

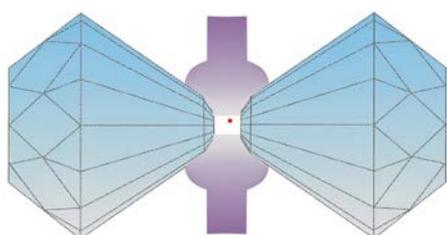
LA MATERIA IN CONDIZIONI ESTREME UNA CHIMICA DELL'ALTRO MONDO*

Vincenzo Schettino

Dipartimento di Chimica

Università di Firenze

vincenzo.schettino@unifi.it



Schema della cella a incudine di diamante che permette di ottenere pressioni di centinaia di GPa. Due diamanti sono affacciati dalla parte delle facce piccole attraverso una guarnizione metallica che confina lateralmente il campione

La repulsione elettronica prodotta dalla riduzione di volume che si verifica ad altissime pressioni porta ad una riorganizzazione della struttura elettronica e dei legami chimici. I fenomeni chimici e fisici osservati in queste condizioni sono di interesse in molti settori della ricerca e della tecnologia.

A Chemistry out of the World. Matter under Extreme Conditions

As the pressure on a chemical system becomes very high interatomic distances decrease to such an extent that electron-electron repulsion increases very much, the system becomes unstable and a new arrangement of the chemical bonds must occur to reach a new equilibrium. At very high pressures novel chemical phenomena and reactions have been observed which are of interest not only for our basic understanding of atomic behavior and properties but also for applications in geochemistry, planetary science, astrophysics, materials science, biophysics and biochemistry. Some of the aspects of very high pressure chemistry are reviewed in this article.

Quando un materiale è sottoposto ad alte pressioni, dell'ordine di 1-100 GPa (10^4 - 10^6 atm), si osserva una chimica sorprendente, molto diversa dalla chimica in condizioni normali. Pressioni di questo ordine possono sembrare esotiche, considerando che sulla terra la vita è regolata intorno alla pressione di 1 atm, e variazioni anche modeste rispetto a questo valore producono effetti importanti. Allargando il nostro orizzonte osserviamo, però, che la pressione, una delle variabili termodinamiche fondamentali, ha nell'universo una variazione di 64 ordini di grandezza, da 10^{-32} atm negli spazi interstellari estremamente rarefatti a 10^{32} atm al centro di una

*Questo articolo è la trascrizione della lectio magistralis tenuta dall'autore per l'inaugurazione dell'anno accademico 2013-2014 del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze.

stella a neutroni. Scendendo verso il centro del nostro pianeta la pressione aumenta continuamente fino a raggiungere il valore di 364 GPa al centro. Attualmente in laboratorio è possibile ottenere alte pressioni fino a centinaia di GPa ed è quindi possibile studiare una serie di fenomeni naturali di interesse in vari campi tra cui le scienze planetarie, la scienza dei materiali, la biochimica e la biofisica, la scienza degli alimenti, le scienze farmaceutiche e le conoscenze fondamentali sulla struttura di atomi e molecole. Alcune di queste applicazioni saranno discusse in questo articolo.

La scienza delle alte pressioni è decollata verso la metà del 1900 ad opera soprattutto di Percy Bridgman¹, premio Nobel per la Fisica nel 1946 *per la sua invenzione di un apparato per produrre pressioni estremamente alte, e per le scoperte che ha fatto quindi nella fisica delle alte pressioni*. Lo sviluppo solo recente di queste ricerche è dovuto a difficoltà tecnologiche (mancanza di materiali capaci di sopportare pressioni così elevate e difficoltà di misurare con precisione piccole variazioni di volume).

Uno sguardo alle origini

Gli effetti della pressione sui fenomeni chimici e fisici è stata codificata con precisione nel 1884 con l'enunciazione del principio di Le Chatelier². Il principio ha carattere generale, ma la sua applicazione si è inizialmente concentrata sulla fase gassosa in cui le variazioni di volume sono più consistenti. Nella usuale presentazione degli stati di aggregazione della materia si dice che liquidi e solidi hanno *volume* proprio, definizione che sottintende l'incompressibilità di solidi e liquidi.

Una percezione pratica e intuitiva che l'applicazione di una forza e di una pressione possa modificare in maniera sostanziale le proprietà della materia risale alla notte dei tempi e alle prime pratiche della metallurgia³. I primi metalli raccolti e usati dall'uomo sono stati i metalli nativi, come il rame e l'oro. Nel sito di Cayonu Tepesi, in Anatolia centrale, sono stati rinvenuti circa 50 oggetti di rame. La datazione, l'analisi archeometrica e la tessitura del materiale hanno mostrato che questi oggetti, risalenti al VII-VIII millennio a.C., sono di rame nativo e sono stati induriti per martellazione, ed anche soggetti ad una parziale ricottura. L'incrudimento per martellazione raddoppia la durezza del materiale, rendendone possibile l'uso per strumenti di uso domestico o bellico. L'incrudimento, una pratica ancora in uso oggi per mezzo di presse laminatrici, è descritta da Lucrezio nel *De Rerum Natura*⁴: *Allora pensarono che tali metalli... potessero in tutte le forme atteggiarsi e in aspetti più vari: ed ecco ridurli battendoli in foggia di punte taglienti acute e sottili, ecco approntare armi, strumenti...*

Non abbiamo documenti tecnici antichi su queste e altre pratiche, che spesso avevano un carattere iniziatico ed erano tramandate di padre in figlio. Il dio Vulcano, secondo il mito, era depositario di questi segreti. Mircea Eliade⁵ riporta un detto di una tribù primitiva che dice: *Fabbri e sciamani sono dello stesso nido*. Tuttavia, alcune descrizioni ci illuminano sulle conoscenze degli antichi.

L'impacchettamento, e la possibile comprimibilità dei solidi, è così descritta da Lucrezio⁴: *Anche se si pensa che i corpi siano solidi e pieni... essi sono misti con vuoti... e perciò tra corpi di uguale volume quello più leggