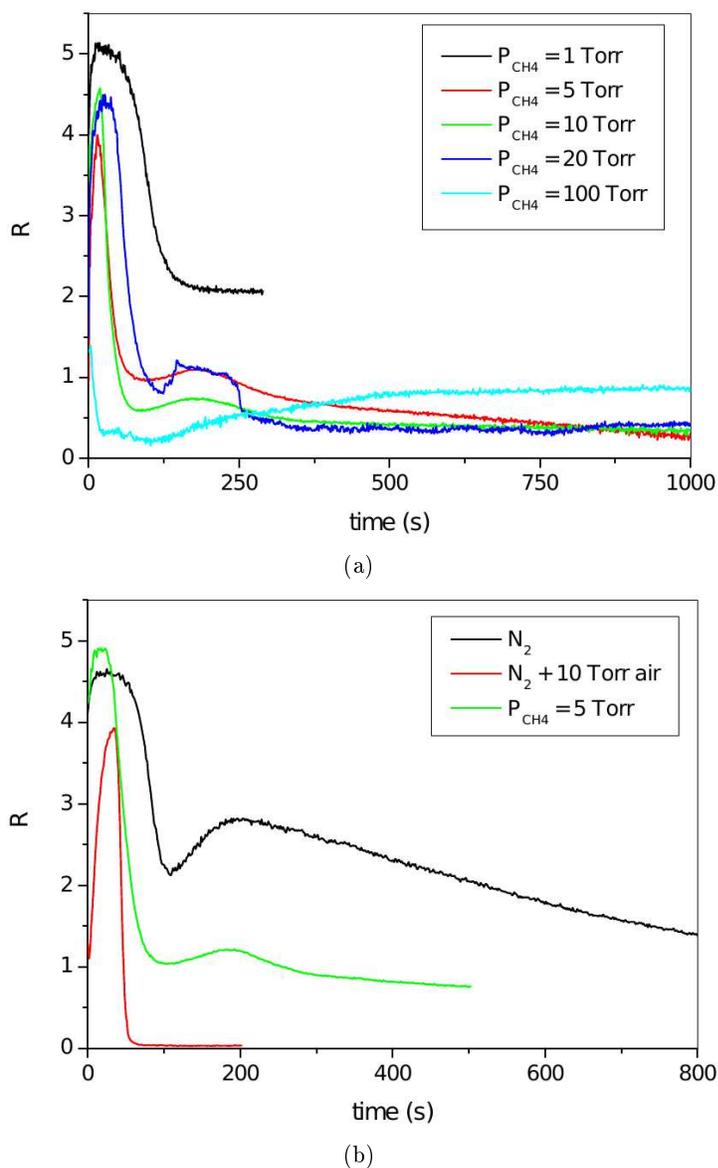


Figura 7.9: Evoluzioni temporali di R ottenute: **(a)** al variare della concentrazione di metano presente in una scarica di metano/azoto e **(b)** nel caso di scarica di solo azoto o di solo argon o di azoto addizionato di 10 Torr di aria, realizzata usando il reattore coassiale sporco di deposito liquido di CH_4/N_2 .

- gli andamenti temporali sia di R, sia dell'emissione di CN(B) possono essere riprodotti introducendo in scarica una nuova miscela di gas, dopo aver evacuato il reattore.
- la concentrazione di metano presente in scarica influenza in modo significativo l'evoluzione temporale sia di R, sia della distribuzione vibrazionale di CN(B), che risulta più veloce man mano che aumenta la densità di metano (Figura 7.9a).

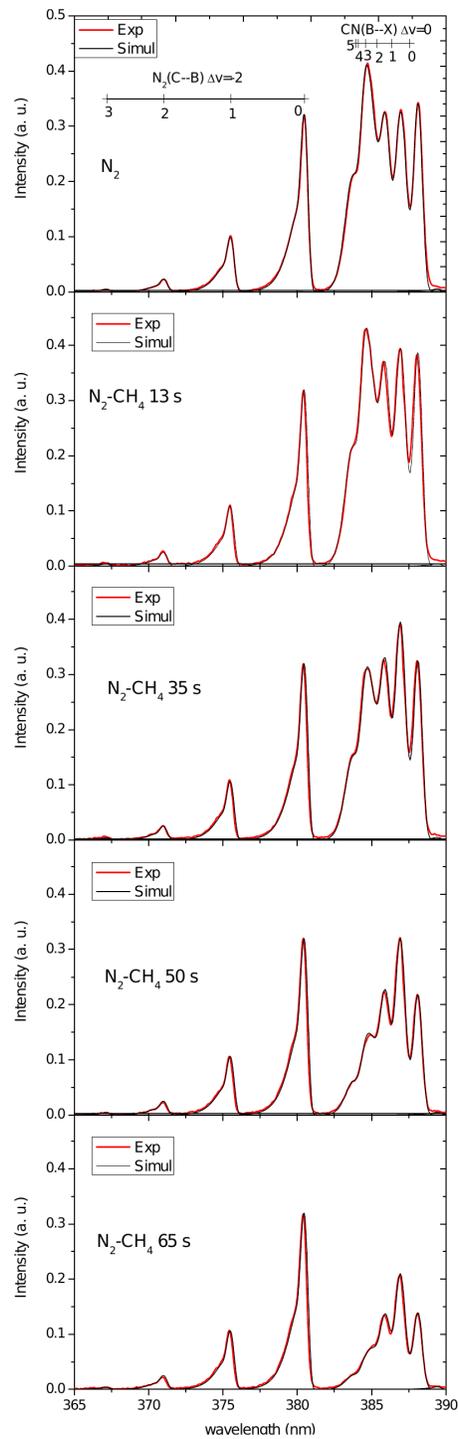


Figura 7.10: Spettri OES relativi alla sequenza $\Delta\nu = -2$ del sistema secondo positivo dell'azoto ($N_2(C \rightarrow X)$) e alla sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto del CN ($CN(B \rightarrow X)$) registrati eseguendo una scarica di solo azoto nel reattore sporco di deposito liquido di CH_4/N_2 (primo in alto), oppure nel caso di semplice scarica di metano/azoto 1 : 144.

Scariche di solo azoto, in presenza di deposito liquido sulle pareti di quarzo In questo caso viene rivelata una forte emissione del sistema violetto, la cui eccitazione vibrazionale risulta essere la più intensa tra quelle osservate. Inoltre, R decresce lentamente, mentre la distribuzione vibrazionale risulta indipendente dal tempo di scarica.

Scariche di solo argon, in presenza di deposito liquido sulle pareti di quarzo Trattando in scarica solo argon in presenza di deposito, non si osserva alcuna emissione del sistema violetto. Ciò dimostra, quindi, che è l'azoto la specie che ha un ruolo attivo nella produzione dello stato B del CN.

Scariche di azoto addizionato di 10 Torr di aria, in presenza di deposito liquido sulle pareti di quarzo In quest'ultimo caso, dopo un suo iniziale breve aumento, R decresce rapidamente fino ad annullarsi completamente. Durante questa veloce evoluzione dell'intensità di R la distribuzione vibrazionale di CN(B) rimane pressoché costante e simile a quella registrata nel caso di scarica in solo azoto. La presenza dell'ossigeno determina la distruzione dei precursori dell'eccitazione dello stato CN(B), senza variare la natura del processo di eccitazione.

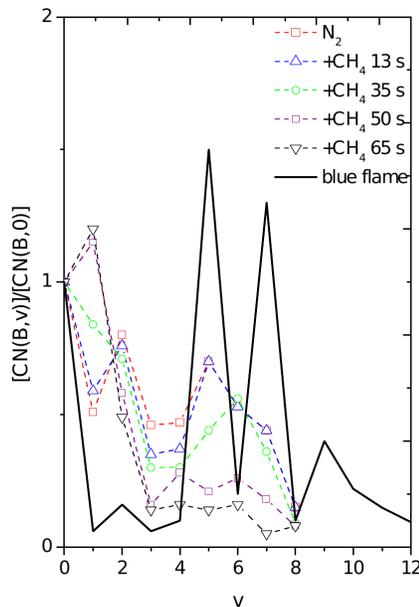


Figura 7.11: Andamento delle distribuzioni vibrazionali dedotte dagli spettri riportati in Figura 7.10 mediante una simulazione delle popolazioni vibrazionali effettuata con il programma LIFBASE.^[89] In figura viene anche riportata la distribuzione vibrazionale dell'emissione di fiamma blu (*blue flame*).

7.3 Conclusioni

Dalle analisi effettuate sui depositi liquidi ottenuti trattando nel reattore coassiale sia una miscela di CH_4/N_2 , sia una di CH_4/Ar , entrambe in rapporto molare costante di 1 : 1, si evince che i due campioni sono pressoché identici. In particolare, le indagini condotte hanno evidenziato quanto segue:

- gli spettri di massa registrati con un sistema di ionizzazione ad impatto elettronico hanno mostrato la tipica distribuzione di picchi caratteristica di un composto idrocarburico.
- il confronto tra i gascromatogrammi del deposito liquido e di un campione di Nujol (olio minerale bianco), registrati con il medesimo metodo analitico, indica che i due composti contengono lo stesso numero massimo di atomi di carbonio.
- gli spettri MALDI-TOF mostrano una distribuzione di picchi tipica delle sostanze di natura polimerica: i gruppi di picchi della distribuzione si ripetono presentando una differenza di massa costante, valutata in 14 Da, valore attribuibile alla perdita di un gruppo metilenico $-\text{CH}_2$.
- le analisi IR hanno permesso di stabilire l'esigua presenza di composti azotati all'interno del deposito di CH_4/N_2 ; in particolare, si è verificata l'assenza in esso di gruppi ciano.
- gli spettri NMR confermano la natura mista del composto, indicando la presenza di gruppi dimetilici $\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}$ geminali e di strutture costituite da catene di carboni quaternari CH_3-CH_2- .
- i segnali ^1H -NMR a circa 5 ppm, il picco IR a 1638 cm^{-1} nel caso del deposito di CH_4/Ar , e a 1636 cm^{-1} nel caso del deposito di CH_4/N_2 , e la reazione di bromurazione hanno evidenziato un'esigua presenza di insaturazioni all'interno dei due campioni.

Inoltre, gli esperimenti OES condotti per monitorare la fase plasma hanno evidenziato la presenza di una distribuzione vibrazionale dello stato B del CN molto pompata negli istanti iniziali della scarica, sicuramente caratterizzata da una elevata popolazione dei livelli del gruppo $\nu = 4 \div 7$. Tuttavia, con il procedere del tempo di scarica l'evoluzione temporale di tale distribuzione mostrava un consistente rilassamento vibrazionalmente. Le risultanze sperimentali ottenute fanno propendere per un ruolo attivo dell'azoto nel processo di eccitazione del CN(B).

Capitolo 8

Miscele di metano trattate nella scarica a piatti piani paralleli: risultati sperimentali e discussione

Vista la collaborazione nata con il Dr. G. Dilecce e la possibilità, quindi, di effettuare misure di fluorescenza indotta da *laser* in scariche silenziose, si è vista la necessità di progettare un dispositivo DBD a piatti piani e paralleli (paragrafo 3.2) per semplificare la realizzazione di questo tipo di analisi. Una volta caratterizzata la scarica, si è provveduto ad indagare la fase plasma di opportune miscele di metano.

Contrariamente a quanto successo con il reattore coassiale, l'utilizzo del dispositivo a piatti piani e paralleli per realizzare scariche di miscele di metano, ha portato alla deposizione sulle lamine di allumina, in corrispondenza degli elettrodi, di un film solido di carbonio amorfo di colore marrone. La composizione e la formazione di tale materiale sono state oggetto di numerosi studi, come riportato nel paragrafo 2.2. Per questo motivo, in questa prima fase di studio, si è preferito focalizzare l'attenzione sulla caratterizzazione della fase plasma della scarica e sulle indagini LIF, invece che sulla composizione del deposito solido.

8.1 Analisi OES

Le emissioni più intense osservabili in una scarica di metano/azoto risultano essere quelle relative al sistema secondo positivo (SPS) dell'azoto e al sistema violetto del CN, per le quali sarebbe sufficiente utilizzare un rivelatore multicanale CCD non intensificato, come fatto in [104]. Tuttavia, per poter rivelare anche

le emissioni più deboli e per poter effettuare esperimenti risolti nel tempo all'interno dei singoli cicli di scarica, è necessario servirsi di un rivelatore intensificato ICCD, oppure di un contatore di fotoni. Si è, quindi, optato per un rivelatore ICCD, utilizzando il quale è stato possibile registrare uno spettro di emissione più dettagliato ed effettuare misure risolte nel tempo. In questo capitolo verranno presentati i risultati ottenuti per il sistema violetto del CN.

In Figura 8.1 vengono mostrati gli spettri di emissione ottenuti trattando nel reattore a piatti piani e paralleli una miscela di $N_2/CH_4 = 98, 8/0, 2$, oppure eseguendo una scarica in N_2 puro in presenza di deposito sulle lamine di allumina. Tali spettri non sono risolti nel tempo; essi, infatti, sono stati acquisiti utilizzando il rivelatore intensificato ICCD con un *gate* di 5 ms, un tempo abbastanza lungo da permettere la rivelazione dell'emissione su molti periodi di scarica.

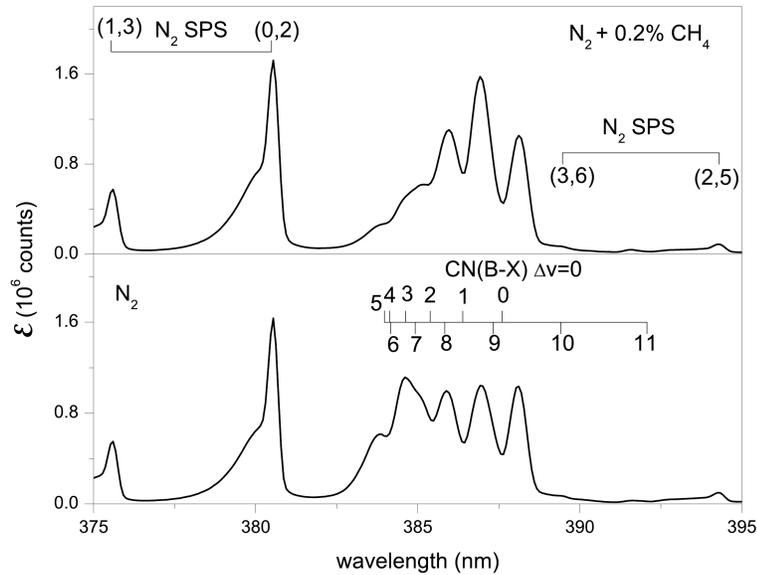


Figura 8.1: Spettri di emissione relativi all'intervallo 375 ÷ 395 nm, ottenuti trattando una miscela di N_2/CH_4 (sopra), oppure N_2 puro in presenza del deposito sulle lamine di allumina (sotto). Gli spettri sono stati registrati utilizzando il rivelatore intensificato ICCD con un *gate* di 5 ms e il reticolo da 600 righe/mm. Nello spettro vengono mostrate anche le bande del sistema SPS più vicine al sistema violetto.

Da notare che l'intensità dei picchi del sistema violetto del CN è paragonabile a quella dei picchi del sistema SPS dell' N_2 ; tuttavia lo spettro di emissione di CN(B), a differenza di quello di SPS, mostra una distribuzione vibrazionale dello stato emettitore per lo più sovra-termica. Infatti, il sistema SPS, come già visto in [70] e in [104], presenta una distribuzione vibrazionale dello stato $N_2(C)$ (lo stato emettitore) che è tipica di un'eccitazione per impatto elettronico della distribuzione vibrazionale termica dello stato fondamentale dell' N_2 . La distribuzione

vibrazionale dello stato CN(B) è simile a quella trovata trattando la miscela di benzene/azoto con il reattore coassiale, e riportata in [104]. Inoltre, il suo carattere sovra-termico è ancora più pronunciato nel caso di scarica in N₂ puro, in cui i livelli $\nu = 3 \div 7$ risultano ancora più popolati. In aggiunta, nel caso di scarica in N₂ puro, la formazione e l'eccitazione del CN implicano il coinvolgimento di specie organiche, che provengono dal deposito presente sulle lamine di allumina. Per cercare di comprendere questa interazione tra specie organiche del deposito e gas, sono stati realizzati degli esperimenti di controllo. Tali prove hanno portato ai seguenti risultati:

- in scariche di Ar o He puri in presenza del film solido depositato su due lamine di allumina pulite, dopo una scarica in N₂/CH₄ = 98/10, non si è in grado di osservare l'emissione del sistema violetto;
- in scariche di N₂ puro in presenza di un film solido depositato su due lamine di allumina pulite, dopo una scarica in He/CH₄ = 98/10 oppure in Ar/CH₄ = 98/10, è possibile rivelare l'emissione del sistema violetto.

Si è, quindi, portati a pensare che l'emissione del CN, almeno nel caso di scarica in solo N₂, sia dovuta all'interazione di una specie dell'azoto attiva in fase gassosa con specie organiche (che, verosimilmente, non sono molecole di CN) che provengono dal deposito.

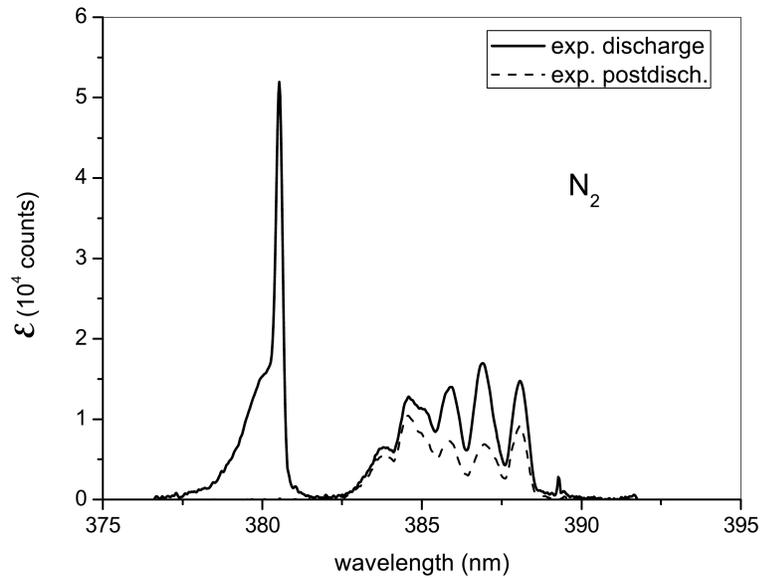
8.1.1 Misure di emissione risolte nel tempo

Gli spettri risolti nel tempo sono stati registrati riducendo notevolmente il *gate* del rivelatore ICCD, in modo tale da monitorare l'emissione in periodi caratteristici della scarica. In particolare, con un *gate* di 40 μ s si è misurata l'emissione in scarica (D) e in post-scarica (p-D, Figura 3.8), mentre con un *gate* di 200 μ s si è andati in post-pacchetto (p-P, Figura 3.6). Si ricorda che con post-scarica si intende un tempo di scarica all'interno del pacchetto, in cui la corrente è nulla, mentre con post-pacchetto si intende quell'intervallo di tempo che ha inizio subito dopo l'ultimo impulso di corrente al termine del pacchetto sinusoidale.

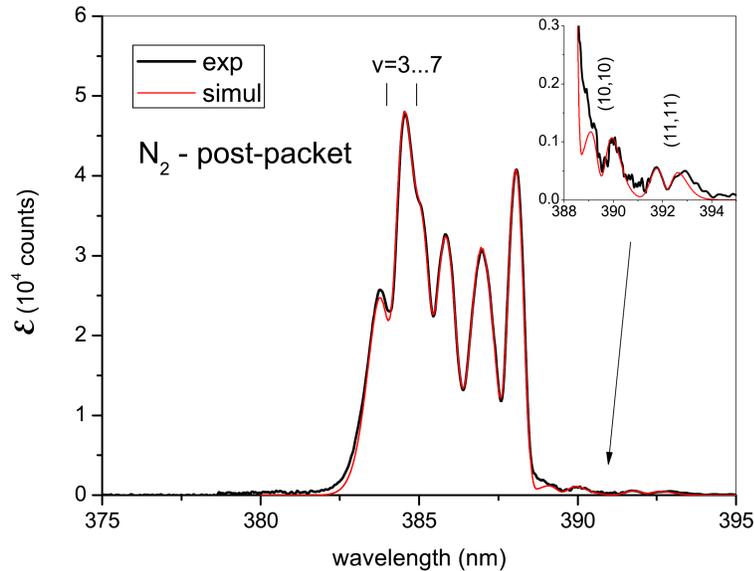
Scarica in N₂ puro in presenza del deposito sulle lamine di allumina

In Figura 8.2 vengono mostrati gli spettri di emissione risolti nel tempo limitatamente all'intervallo 375 \div 395 nm, in cui cade la sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto del CN, e misurati trattando N₂ puro in presenza del film solido sulle lamine di allumina.

I livelli $\nu = 3 \div 7$ della sequenza $\Delta\nu = 0$ risultano molto popolati, come già



(a) Scarica (D) e post-scarica(p-D)



(b) Post-pacchetto

Figura 8.2: Spettri di emissione risolti nel tempo misurati trattando N_2 puro in presenza del deposito sulle lamine di allumina. Tali spettri sono stati registrati utilizzando il rivelatore intensificato ICCD (reticolo da 1800 righe/mm; gate: 40 μs per (a) e 200 μs per (b)). In (b) viene anche mostrato lo spettro simulato ottenuto inserendo i seguenti valori per le popolazioni dei livelli $\nu = 0 \div 11$: 1; 0,35; 0,91; 0,4; 0,93; 0,59; 0,31; 0,5; 0,32; 0,065; 0,027.

mostrato nello spettro di emissione registrato su tutto il periodo di scarica (Figura 8.1). Tuttavia, ora è possibile notare che in post-scarica tale sovrappopolazione risulta superiore che in scarica, mentre il livello $\nu = 1$ risulta meno popolato in

post-scarica, che in scarica. Inoltre, lo spettro registrato in post-scarica risulta praticamente identico a quello registrato in post-pacchetto. Di quest'ultimo è stato possibile effettuare una simulazione, in quanto è stato registrato con un *gate* maggiore (200 μs) e poiché risulta libero dalle emissioni delle bande del sistema SPS. Le misure mostrano chiaramente picchi di emissione relativi alle bande (10,10) e (11,11), che sono prive di sovrapposizioni con altre bande del sistema violetto. Si ottiene una buona simulazione dello spettro se si tengono alte le popolazioni di tutti i livelli $\nu = 0 \div 11$. Tuttavia, si possono notare delle discrepanze tra lo spettro sperimentale e quello simulato sia a basse lunghezze d'onda della sequenza, sia vicino alla testa dei rami P della banda (0,0), intorno a 389 nm. Tali discrepanze probabilmente sono dovute alla funzione di trasmissione del monocromatore non ideale.

Scarica in N_2/CH_4

In Figura 8.3 vengono mostrati gli spettri di emissione risolti nel tempo registrati in scarica e in post-scarica.

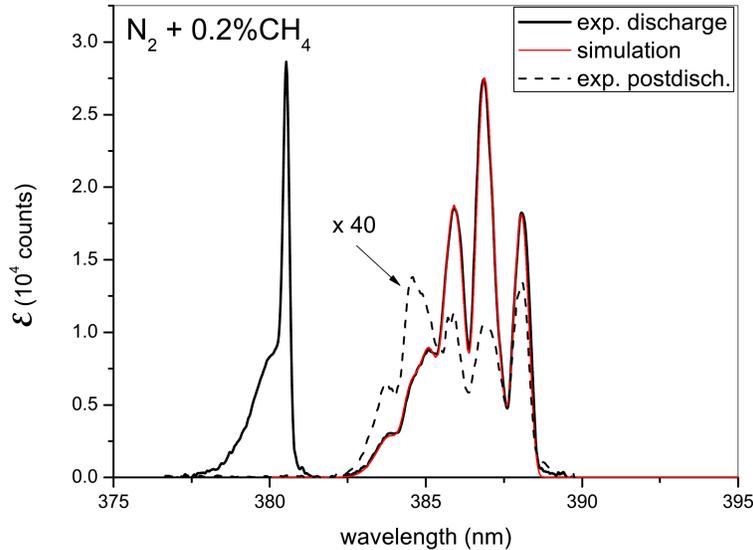


Figura 8.3: Spettri di emissione risolti nel tempo misurati trattando N_2/CH_4 . Tali spettri sono stati registrati utilizzando il rivelatore intensificato ICCD (reticolo da 1800 righe/mm; *gate*: 40 μs). In figura viene anche mostrato lo spettro simulato ottenuto inserendo i seguenti valori per le popolazioni dei livelli $\nu = 0 \div 6$: 1; 1,31; 0,56; 0,14; 0,13; 0,12; 0,11.

Lo spettro registrato in scarica trattando N_2/CH_4 presenta molte differenze rispetto a quello misurato sempre in scarica, ma durante il trattamento di N_2 puro. In particolare, nel primo caso il livello $\nu = 1$ risulta molto più popolato che nel caso di N_2 puro; inoltre, sempre nel primo caso, le popolazioni dei livelli con $\nu \geq 3$

risultano ridotte, come si può vedere dai valori riportati nella didascalia di Figura 8.3. Una prima spiegazione per tali marcate differenze tra le distribuzioni dei livelli $CN(B, \nu)$ dei due tipi di scarica, potrebbe essere la presenza, nel caso della scarica in N_2/CH_4 , di un forte rilassamento vibrazionale dovuto a collisioni con il CH_4 stesso e/o con altri prodotti della scarica. Tuttavia, il fatto che, per entrambi i tipi di miscela, in post-scarica si abbia una distribuzione simile, fa ragionevolmente accantonare tale ipotesi. Ciò nonostante si può affermare che la distribuzione registrata in post-scarica e mostrata in Figura 8.3 sia leggermente rilassata, in confronto a quella misurata in post-pacchetto trattando solo N_2 . Questo potrebbe essere dovuto sia ad un contributo residuo della distribuzione attiva in scarica, sia ad un rilassamento vibrazionale in seguito all'introduzione di CH_4 .

Conclusioni

Possiamo, quindi, concludere affermando quanto segue:

- gli spettri registrati in scarica mostrano delle differenze rispetto a quelli misurati in post-scarica, sia nel caso di scarica in N_2 puro, sia in quello di scarica in N_2/CH_4 . Tuttavia, nel secondo caso tali differenze risultano più marcate.
- gli spettri misurati in post-scarica trattando N_2 presentano una distribuzione simile a quelli registrati sempre in post-scarica, ma trattando N_2/CH_4 . In particolare, in entrambi i casi, i livelli $\nu = 3 \div 7$ risultano molto eccitati.
- nel caso di scarica in N_2/CH_4 , l'emissione misurata in post-scarica risulta molto bassa; lo spettro registrato in scarica, inoltre, mostra un'eccitazione vibrazionale del $CN(B)$ ancora più bassa.

8.2 Misure LIF sullo stato $CN(X^2\Sigma^+)$

8.2.1 Spettri di eccitazione LIF

In Figura 8.4 vengono mostrati gli spettri di eccitazione LIF relativi alla scarica di $N_2/CH_4 = 98, 8/0, 2$ e a quella di solo N_2 .

Nel primo caso (Figura 8.4a) lo spettro appare più pulito che nel caso di scarica in solo N_2 (Figura 8.4b); si hanno, infatti, solo piccole sovrapposizioni delle bande. In particolare, la regione dei rami P della banda $(0,0)$ appare priva di sovrapposizioni: è, quindi, possibile notare che i livelli $N = 3 \div 12$ della banda presentano una popolazione inferiore alla termica (inferiore, cioè, alla distribuzione rotazionale di Boltzmann a 300 K usata nella simulazione). Ciò potrebbe essere dovuto a

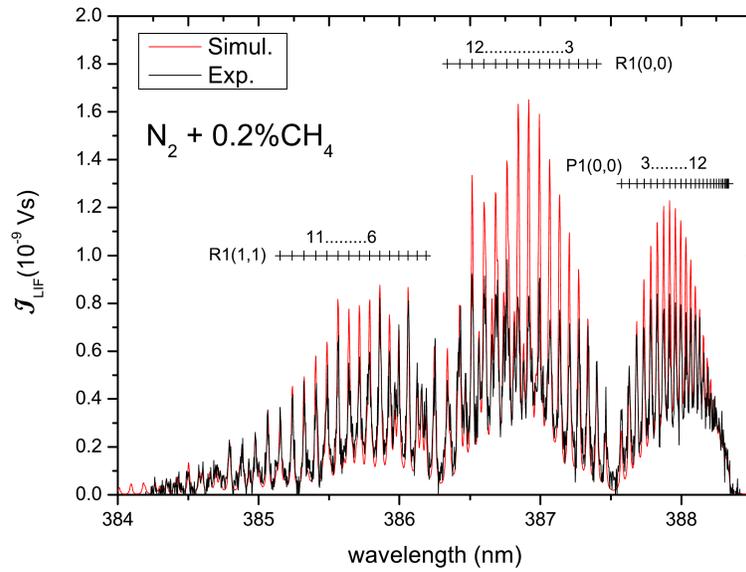
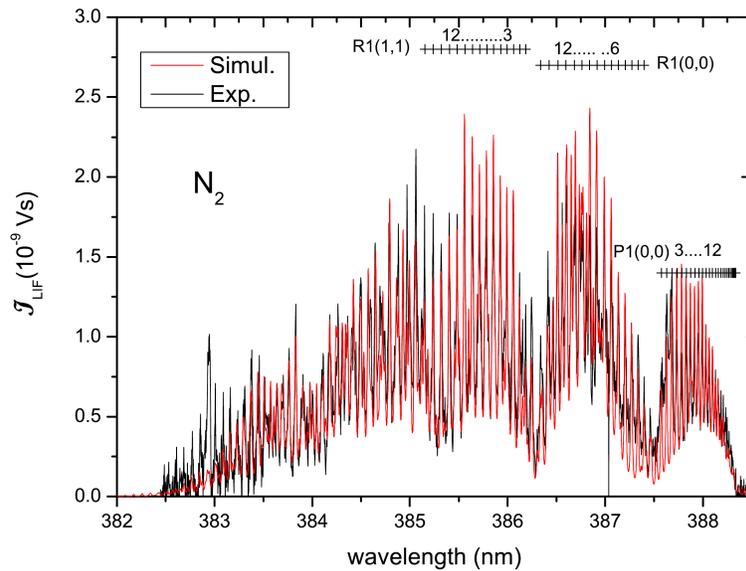
(a) N_2/CH_4 , in scarica(b) N_2 , in scarica

Figura 8.4: Spettri di eccitazione LIF del CN, registrati in scarica trattando: (a) una miscela di $N_2/CH_4 = 98,8/0,2$ e (b) solo N_2 . In rosso vengono mostrati anche gli spettri simulati ottenuti con i seguenti valori per le popolazioni: (a) 1; 0,45; 0,08 (livelli $\nu = 0 \div 2$); e (b) 1; 0,94; 0,5; 0,26; 0,22; 0,12; 0,2; 0,2; 0,2; 0,6 (livelli $\nu = 0 \div 9$).

trasferimenti di energia verso il vicino livello $CN(A^2\Pi, \nu = 10)$.^[91] La stessa cosa sembra accadere anche per i livelli $N = 6 \div 11$ della banda (1,1). Inoltre, l'eccitazione vibrazionale di $CN(X)$ risulta molto più contenuta che nel caso di scarica in solo N_2 , in quanto solo i livelli $\nu' = 0 \div 2$ presentano popolazioni

significative. Lo spettro di eccitazione LIF nel caso di N_2 puro risulta, invece, molto più complesso. Tale complessità è dovuta:

- ad ampie sovrapposizioni delle bande, che non consentono di ricavare in modo accurato le popolazioni di $CN(X, \nu')$;
- a trasferimenti di energia verso lo stato $CN(A)$ anche da livelli con $\nu > 1$;
- alla presenza di un segnale spurio, approssimativamente tra 387,2 e 387,7 nm, che è stato parzialmente compensato durante la simulazione inserendo una significativa popolazione del livello $\nu' = 9$, sebbene esso non sia attribuibile a nessuna banda del sistema violetto. Pertanto, il valore 0,6 attribuito alla popolazione del livello $\nu' = 9$ risulta notevolmente sovrastimato.

Ciò nonostante è possibile concludere che, nel caso di puro N_2 , l'eccitazione vibrazionale dello stato $CN(X)$ sia molto più larga che nel caso di scarica in N_2/CH_4 . Analogamente a quanto fatto per l'emissione, si potrebbe ipotizzare che la minor eccitazione vibrazionale dello spettro registrato in N_2/CH_4 , sia dovuta ad un rilassamento vibrazionale determinato dalla presenza del CH_4 . Inoltre, trattando la miscela di N_2/CH_4 , non è stato possibile registrare gli spettri di eccitazione LIF in post-scarica, in quanto in post-scarica il CN sparisce molto velocemente.

8.2.2 Spettri di fluorescenza

In Figura 8.5 vengono riportati gli spettri di fluorescenza registrati in una scarica di solo N_2 , e misurati a quattro lunghezze d'onda diverse di eccitazione *laser*. Tali spettri mostrano chiaramente popolazioni significative, almeno fino a $\nu' = 5$.

In particolare, si evince quanto segue:

Figura 8.5a Lo spettro sperimentale, ottenuto eccitando $CN(X, \nu' = 0, N' = 4)$ posizionando il *laser* a 387,735 nm, viene riprodotto abbastanza fedelmente mediante una simulazione, in cui viene popolato il solo livello $CN(B, \nu = 0)$; ne segue che, con tale eccitazione *laser*, è possibile monitorato esclusivamente il livello $CN(X, \nu' = 0)$.

Figura 8.5b Lo spettro sperimentale, registrato dopo aver spostato il *laser* vicino al massimo della perturbazione descritta nel precedente paragrafo, mostra, oltre ai picchi relativi al livello $\nu = 0$, anche altre strutture, che non possono essere riprodotte inserendo nella simulazione contributi di bande della sequenza $\Delta\nu = -1$ del sistema violetto. Al momento non siamo in grado di fornire una spiegazione per tale struttura.

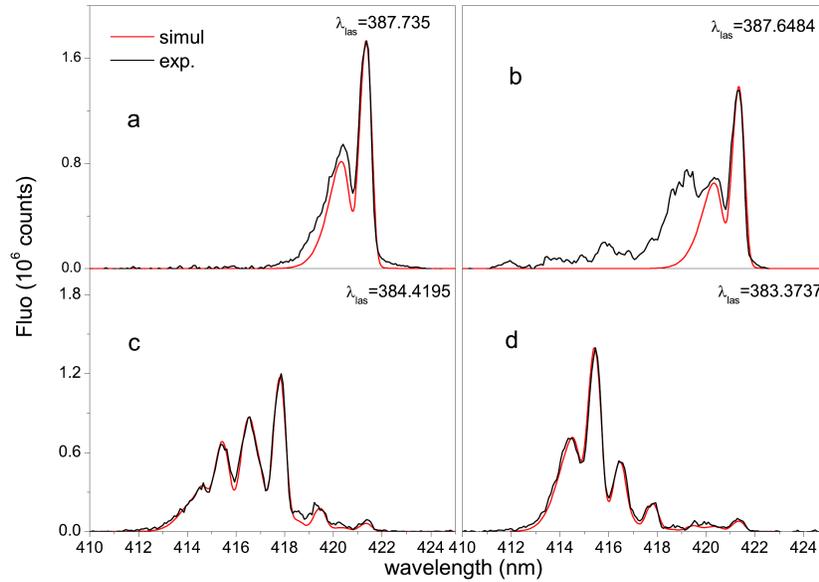


Figura 8.5: Spettri di fluorescenza registrati in scarica trattando solo N_2 , e misurati a quattro diverse lunghezze d'onda del *laser*. In rosso vengono mostrati anche gli spettri simulati ottenuti con i seguenti valori per le popolazioni relative dei livelli vibrazionali $CN(B, \nu)$: **(a)** e **(b)** solo $\nu = 0$; **(c)** 0,08; 0,09; 0,5; 0,15; 0,17 (livelli $\nu = 0 \div 4$); **(d)** 0,09; 0,02; 0,11; 0,21; 0,53; 0,04 (livelli $\nu = 0 \div 5$).

Figura 8.5c e 8.5d Posizionando il *laser* a lunghezze d'onda inferiori, cioè andando ad eccitare livelli ν' più alti, si può notare che l'emissione proviene quasi totalmente dai livelli ν direttamente eccitati dal *laser*. Gli spettri di fluorescenza mostrano una debole emissione dei livelli $\nu = 0, 1$, che non vengono sicuramente eccitati dal *laser* a 384,4195 nm e a 383,3737 nm. Pertanto è possibile ipotizzare che, almeno per livelli caratterizzati da un ν basso, il rilassamento vibrazionale sia debole. Si potrebbe effettuare un'analisi più dettagliata eccitando selettivamente i singoli livelli ν . Tuttavia, a causa della sovrapposizione delle bande del sistema violetto, tale investigazione richiederebbe una linea *laser* più stretta di quella del *laser* attualmente disponibile.

Non è stato possibile eseguire misure simili nel caso di scarica di N_2/CH_4 , dato che in $CN(X)$ risultano popolati solo i primi due livelli ($\nu' = 0$ e 1).

Possiamo, quindi, concludere affermando quanto segue:

- l'eccitazione vibrazionale $CN(X, \nu')$ è sovra-termica. Inoltre tale eccitazione risulta superiore nel caso di scarica in N_2 puro, che in quello di scarica in N_2/CH_4 .
- il rilassamento vibrazionale della struttura $CN(B, \nu)$ è debole, almeno per i livelli bassi.

- con un'eccitazione *laser* a 387,735 nm è possibile monitorare esclusivamente il livello $\text{CN}(X, \nu' = 0)$.

8.2.3 Evoluzione temporale di $\text{CN}(X)$, $\text{N}_2(\text{A})$ e $\text{CN}(\text{B})$

In Figura 8.6 viene riportata l'evoluzione temporale dell'emissione della sequenza $\Delta\nu = 0$ di $\text{CN}(\text{B})$, confrontata con l'evoluzione temporale della LIF su $\text{CN}(X, \nu' = 0)$ e con quella dell'emissione della banda (0,0) del sistema SPS dell'azoto. Tali spettri sono stati registrati su tutto il periodo di scarica (scarica, post-scarica e post-pacchetto), trattando solo N_2 .

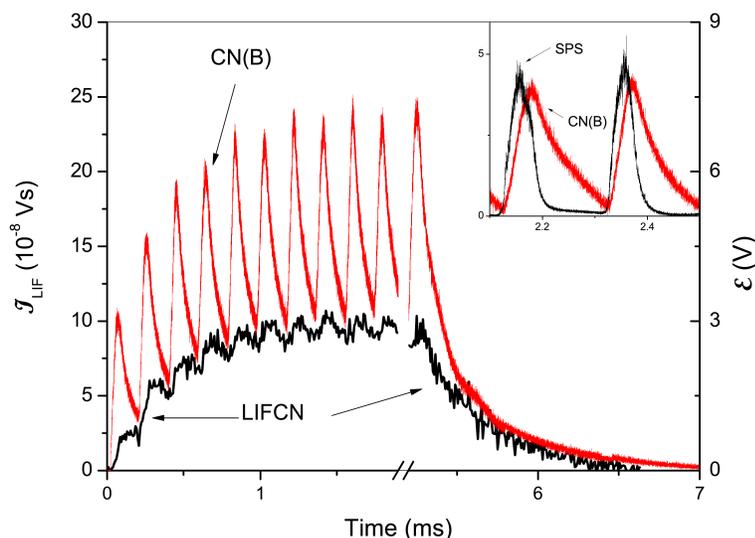


Figura 8.6: Evoluzione temporale di $\text{CN}(X)$, SPS e $\text{CN}(\text{B})$ misurata su tutto il periodo di scarica trattando solo N_2 . L'emissione della sequenza $\Delta\nu = 0$ di $\text{CN}(\text{B})$ viene confrontata con la LIF su $\text{CN}(X, \nu' = 0)$ e con l'emissione della banda (0,0) del sistema SPS.

Come si evince dalla sua evoluzione temporale, l'emissione di $\text{CN}(\text{B})$ sembra essere la somma di due contributi, uno con un'evoluzione temporale lenta, che lo fa crescere fino a raggiungere un valore stazionario, l'altro con un'evoluzione temporale veloce e a forma di impulso correlato ai periodi di scarica, con ampiezza sostanzialmente indipendente dal valore del primo contributo. Se si confronta l'andamento della componente lenta dell'emissione di $\text{CN}(\text{B})$ con quello del segnale LIF su $\text{CN}(X)$, si può notare una stretta correlazione tra le due specie. Tale correlazione risulta ancora più marcata se si prende in considerazione l'andamento in post-pacchetto, zona in cui il contributo lento e il segnale LIF su $\text{CN}(X)$ decadono esponenzialmente con la medesima costante di tempo (pari a circa 460 μs). Per quanto riguarda la componente veloce, essa può essere determinata empiricamente sottraendo dal segnale totale il contributo lento ottenuto

per interpolazione dei minimi dell'emissione di $CN(B)$. In Figura 8.6 l'andamento della componente veloce, così ottenuta, è stato confrontato con quello dell'emissione SPS. Quest'ultima viene prodotta principalmente per impatto elettronico ([70]), ed è rappresentativa dell'andamento temporale della scarica. Ne segue che l'evoluzione temporale della componente veloce dell'emissione di $CN(B)$ risulta più lenta di quella della corrente di scarica, sia nella fase crescente, sia durante il decadimento, che, a scarica spenta, può essere approssimato ad un decadimento esponenziale con costante di tempo pari a circa $63 \mu s$.

In Figura 8.7 vengono presentati i risultati ottenuti effettuando le medesime misure trattando la miscela di N_2/CH_4 .

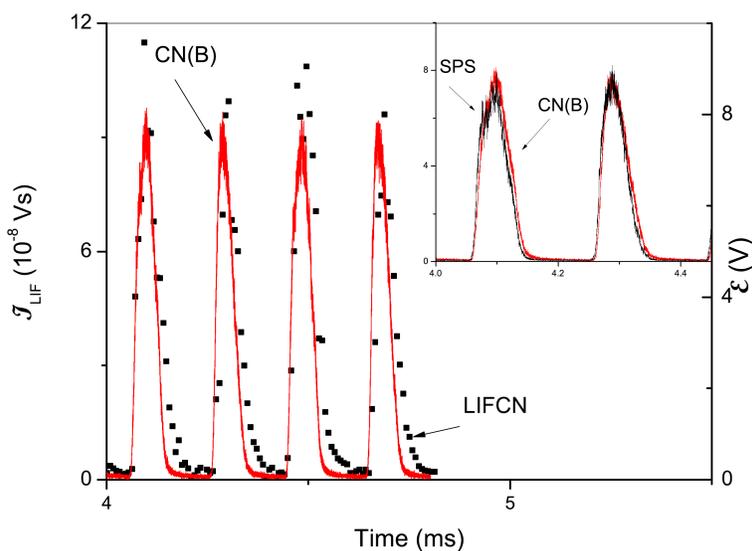


Figura 8.7: Evoluzione temporale dei segnali relativi alla LIF su $CN(X)$, all'emissione SPS e a quella di $CN(B)$, monitorata nel pacchetto di scarica, trattando N_2/CH_4

L'aggiunta di metano al gas in scarica comporta la sparizione del contributo lento dell'emissione di $CN(B)$, mentre la componente veloce ha un'evoluzione temporale ancora più rapida rispetto a quanto visto nel caso di scarica in solo N_2 . Inoltre, il segnale LIF su $CN(X)$ decade velocemente in post-scarica; tale decadimento è talmente veloce che tra due eventi di scarica il segnale si porta a valori sotto la soglia di rivelabilità. Tuttavia, benché il suo decadimento sia veloce, in post-scarica $CN(X)$ decade più lentamente (la costante di decadimento si attesta intorno a $2 \div 3 \mu s$) di quanto faccia l'emissione di $CN(B)$, mentre i due segnali crescono simultaneamente. Invece, dal confronto con l'emissione SPS si evince che $CN(B)$ e SPS hanno un andamento temporale simile: la componente veloce di $CN(B)$ è solo leggermente ritardata rispetto alla corrente di scarica. Tuttavia non è possibile determinarne con certezza la costante di decadimento.

Infine, in Figura 8.8 viene mostrata l'evoluzione temporale del segnale OODR-LIF del metastabile dell'azoto $N_2(A)$, misurata in un ciclo del pacchetto di scarica e confrontata con l'emissione della sequenza $\Delta\nu = 0$ di CN(B) in entrambi i tipi di scarica. Nel caso di scarica in solo N_2 , viene riportato il confronto con il contributo veloce dell'emissione di CN(B).

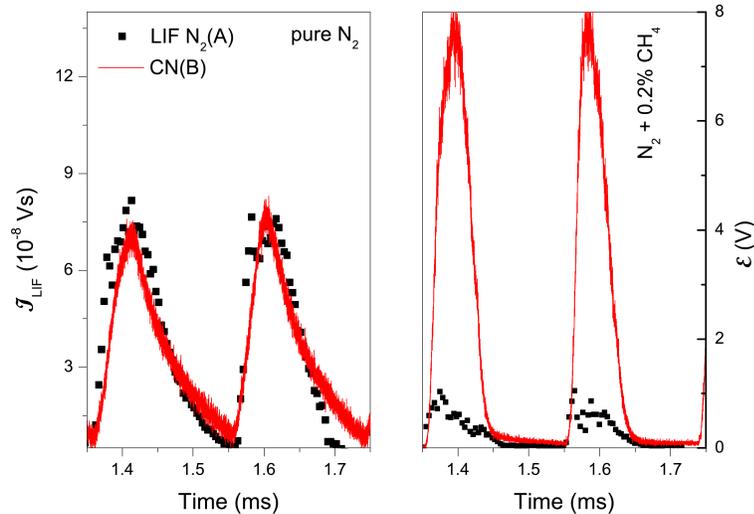


Figura 8.8: Evoluzione temporale del segnale OODR-LIF del metastabile dell'azoto $N_2(A)$, misurata durante un singolo ciclo del pacchetto di scarica e confrontata con l'emissione della sequenza $\Delta\nu = 0$ di CN(B). A sinistra è riportato il caso di scarica in solo N_2 (confronto con la sola componente veloce dell'emissione di CN(B)), a destra il caso di scarica in N_2/CH_4 .

Nel caso di scarica in N_2 puro, si vede bene come il segnale OODR-LIF del metastabile dell'azoto cresca e decada molto più velocemente di quanto faccia l'emissione di CN(B), mentre nel caso di scarica in N_2/CH_4 tale andamento non è ben apprezzabile vista la velocità con cui evolve l'emissione di CN(B). Inoltre, in presenza di CH_4 la densità del metastabile diminuisce considerevolmente (di un fattore 5 circa) rispetto al caso di scarica in puro N_2 (poco sopra, invece, si è mostrato che l'aggiunta di CH_4 non comporta cambiamenti di rilievo nella densità di CN(X), mentre accresce la componente veloce dell'emissione di CN(B)).

8.2.4 Misure con T_{off} lungo

Come precisato nel paragrafo 3.2.1, le misure sono state eseguite applicando agli elettrodi una tensione impulsata composta da un pacchetto di onde sinusoidali di frequenza $f = 2,6$ kHz e di durata $T_{on} = 5$ ms, a cui viene fatto seguire un intervallo $T_{off} = 10$ ms, durante il quale la tensione è nulla. Dire, quindi, che gli spettri vengono registrati a metà scarica, vuol dire affermare che il gas è già stato sottoposto a 16 pacchetti di scarica, ossia 208 cicli, prima di raggiungere l'istante

di misura. Le evoluzioni temporali dei segnali LIF e di emissione riportati in Figura 8.6 e in Figura 8.7 indicano che essi hanno un andamento periodico stabile dall'inizio del pacchetto di scarica nel caso di N_2/CH_4 , mentre, in caso di puro N_2 , il loro andamento diventa stabile solo dopo circa 1 ms. Si sono, quindi, realizzate delle nuove misure di emissione applicando agli elettrodi una tensione impulsata composta da un pacchetto di onde sinusoidali sempre di frequenza $f = 2,6$ kHz, ma questa volta di durata $T_{on} = 100$ ms, seguito da un intervallo $T_{off} = 200$ ms, durante il quale la tensione è nulla. In questo modo risulta possibile seguire il segnale dell'emissione a partire dalla sua nascita, in quanto il gas soggetto alla scarica si rinnova ad ogni pacchetto di scarica.

In Figura 8.9b, c e d vengono riportati gli spettri misurati con il rivelatore intensificato ICCD in scarica e in post-scarica, al variare del numero di cicli. Tali misure mostrano l'evoluzione temporale dell'eccitazione di $CN(B)$, che risulta molto più lenta nel caso di scarica in N_2 puro. In questo caso, infatti, l'emissione di $CN(B)$ si stabilizza dopo circa 50 cicli se viene rivelata in post-scarica, dopo 160 se rivelata in scarica. Inoltre, in Figura 8.9a vengono riportati integrazioni successive dello spettro di emissione: si può notare come l'andamento dell'intensità integrata risulti crescente anche dopo 250 cicli.

8.3 Discussione finale

Prima di procedere con la discussione dei dati sperimentali appena presentati, vengono puntualizzate, per semplicità, alcune evidenze sperimentali. In particolare:

- gli spettri di emissione risolti nel tempo mostrano una forte eccitazione vibrazionale di $CN(B)$ sia in scarica che in post-scarica, nel caso in cui venga trattato in scarica il solo N_2 ; nel caso, invece, di scarica in N_2/CH_4 la distribuzione vibrazionale appare più rilassata se misurata in scarica, mentre in post-scarica risulta simile a quella riscontrata in post-scarica trattando N_2 puro. Quest'ultima evidenza sperimentale esclude che il CH_4 produca rilassamento vibrazionale in $CN(B)$; pertanto, in presenza di CH_4 , la diversa distribuzione vibrazionale registrata in scarica deve essere attribuita alla prevalenza di un processo di formazione diverso da quello che agisce in post-scarica. Inoltre, in scarica di N_2 puro, la distribuzione vibrazionale appare più rilassata rispetto a quella in post-scarica, suggerendo la presenza di due processi diversi che concorrono alla formazione di $CN(B)$, uno che agisce in scarica e si spegne più o meno velocemente in post-scarica, l'altro che ha una durata maggiore, ma che si riduce in presenza di CH_4 .
-

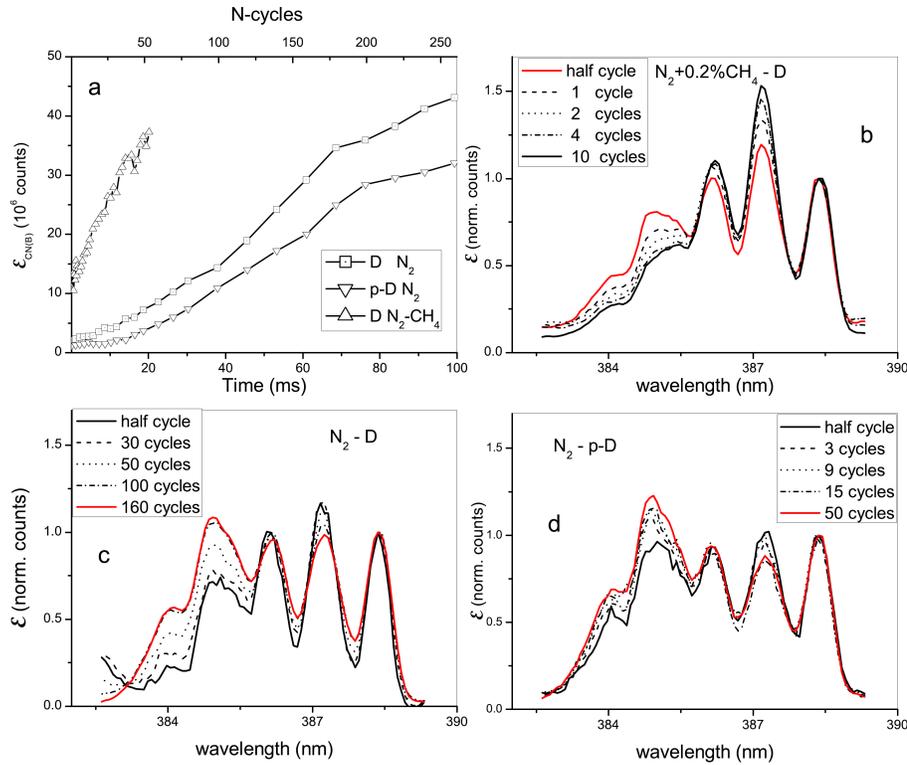


Figura 8.9: Evoluzione temporale dell'eccitazione della sequenza $\Delta\nu = 0$ del sistema violetto del CN, misurata con il rivelatore intensificato ICCD in scarica e in post-scarica, al variare del numero di cicli e del tipo di miscela trattata. Inoltre in (a) viene mostrato l'andamento di integrazioni successive dello spettro di emissione.

- la presenza di CH_4 riduce drasticamente i processi in post-scarica, accelerando il *quenching* di $\text{CN}(X)$ e i precursori di $\text{CN}(B)$. Per questo motivo, nel caso di scarica in N_2/CH_4 , si è deciso di utilizzare una miscela molto povera di CH_4 (il minimo consentito dalle apparecchiature -flussimetri- a nostra disposizione), in modo da poter seguire meglio le evoluzioni temporali dei segnali di nostro interesse, ovviando all'introduzione di rilassamento vibrazionale.
- dall'analisi degli spettri di emissione ottica e LIF fino ad ora presentati, si evince che il rilassamento vibrazionale nel *manifold* $\text{CN}(B, \nu)$, per collisioni con molecole di N_2 , è abbastanza debole, almeno per quanto riguarda i livelli ν bassi. Inoltre, eccitando con la *laser* i livelli $\nu = 2 \div 5$, si può notare un piccolo trasferimento di energia ai livelli $\nu = 0$ e 1. L'introduzione in scarica di un piccolo quantitativo di CH_4 lascia più o meno invariata tale situazione.

Si consideri nuovamente il primo punto. Gli spettri riportati in Figura 8.6 e 8.7 mostrano che due meccanismi concorrono all'eccitazione di $\text{CN}(B)$ sia nel caso di scarica in puro N_2 , sia in quello di scarica in N_2/CH_4 . Di tali processi, uno risulta

relativo alla componente lenta dell'evoluzione dell'emissione del sistema violetto, l'altro a quella veloce. In scarica sono attivi entrambi i contributi, mentre in post-scarica e in post-pacchetto la componente veloce si spegne, risultando attivo solo un meccanismo di eccitazione. Indichiamo con P il processo attivo in post-scarica e con D quello attivo in scarica. Questi due meccanismi producono distribuzioni vibrazionali di CN(B) alquanto diverse. Dall'analisi degli spettri di emissione si evince quanto segue:

- in N_2 puro lo spettro registrato in scarica risulta essere una combinazione dei due processi P e D , che contribuiscono in uguale misura all'emissione totale, al momento che l'ampiezza dei segnali prodotti dai due processi è simile;
- in presenza di CH_4 , in scarica prevale nettamente il processo D e quindi la distribuzione vibrazionale in scarica deriva principalmente da tale processo;
- poiché gli spettri di emissione registrati in post-scarica risultano simili in caso di N_2 puro o di miscela di N_2/CH_4 , si può affermare che il processo P sia praticamente identico in entrambi i casi.

Ci si chiede ora se anche il processo D sia il medesimo in caso di scarica in N_2 e di scarica di N_2/CH_4 . Per verificare tale ipotesi, si calcola la distribuzione vibrazionale derivante dalla somma pesata delle distribuzioni ottenute dai processi P e D , e la si confrontata con la distribuzione misurata in scarica trattando N_2 puro. La somma pesata viene eseguita combinando lo spettro registrato in post-scarica trattando solo N_2 , con quello registrato in scarica trattando la miscela di N_2/CH_4 . Per fare questo, si indica con $(D)_{N_2}$ e $(D)_{mix}$ la distribuzione vibrazionale misurata in scarica, trattando rispettivamente N_2 puro e N_2/CH_4 , e con $(pP)_{N_2}$ e $(pP)_{mix}$ quella misurata in post-pacchetto, trattando rispettivamente N_2 puro e N_2/CH_4 . Gli spettri sperimentali vanno poi normalizzati in modo tale che il massimo a 388 nm (ramo P della banda (0,0)) sia portato a uno. A questo punto si scrive la seguente combinazione lineare (in grado di preservare la normalizzazione):

$$\omega_1(pP)_{N_2} + (1 - \omega_1)(D)_{mix}. \quad (8.1)$$

Se il processo D fosse lo stesso in entrambi i casi (N_2 puro o N_2/CH_4), tale funzione potrebbe riprodurre la distribuzione $(D)_{N_2}$ dopo aver scelto opportunamente ω_1 . Tuttavia, trattando N_2/CH_4 , non si può escludere che in scarica possa essere presente un residuo di processo P ; per questo motivo si introduce un secondo parametro, in modo da fornire un'ulteriore combinazione lineare (che preserva la

normalizzazione) per la sola distribuzione D :

$$(1 + \omega_2)(D)_{mix} - \omega_2(pD)_{mix}. \quad (8.2)$$

Combinando 8.1 e 8.2, si ottiene:

$$\omega_1(pP)_{N_2} + (1 - \omega_1)[(1 + \omega_2)(D)_{mix} - \omega_2(pD)_{mix}]. \quad (8.3)$$

In Figura 8.10 viene mostrato il confronto tra la distribuzione ottenuta dalla 8.3 e lo spettro registrato in scarica trattando N_2 puro.

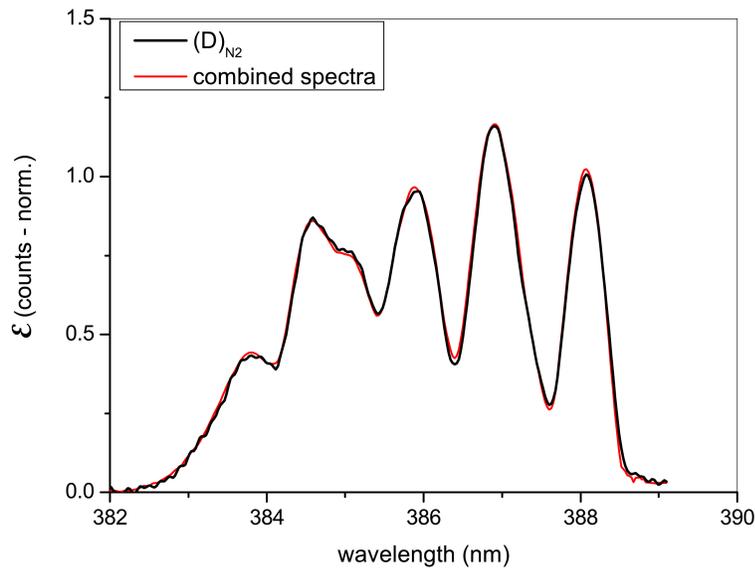
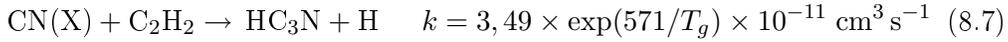
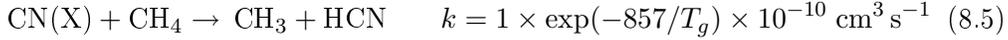


Figura 8.10: Confronto tra lo spettro registrato in scarica trattando N_2 puro e quello ottenuto combinando lo spettro registrato in post-pacchetto trattando N_2 con quello registrato in scarica trattando N_2/CH_4 .

La distribuzione vibrazionale ricavata dalla combinazione lineare 8.3 risulta essere in buona corrispondenza con quella sperimentale se, per i due parametri ω_1 e ω_2 , si introducono i seguenti valori: $\omega_1 = 0,57$ e $\omega_2 = 0,15$. Il valore di ω_1 è in buon accordo con il rapporto tra i contributi lento e veloce in un *gate* di $40 \mu s$. Inoltre il valore di ω_2 indica che, anche trattando N_2/CH_4 , si ha un contributo non trascurabile del processo P in scarica, che decade rapidamente man mano che ci si porta in post-scarica. Questa semplice analisi mostra che il processo D è praticamente lo stesso sia nella scarica di N_2 , sia in quella di N_2/CH_4 , e il suo spettro risulta molto simile a quello riportato in Figura 8.3, con piccoli contributi dai livelli con $\nu \geq 2$.

In post-scarica il $CN(X)$ si estingue con una velocità compresa tra 3×10^5 e $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, nel caso in cui si esegua una scarica trattando N_2/CH_4 (tale

valore viene ottenuto calcolando l'inverso della costante di decadimento -pari a $2 \div 3 \mu\text{s}$ - ricavata dallo spettro di Figura 8.7). I processi che potrebbero concorrere all'estinzione di CN(X) sono:



Di questi, il processo 8.5^[85, 105] implica una velocità di estinzione del CN(X) pari a $2,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, valore non sufficiente a dare ragione delle evidenze sperimentali. Al contrario, la reazione 8.4 potrebbe spiegare da sola la velocità di estinzione del CN(X) riscontrata, ma solo se la densità $[\text{N}]$ dell'azoto in scarica fosse compresa tra 1×10^{15} e $1,66 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, cosa ragionevole e possibile (si ricorda che il grado di dissociazione risulta compreso tra 2×10^{-5} e $3,3 \times 10^{-5}$). Analoghi limiti possono essere introdotti per i processi 8.6 e 8.7: nel primo caso la densità $[\text{HCN}]$ dell'acido cianidrico in scarica dovrebbe essere compresa tra $1,15 \times 10^{15}$ e $1,92 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, nel secondo la densità $[\text{C}_2\text{H}_2]$ dell'acetilene dovrebbe essere compresa tra $1,28 \times 10^{15}$ e $2,13 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Tuttavia non si è in grado di affermare se tali intervalli di densità siano ragionevoli e possibili.

Negli spettri registrati trattando solo N_2 non si riscontra alcun decadimento del segnale LIF che possa essere utilizzato per misurare la velocità di estinzione del CN(X) . Il decadimento in post-pacchetto, invece, può essere spiegato ricorrendo ad un processo chemiluminescente; inoltre, il fatto che in post-pacchetto l'emissione di CN(B) e il segnale LIF su CN(X) decadano con la medesima velocità (Figura 8.6) fa propendere per una velocità di estinzione del CN(X) superiore a $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, cioè almeno un ordine di grandezza più grande di quella del CN(B) . La reazione 8.4 può dare ragione di un valore di questo tipo.

Poiché nello stato fondamentale i coefficienti di estinzione sono piccoli e il CN(X) ha una vita media breve, il rilassamento vibrazionale nel *manifold* $\text{CN(X}, \nu')$ deve essere debole. Inoltre lo spettro di eccitazione LIF registrato trattando solo N_2 è indice di un meccanismo di formazione che lascia le molecole di CN con un'alta eccitazione vibrazionale. In presenza di CH_4 , invece, lo spettro di eccitazione LIF mostra una minore eccitazione vibrazionale dello stato CN(X) , sebbene ancora sovra-termica, rivelando quindi un processo di formazione del CN diverso dal caso di puro N_2 . Tale minore eccitazione vibrazionale potrebbe essere spiegata chiamando in causa i processi 8.6 e 8.7, e facendo riferimento ad una loro forte dipendenza da ν' , che potrebbe intervenire modificando in modo consistente la distribuzione vibrazionale. Al momento, però, non siamo in grado di comprovare

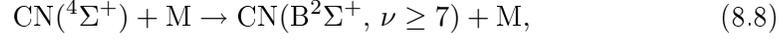
o meno tale ipotesi.

Dall'osservazione delle evoluzioni temporali dei segnali LIF e di emissione (Figure 8.5, 8.6 e 8.7) si evince che l'eccitazione di CN(B) non può essere prodotta per impatto elettronico e per trasferimento di energia dal metastabile N₂(A) (reazione 4.4: N* + CN(X²Σ⁺) → CN(B²Σ⁺, A²Π) + N₂(X¹Σ)). In Figura 8.8 si è mostrato che il segnale LIF del metastabile evolve più velocemente dell'emissione di CN(B). Inoltre, si è visto che la presenza in scarica di CH₄ comporta una diminuzione della densità del metastabile: tuttavia, ciò è in contraddizione con il fatto che i segnali relativi a CN(X) e CN(B) rimangono pressoché invariati. In aggiunta, prove effettuate aggiungendo la scarica in azoto puro di piccoli quantitativi di ossigeno, confermano il fatto che la reazione 4.4 non può essere né il processo *P*, né *D*. Si è, infatti, osservato che l'aggiunta di 100 ppm di O₂ alla scarica in solo azoto non produceva alcun effetto sulla corrente di scarica e sull'emissione del secondo positivo dell'azoto molecolare, esattamente come verificato in [85] relativamente alla densità del metastabile dell'azoto, mentre aveva grandi conseguenze sull'emissione del CN(B), la cui intensità risultava ridotta di un fattore 11 in scarica e di circa un fattore 500 in post-scarica. Poiché in scarica circa il 57% dell'emissione è dovuta al processo *P*, il meccanismo *D* veniva soppresso di un fattore 5 circa. Pertanto, l'ossigeno e/o i suoi prodotti presenti in scarica si sono dimostrati essere degli efficienti smorzatori dei precursori di entrambi i processi (con una netta preferenza per il meccanismo *P*).

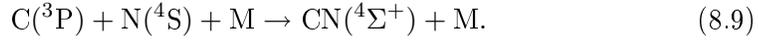
Va escluso anche il meccanismo 4.4 in cui il ruolo di N* viene ricoperto da N₂(X, ν ≥ 12). Come verificato nel caso della scarica coassiale (paragrafo 6.2.2), la temperatura del primo livello dello stato N₂(X) misurata in una scarica silente è prossima alla temperatura ambiente e, in ogni caso, minore di 1000 K.^[70] Essendo la temperatura del primo livello così bassa, si deve trascurare l'intervento di un meccanismo di *v-v up-pumping*, risultando, quindi, remota la possibilità di una popolazione significativa di N₂(X, ν ≥ 12). Tale conclusione risulta in contrasto con quanto pubblicato in letteratura a proposito delle scariche a bassa pressione, per le quali l'eccitazione di CN(B) viene spiegata introducendo sia N₂(A³Σ_u⁺) che N₂(X, ν ≥ 12) nella reazione 4.4. Inoltre, lo spettro del sistema violetto riportato in [77] mostra un'eccitazione vibrazionale inferiore a quella da noi osservata. Da ciò si evince che i meccanismi di eccitazione attivi nella scarica a pressione atmosferica da noi utilizzata sono diversi da quelli normalmente riscontrabili a bassa pressione.

Il naturale candidato come processo *P* risulta essere il meccanismo ricombinativo 4.5, che si ricorda essere C(³P) + N(⁴S) + M → CN(B²Σ⁺) + M. In [78] viene riportato il primo studio sperimentale del processo ricombinativo C+N, nel quale le cinetiche relative all'emissione del sistema violetto del CN vengono analizzate in

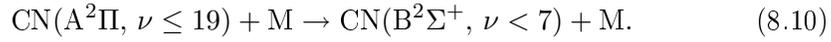
funzione delle densità degli atomi di carbonio e di azoto presenti in scarica, e della pressione totale. Gli autori mostrano che i livelli $\nu \geq 7$ dello stato $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+)$ vengono popolati per trasferimento di energia dallo stato metastabile $\text{CN}(\text{A}^2\Pi)$, secondo la reazione:



dove $\text{CN}(\text{A}^2\Pi)$ viene, a sua volta, formato mediante il seguente meccanismo ricombinativo a tre corpi:



I livelli $\nu < 7$ dello stato $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+)$, invece, vengono popolati per trasferimento di energia dallo stato $\text{CN}(\text{A}^2\Pi)$, secondo la reazione:



In Figura 8.11 viene mostrato il confronto tra lo spettro registrato in post-pacchetto trattando N_2 puro e quello riportato in Figura 2 in [78] in condizione di *blue flame*.

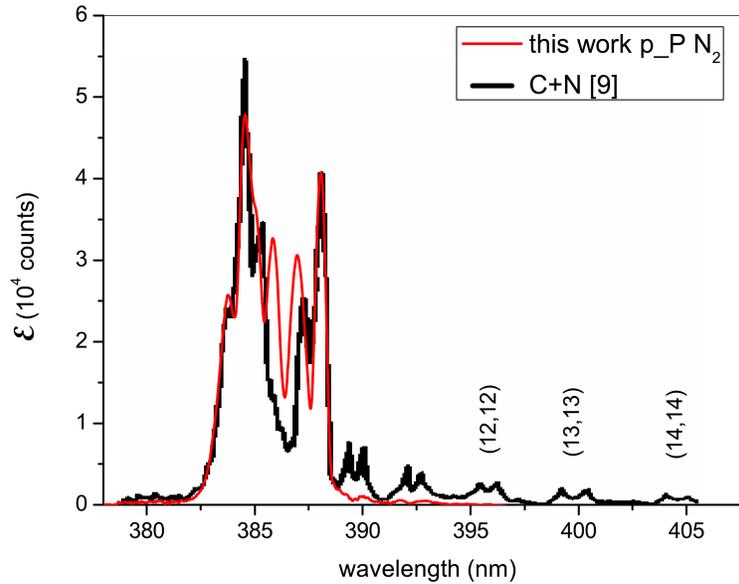


Figura 8.11: Confronto tra lo spettro registrato in post-pacchetto trattando N_2 puro e quello ricavato dalla Figura 2 di [78] in condizione di *blue flame*.

Da tale confronto si può notare il buon accordo tra le due emissioni nelle zone del livello $\nu = 0$ e dei livelli $\nu = 3 \div 7$, mentre i due spettri mostrano una discrepanza nella regione compresa tra 385 e 387,5 nm circa. Tale differenza è dovuta ad una

minore popolazione del livello $\nu = 1$ e, in parte, anche del livello $\nu = 2$ nello spettro riportato in [78]. La diversa popolazione dei livelli $\nu = 1$ e 2 presente nel nostro spettro potrebbe essere dovuta al debole rilassamento vibrazionale, come mostrato per il livello $\nu = 1$ in Figura 8.5, mentre non si hanno informazioni per il rilassamento vibrazionale sul livello $\nu = 2$ in quanto, con le strumentazioni attualmente a disposizione, non si è in grado di registrare misure che mostrino il rilassamento sul livello $\nu = 2$. Come detto, la popolazione dei livelli $\nu \leq 6$ viene interpretata chiamando in causa una serie di trasferimenti di energia in seguito a processi collisionali con lo stato CN(A). Ad alte pressioni, a cui probabilmente si ha una maggiore densità del CN, tale serie di processi potrebbe dare origine ad una diversa popolazione dei livelli ν più bassi, che comunque sarebbe un meccanismo di rilassamento vibrazionale. Non abbiamo, quindi, una spiegazione certa per tale discrepanza.

I due spettri riportati in Figura 8.11 differiscono molto anche nella regione in cui cadono i livelli $\nu \geq 10$: in particolare, nello spettro sperimentale tali livelli presentano una popolazione non solo inferiore a quella riportata in [78], ma addirittura rivelabile solo per i livelli $\nu = 10$ e 11 . In caso di scarica ad alta pressione, quindi, sembra ragionevole attribuire quanto illustrato ad un'intensa diseccitazione (*quenching*) o ad un rilassamento vibrazionale dei livelli ν alti. Ciò fa propendere per l'identificazione del processo P con il meccanismo ricombinativo 4.5. Infine, avendo fatto tale attribuzione, dall'emissione di CN(B) in post-scarica e in post-pacchetto riportato in Figura 8.6 si deduce che sia gli atomi di carbonio che quelli di azoto devono avere una costante di decadimento $\geq 460 \mu\text{s}$.

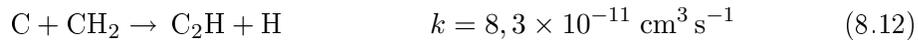
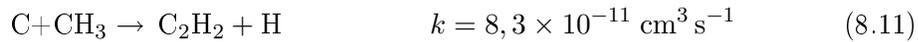
Il processo D può essere associato alla reazione 4.6 ($\text{N} + \text{CH} \rightarrow \text{CN(B)} + \text{H}$). Lo spettro di emissione riportato in Figura 8.3 indica che i livelli $\nu = 0, 1$ e 2 sono quelli più popolati. Se si applica la correzione ricavata dal *fit* di Figura 8.10, per la distribuzione dovuta al solo processo D si ottiene la seguente popolazione relativa: 1; 1,48; 0,5; 0,09 per i primi quattro livelli, mentre per livelli più alti la popolazione è molto bassa, ma non può essere stimata utilizzando tale sistema. Tale distribuzione è compatibile con l'esotermicità del processo 4.6, in grado di eccitare livelli non superiori al 2. L'andamento temporale dell'emissione di CN(B) in scarica deve essere attribuito al CH, poiché gli atomi di azoto decadono più lentamente. Il CH viene creato in scarica per impatto elettronico sia direttamente dal metano, sia mediante successivi episodi di impatto elettronico che portano alla formazione prima del CH_3 , poi del CH_2 , infine del CH.^[106]

Come mostrato in Figura 8.9, l'emissione di CN(B) si stabilizza dopo un certo numero di cicli nel caso di T_{off} lunghi, mentre nel caso di T_{off} breve (10 ms) non ha il tempo di farlo. Pertanto, dopo esser stato sottoposto a 16 pacchetti di scarica, la miscela gassosa contiene al suo interno specie intermedie che facilitano

la formazione del CH quando un nuovo pacchetto di scarica inizia nella regione di osservazione. Modelli teorici riportati in [107] hanno evidenziato il fatto che sia il CH₃ che il CH₂ vivono più di 100 ms. Il decadimento della componente veloce dell'emissione in post-scarica, che è in relazione con la distruzione del CH, non può essere spiegato chiamando in causa il processo 4.6; se così fosse, si dovrebbe supporre che la densità degli atomi di azoto nella miscela di N₂/CH₄ sia maggiore di quella in N₂ puro, in contraddizione con l'andamento dell'emissione di CN(B) in post-scarica.

In caso di scarica in N₂ puro l'evoluzione temporale dell'emissione in scarica risulta più lenta di quella registrata sempre in scarica, ma in presenza di CH₄ (Figura 8.9); ciò implica che la velocità della reazione 4.6 sia inferiore a causa di una minore densità del CH nel caso di scarica in N₂ puro. Ciò è in accordo con il fatto che, in scarica, la LIF su CN(X, $\nu' = 0$) non cresce in modo significativo, come mostrato in Figura 8.6, con l'ipotesi che l'estinzione di CN(X) deve essere veloce nel caso di N₂ puro e con la seguente osservazione sperimentale: andando a rivelare l'emissione del CH, si trova che la banda (0,0) di CH(A-X), sebbene coperta dall'emissione SPS, è osservabile a 431 nm in presenza di CH₄, ma non nel caso di solo N₂.

Il fatto che l'aggiunta di CH₄ in scarica sopprime il meccanismo *P* potrebbe essere spiegato chiamando in causa le seguenti reazioni tra atomi di carbonio e frammenti del CH₄, riportate in [107]:



e reazioni di atomi di azoto con frammenti del CH₄, come la 4.6 stessa o la seguente:



la cui velocità di reazione è la stessa della 4.6. Il processo *D* viene moderatamente intensificato, poiché la sottrazione di atomi di azoto è parzialmente imputabile allo stesso processo chemi-luminescente 4.6 e per l'aumento della produzione del CH in caso di scarica in N₂ puro. Va sottolineato anche il fatto che le misure effettuate con un T_{off} lungo, in presenza di CH₄, indicano che l'emissione non viene subito sbilanciata verso il processo *D* (Figura 8.9) e ciò potrebbe voler dire che è necessario un certo tempo per produrre una popolazione significativa di frammenti di CH₄ dopo pochi cicli di scarica.

La reazione 8.13, la cui esotermicità è pari a 4,4 eV [108], potrebbe portare alla formazione di CN nello stato B con un'eccitazione vibrazionale fino al livello $\nu = 3$, forse persino fino a $\nu = 4$. Questo processo non è mai stato enumerato tra quelli

in grado di produrre CN(B). Inoltre, non si osservano popolazioni significative del livello $\nu = 3$ nella distribuzione vibrazionale prodotta dal meccanismo D , ma tale evidenza sperimentale non è in grado, da sola, di escludere completamente un'eccitazione di CN(B) derivante dalla reazione 8.13.

Va puntualizzato anche il fatto che si è esclusa la possibilità di un'interazione diretta dell'azoto con le specie attive presenti nel film depositato sulle lamine di allumina. La distribuzione vibrazionale riportata in [82] differisce abbastanza da quella osservata nel corso delle nostre misure. In [82] tale distribuzione viene attribuita alla formazione di specie radicaliche del CN in seguito a reazioni del metastabile dell'azoto con atomi di carbonio del deposito di grafite. In [83] viene suggerito che l'emissione di CN(B) possa provenire dal rilascio del CN dalla superficie del film attraverso il trasferimento di energia da specie attive del plasma; tuttavia, tale ipotesi non può essere verificata. In ogni caso, va sottolineato che preliminari analisi sulla natura del deposito solido formatosi nella scarica a piatti piani e paralleli, indicherebbero una minima presenza di legami C-N; ciò sarebbe in accordo con quanto evidenziato dalle analisi effettuate sul deposito liquido di metano/azoto ottenuto nella scarica coassiale (capitolo 7).

Per finire, si osserva anche che le eccitazioni vibrazionali di CN(B) e di CN(X) sono simili e ciò potrebbe far intendere che i meccanismi di formazione di CN(B), dopo una cascata radiativa, possano essere gli stessi della formazione di CN(X). Ciò sembra essere vero in post-scarica, mentre in scarica possono avere luogo anche altri processi, come il meccanismo 8.13 o la reazione $N_2(A)+HCN \rightarrow N_2(X)+CN(X)+H$.

Ringraziamenti

Un ringraziamento va a tutte le persone che mi hanno seguita durante questi tre anni di dottorato. In particolare, un grazie speciale va al mio supervisore, Prof. Paolo Tosi, per avermi voluta nel suo gruppo ed aiutata in questo lungo periodo di studio, e al mio correlatore, Dr. Giorgio Dilecce, per avermi introdotta alla spettroscopia di emissione ottica e alla LIF. Ringrazio anche il Prof. Graziano Guella per l'aiuto datomi per le analisi NMR e le delucidazioni fornitemi; il Dr. Pietro Franceschi e la Dr. Daniela Ascenzi per le interessanti discussioni avute insieme; Damiano Avi per il suo prezioso supporto tecnico e per aver pazientemente sopportato i miei sfoghi; Fabrizio Gottardi per la progettazione delle scariche e il suo appoggio tecnico e psicologico; Adriano Sterni e l'Ing. Luca Penasa per il loro lavoro; il Dr. Sandro De Benedictis per avermi ospitata nel suo laboratorio di Bari. Inoltre, un ringraziamento particolare va alla Prof.ssa Ines Mancini per la grande disponibilità e la gentilezza che dimostra sempre. Infine, un grazie speciale va alla Dr. Rita Frassanito, al Dr. Andrea Defant e al Dr. Tommaso Sandron per avermi aiutata, sostenuta e sopportata in tutti questi anni, non solo di dottorato.

Per concludere, ringrazio Christian per il suo supporto informatico e il sostegno psicologico; i miei genitori e mia sorella Vicky per il loro amore e per essere sempre al mio fianco.

Bibliografia

- [1] B. Eliasson and U. Kogelschatz. Modeling and applications of silent discharge plasmas. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 19:309–323, 1991.
- [2] U. Kogelschatz. Dielectric-barrier discharge: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 23:1–46, 2003.
- [3] H.E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, and J.F. Behnke. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. *Vacuum*, 71:417–436, 2003.
- [4] B.M. Penetrante. *Non thermal plasma techniques for pollution control*, volume G of *Nato ASI Series*. Springer, Berlin, 1993.
- [5] E.M. Van Veldhuizen. *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications*. Nova Science Publ., Huntington NY, 2000.
- [6] J.A. Bittencourt. *Fundamentals of plasma physics*. Springer, New York, 2004.
- [7] B. Eliasson and U. Kogelschatz. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 19:1063–1077, 1991.
- [8] V.I. Gibalov and G.J. Pietsch. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33:2618–2636, 2000.
- [9] G.J. Pietsch. Peculiarities of dielectric barrier discharges. *Contrib. Plasma Phys.*, 41:620–628, 2001.
- [10] F. Fanelli. *Dielectric barrier discharges: pure gas plasmas and thin films deposition*. PhD thesis, Università degli Studi di Bari, 2006.
- [11] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz. Ozone synthesis from oxygen in dielectric-barrier discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 20:1421–1437, 1987.

-
- [12] U. Kogelschatz. Ozone synthesis in gas discharges. In *Proc. XVI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG XVI)*, pages 240–250, Düsseldorf - Germany, Aug. 1983.
- [13] U. Kogelschatz and B. Eliasson. Microdischarge properties in dielectric-barrier discharges. In *Proc. Symp. High-Pressure Low-Temp. Plasma Chem.*, pages 1–8, Hakone - Japan, Aug. 1987.
- [14] A. Chirokov, A. Gutsol, and A. Fridman. Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges. *Pure Appl. Chem.*, 77:487–495, 2005.
- [15] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38:R1–R24, 2005.
- [16] A. Macchi. Appunti su scariche di plasma per applicazioni tecnologiche. Technical report, polyLAB CNR-INFN, Università degli studi di Pisa, 2007.
- [17] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure Appl. Chem.*, 71:1819–1828, 1999.
- [18] J. Drimal, V.I. Gibalov, and V.G. Samoilovich. The magnitude of the transferred charge in the silent discharge in oxygen. *Czech. J. Phys. B*, 37:1248–1255, 1987.
- [19] J. Drimal, K.V. Kozlov, V.I. Gibalov, and V.G. Samoilovich. On value of transferred charge in silent discharge under atmospheric pressure. *Czech. J. Phys. B*, 38:159–165, 1988.
- [20] V.I. Gibalov, J. Drimal, M. Wronski, and V.G. Samoilovich. Barrier discharge: the transferred charge and ozone synthesis. *Contrib. Plasma Phys.*, 31:89–99, 1991.
- [21] G.A. Olah. Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angew. Chem.*, 44:2636–2639, 2005.
- [22] A. Indarto. A review of direct methane conversion to methanol by dielectric barrier discharge. *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, 5:1038–1043, 2008.
- [23] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, and K. Fujimoto. Direct conversion of methane to acetylene or syngas at room temperature using non-equilibrium pulsed discharge. *Fuel*, 82:1377–1385, 2003.
-

- [24] H.K. Song, J.W. Choi, S.H. Yue, H. Lee, and B.K. Na. Synthesis gas production via dielectric barrier discharge over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Catal. Today*, 89:27–33, 2004.
- [25] N. Na, M. Zhao, S. Zhang, C. Yang, and X. Zhang. Desorption and ionization of analytes from solid surfaces by dielectric barrier discharge at ambient conditions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 18:1859–1862, 2007.
- [26] N. Na, C. Zhang, M. Zhao, S. Zhang, C. Yang, X. Fang, and X. Zhang. Direct detection of explosives on solid surfaces by mass spectrometry with an ambient ion source based on dielectric barrier discharge. *J. Mass Spectrom.*, 42:1079–1085, 2007.
- [27] H.H. Kim, H. Kobara, A. Ogata, and S. Futamura. Comparative assessment of different nonthermal plasma reactors on energy efficiency and aerosol formation from the decomposition of gas-phase benzene. *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 41:206–214, 2005.
- [28] S.P. Bugaev, A.V. Kozyrev, V.A. Kuvshinov, and N.S. Sochugov. Formation of aerosol from nonsaturated organic vapors in the plasma of a pulsed corona discharge. *Dokl. Phys.*, 43:473–476, 1998.
- [29] G.K. Anderson, H. Snyder, and J. Coogan. Oxidation of styrene in a silent discharge plasma. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 19:131–151, 1999.
- [30] D.L. McCorkle, W. Ding, C.Y. Ma, and L.A. Pinnaduwege. Dissociation of benzene in a pulsed glow discharge. *J. Appl. Phys.*, 86:3550–3557, 1999.
- [31] A. Ogata, N. Shintani, K. Mizuno, S. Kushiyama, and T. Yamamoto. Decomposition of benzene using a nonthermal plasma reactor packed with ferroelectric pellets. *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 35:753–759, 1999.
- [32] A. Ogata, N. Shintani, K. Yamanouchi, K. Mizuno, S. Kushiyama, and T. Yamamoto. Effect of water vapor on benzene decomposition using a nonthermal-discharge plasma reactor. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 20:453–467, 2000.
- [33] H.H. Kim, Y.H. Lee, A. Ogata, and S. Futamura. Plasma-driven catalyst processing packed with photocatalyst for gas-phase benzene decomposition. *Catal. Commun.*, 4:347–351, 2003.
- [34] S.I. Shih, T.C. Lin, and M. Shih. Decomposition of benzene in the RF plasma environment. Part I. Formation of gaseous products and carbon depositions. *J. Hazard. Mater.*, B116:239–248, 2004.
-

- [35] S.I. Shih, T.C. Lin, and M. Shih. Decomposition of benzene in the RF plasma environment. Part II. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Hazard. Mater.*, B117:149–159, 2005.
- [36] H. Sekiguchi, M. Ando, and H. Kojima. Study of hydroxylation of benzene and toluene using a micro-DBD plasma reactor. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38:1722–1727, 2005.
- [37] C.J. Liu, B. Xue, B. Eliasson, F. He, Y. Li, and G.H. Xu. Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 21:301–310, 2001.
- [38] H. Schulz. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A*, 186:3–12, 1999.
- [39] J.A. Sofranko, J.J. Leonard, and C.A. Jones. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons. *J. Catal.*, 103:302–310, 1987.
- [40] J.A. Sofranko, J.J. Leonard, C.A. Jones, A.M. Gaffney, and H.P. Withers. Catalytic oxidative coupling of methane over sodium-promoted manganese/silica and manganese/magnesia. *Catal. Today*, 3:127–135, 1988.
- [41] A. Holmen, O. Olsvik, and O.A. Rokstad. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts. *Fuel Process. Technol.*, 42:249–267, 1995.
- [42] X. Tao, F. Qi, Y. Yin, and X. Dai. CO₂ reforming of CH₄ by combination of thermal plasma and catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33:1262–1265, 2008.
- [43] M. Kraus, W. Egli, K. Haffner, B. Eliasson, U. Kogelschatz, and A. Wokaun. Investigation of mechanistic aspects of the catalytic CO₂ reforming of methane in a dielectric-barrier discharge using optical emission spectroscopy and kinetic modeling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:668–675, 2002.
- [44] X.S. Li, A.M. Zhu, K.J. Wang, Y. Xu, and Z.M. Song. Methane conversion to C₂ hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques. *Catal. Today*, 98:617–624, 2004.
- [45] B. Pietruszka, K. Anklam, and M. Heintze. Plasma-assisted partial oxidation of methane to synthesis gas in a dielectric barrier discharge. *Appl. Catal. A*, 261:19–24, 2004.
- [46] T. Paulmier and L. Fulcheri. Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. *Chem. Eng. J.*, 106:59–71, 2005.
-

- [47] S.S. Kim, H. Lee, J.W. Choi, B.K. Na, and H.K. Song. Methane conversion to higher hydrocarbons in a dielectric-barrier discharge reactor with Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst. *Catal. Commun.*, 8:1438–1442, 2007.
- [48] N.S. Matin, H.A. Savadkoohi, and S.Y. Feizabadi. Methane conversion to C_2 hydrocarbons using dielectric-barrier discharge reactor: effects of system variables. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 28:189–202, 2008.
- [49] F.J. Gordillo-Vazquez and J.M. Albella. Influence of the pressure and power on the non-equilibrium plasma chemistry of C_2 , C_2H , C_2H_2 , CH_3 and CH_4 affecting the synthesis of nanodiamond thin films from C_2H_2 (1)/ H_2 /Ar-rich plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 13:50–57, 2004.
- [50] S. Muhl and J.M. Méndez. A review of the preparation of carbon nitride films. *Diamond Relat. Mater.*, 8:1809–1830, 1999.
- [51] X.W. Liu, C.H. Lin, L.T. Chao, and H.C. Shih. Electron field emission from amorphous carbon nitride nanotips. *Mater. Lett.*, 44:304–308, 2000.
- [52] A. von Keudell and W. Jacob. Elementary processes in plasma–surface interaction: H-atom and ion-induced chemisorption of methyl on hydrocarbon film surfaces. *Progr. Surf. Sci.*, 76:21–54, 2004.
- [53] B. Eliasson, C.J. Liu, and U. Kogelschatz. Direct conversion of methane and carbon dioxide to higher hydrocarbons using catalytic dielectric-barrier discharges with zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39:1221–1227, 2000.
- [54] T. Jiang, Y. Li, C. Liu, G. Xua, B. Eliasson, and B. Xue. Plasma methane conversion using dielectric-barrier discharges with zeolite a. *Catal. Today*, 72:229–235, 2002.
- [55] D.R. Davis, W.F. Libby, and W.G. Meinschein. Chemistry of positive ions. VI. Positive-ion chemistry in solid methane. *J. Chem. Phys.*, 45:4481–4492, 1966.
- [56] T.C. Manley. The electric characteristics of the ozonator discharge. *Trans. Electrochem. Soc.*, 84:83, 1943.
- [57] Z. Fang, Y. Qiu, and Y. Luo. Surface modification of polytetrafluoroethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36:2980–2985, 2003.
- [58] G. Dilecce, P.F. Ambrico, G. Scarduelli, P. Tosi, and S. De Benedictis. $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+)$ formation and emission in a N_2 – CH_4 atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, accepted, 2008.
-

-
- [59] G. Scarduelli. Analisi spettroscopiche di complessi di inclusione del farmaco anti-infiammatorio indometacina con ciclodestrine. Master's thesis, Università degli Studi di Trento, 2005.
- [60] R.M. Silverstein and F.X. Webster. *Identificazione spettroscopica di composti organici*. Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1999.
- [61] Bruker Daltonics. *Maldi-Tof guidelines*, 2007.
- [62] D. Ascenzi, P. Franceschi, G. Guella, and P. Tosi. Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. Role of radical and ionic routes. *J. Phys. Chem. A*, 110:7841–7847, 2006.
- [63] D.A. Skoog, F.J. Holler, and T.A. Nieman. *Principles of instrumental analysis. Fifth edition*. Harcourt Brace College, Orlando, Florida, 1998.
- [64] M. Botta, S. Chimici, M. Fasano, and R. Gobetto. Corso NMR di base. Technical report, Scuola Nazionale di Risonanza Magnetica Nucleare, 2002.
- [65] R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon. *The identification of molecular spectra*. Chapman and Hall, London, 1976.
- [66] I. Galimberti, J.K. Hepworth, and R.C. Klewe. Spectroscopic investigation of impulse corona discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 7:880–898, 1974.
- [67] G. Hartmann and I. Galimberti. The influence of metastable molecules on the streamer progression. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 8:670–680, 1975.
- [68] S. De Benedictis and G. Dilecce. Vibrational relaxation of $N_2(C, \nu)$ state in N_2 pulsed rf discharge: electron impact and pooling reactions. *Chem. Phys.*, 192:149–162, 1995.
- [69] M. Simek, V. Babicky, M. Clupek, S. De Benedictis, G. Dilecce, and P. Sunka. Excitation of $N_2(C^3\Pi_u)$ and $NO(A^2\Sigma^+)$ states in a pulsed positive corona discharge in N_2 , N_2 - O_2 and N_2 - NO mixtures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31:2591–2602, 1998.
- [70] G. Dilecce, P.F. Ambrico, and S. De Benedictis. New $N_2(C^3\Pi_u, \nu)$ collision quenching and vibrational relaxation rate constants: 2.PG emission diagnostics of high-pressure discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16:S45–S51, 2007.
- [71] M. Simek. The modelling of streamer-induced emission in atmospheric pressure, pulsed positive corona discharge: N_2 second positive and NO - γ systems. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35:1967–1980, 2002.
-

- [72] F.R. Gilmore, R.R. Laher, and P.J. Espy. Franck-Condon factors, R-centroids, electronic-transition moments and Einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems. *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 21:1005–1107, 1992.
- [73] T. Iwai, M.I. Savadatti, and H.P. Broida. Mechanisms of populating electronically excited CN in active nitrogen flame. *J. Chem. Phys.*, 47:3861–3874, 1967.
- [74] J. Boden and A. Trush. Kinetics of reactions involving CN emission. III. the excitation of CN in active nitrogen. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 305:93–105, 1968.
- [75] G. Taieb and F. Legay. Mechanism of a CO–N₂ laser. II. study by electronic spectroscopy. *Can. J. Phys.*, 48:1956–1965, 1970.
- [76] G.M. Provencher and D.J. McKenney. CN emission in active nitrogen. II. the role of energy transfer and atom transfer reactions in CN(X²Σ⁺) excitation. *Can. J. Chem.*, 50:2527–2536, 1972.
- [77] C.D. Pintassilgo, G. Cernogora, and J. Loureiro. Spectroscopy study and modelling of an afterglow created by a low-pressure pulsed discharge in N₂–CH₄. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 10:147–161, 2001.
- [78] N. Washida, D. Kley, K.H. Becker, and W. Groth. Experimental study of the C(³P+N(⁴S+M→CN(B²Σ⁺))+M recombination. *J. Chem. Phys.*, 63:4230–4241, 1975.
- [79] D.W. Setser and B.A. Thrush. Kinetics of reactions involving CN emission. I. general features of reactions with active nitrogen and atomic oxygen. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 288:256–274, 1965.
- [80] F. Westley. Table of recommended rate constants for chemical reactions occurring in combustion. *NSRDS 67*, NSRDS-NBS67:1–110, 1980.
- [81] R.E. Rosati, D.Pappas, R. Johnsen, and M.F. Golde. Yield of electronically excited CN molecules from the dissociative recombination of HNC⁺ with electrons. *J. Chem. Phys.*, 126:1543031–1543038, 2007.
- [82] K. Kutasi, Z. Donkó, M. Mohai, L. Nemes, and G. Marosi. Formation of CN_x layers in a nitrogen glow discharge with graphite electrodes. *Vacuum*, 68:311–319, 2003.
-

- [83] S.F. Durrant, E.C. Rangel, and M.A. Bica de Moraes. Optical emission study of reaction mechanisms in the deposition of nitrogen-containing amorphous hydrogenated carbon films. *J. Vac. Sci. Technol.*, 13:1901–1906, 1995.
- [84] J. Amorim, G. Baravian, and J. Jolly. Laser-induced resonance fluorescence as a diagnostic technique in non-thermal equilibrium plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33:R51–R65, 2000.
- [85] G. Dilecce, P.F. Ambrico, and S. De Benedictis. $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ density measurement in a dielectric barrier discharge in N_2 and N_2 with small O_2 admixtures. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16:511–522, 2007.
- [86] X. Tan. Diatomic, a spectral simulation program for diatomic molecules on windows platforms. Technical report, release 1.292, 2006.
- [87] R.S. Ram, S.P. Davis, L. Wallace, R. Engleman, D.R.T. Appadoo, and P.F. Bernath. Fourier transform emission spectroscopy of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ system of CN. *J. Mol. Spectrosc.*, 237:225–231, 2006.
- [88] C.V.V. Prasad and P.F. Bernath. Fourier transform jet-emission spectroscopy of the $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ transition of CN. *J. Mol. Spectrosc.*, 156:327–340, 1992.
- [89] J. Luque and D. Crosley. Int. rep. p99-009. Technical report, SRI, 1999.
- [90] E.N. Tereshchenko and N.Y. Dodonova. Collisional deactivation processes for electronically excited $CN(B^2\Sigma^+)$ radicals. *Opt. Spectrosc.*, 39:435–436, 1975.
- [91] A. Ali, J. Guo, and P.J. Dagdigan. Collisionless and collision-induced B–X emission from laser-excited $CN(A^2\Pi, \nu = 10)$ rotational levels. *Chem. Phys. Lett.*, 131:331–334, 1986.
- [92] H. Imanaka, B.N. Khare, J.E. Elsila, E.L.O. Bakes, C.P. McKay, D.P. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui, and R.N. Zare. Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus*, 168:344–366, 2004.
- [93] G. Socrates. *Infrared characteristic group frequencies*. Wiley-Interscience, Chichester, 1980.
-

- [94] C. Lifshitz and M. Weiss. Ion—molecule reactions in aromatic systems. II. Trapped ion mass spectrometry of benzene. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 34:311–315, 1980.
- [95] J. Park and M.C. Lin. Kinetics for the recombination of phenyl radicals. *J. Phys. Chem. A*, 101:14–18, 1997.
- [96] J. Park, S. Burova, A.S. Rodgers, and M.C. Lin. Experimental and theoretical studies of the $C_6H_5 + C_6H_6$ reaction. *J. Phys. Chem. A*, 103:9036–9041, 1999.
- [97] D. Ascenzi, N. Cont, G. Guella, P. Franceschi, and P. Tosi. New insights into the reaction mechanisms of phenylium ions with benzene. *J. Phys. Chem. A*, 111:12513–12523, 2007.
- [98] H. Wang and M. Frenklach. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combust. Flame*, 110:173–221, 1997.
- [99] C.W. Bauschlicher Jr and A. Ricca. Mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) growth. *Chem. Phys. Lett.*, 326:283–287, 2000.
- [100] G. Dilecce, P.F. Ambrico, and S. De Benedictis. OODR-LIF direct measurement of $N_2(C^3\Pi_u, \nu = 0\div 4)$ electronic quenching and vibrational relaxation rate coefficients by N_2 collision. *Chem. Phys. Lett.*, 431:241–246, 2006.
- [101] L.L. Smith and J.R. Strickland. Improved GC/MS method for quantitation on n-alkanes in plant and fecal material. *J. Agric. Food Chem.*, 55:7301–7307, 2007.
- [102] N. Mutsukura and K. Akita. Deposition of hydrogenated amorphous CN_x film in CH_4/N_2 RF discharge. *Diamond Relat. Mater.*, 8:1720–1723, 1999.
- [103] G. Scarduelli, P. Franceschi, G. Dilecce, S. De Benedictis, and P. Tosi. $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$ violet system emission in a N_2-CH_4 atmospheric pressure dielectric barrier discharge. In J. Schmidt, M. Simek, S. Pekárek, and V. Prukner, editors, *XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases - Book of Abstracts*, page 113, Prague - Czech Republic, July 2007.
- [104] P. Franceschi, G. Guella, G. Scarduelli, P. Tosi, G. Dilecce, and S. De Benedictis. Chemical processes in the atmospheric pressure plasma treatment of benzene. *Plasma Process. Polym.*, 4:548–555, 2007.
-

-
- [105] C.D. Pintassilgo, C. Jaoul, J. Loureiro, T. Belmonte, and T. Czerwiec. Kinetic modelling of a N_2 flowing microwave discharge with CH_4 addition in the post-discharge for nitrocarburizing treatments. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40:3620–3632, 2007.
- [106] J.C. Legrand, A.M. Diamy, R. Hrac, and V. Hrachová. Methane conversion in the flowing afterglow of a dinitrogen microwave plasma: initiation of the reaction. *Contrib. Plasma Phys.*, 37:521–537, 1997.
- [107] J.C. Legrand, A.M. Diamy, R. Hrac, and V. Hrachová. Kinetics of reactions in CH_4/N_2 afterglow plasma. *Vacuum*, 48:671–675, 1997.
- [108] C.P. Tsai and D.L. McFadden. Gas-phase atom-radical kinetics of atomic hydrogen, nitrogen, and oxygen reactions with fluoromethylene radicals. *J. Phys. Chem.*, 94:3298–3300, 1990.
-

Publicazioni

- G. Dilecce, P.F. Ambrico, **G. Scarduelli**, P. Tosi and S. De Benedictis. $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+)$ formation and emission in a $\text{N}_2\text{-CH}_4$ atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, **2009**, 18, 1-16 (DOI: 10.1088/0963-0252/18/1/015010).
- **G. Scarduelli**, G. Guella, I. Mancini, G. Dilecce, S. De Benedictis and P. Tosi. Methane oligomerization in a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*, **2008**, 5, in press (DOI: 10.1002/ppap.200800096).
- B. Rossi, P. Verrocchio, G. Viliiani, I. Mancini, G. Guella, E. Rigo, **G. Scarduelli** and G. Mariotto. Vibrational properties of ibuprofen–cyclodextrin inclusion complexes investigated by Raman scattering and numerical simulation. *Journal of Raman Spectroscopy*, **2008**, in press (DOI: 10.1002/jrs.2150).
- P. Franceschi, G. Guella, **G. Scarduelli**, P. Tosi, G. Dilecce and S. De Benedictis. Chemical processes in the atmospheric pressure plasma treatment of benzene. *Plasma Processes and Polymers*, **2007**, 4, 548-555 (DOI: 10.1002/ppap.200700004).
- B. Rossi, P. Verrocchio, G. Viliiani, **G. Scarduelli**, I. Mancini, G. Guella and F. Rossi. Vibrational dynamics of inclusion complexes by Raman scattering: an experimental and numerical study. *TPHM: Philosophical Magazine*, **2007**, 87, 559-567 (DOI: 10.1080/14786430600887657).
- B. Rossi, P. Verrocchio, G. Viliiani, **G. Scarduelli**, G. Guella and I. Mancini. Vibrational properties of inclusion complexes: the case of indomethacin-cyclodextrin. *The Journal of Chemical Physics*, **2006**, 125, 044511 1-7 (DOI: 10.1063/1.2217952).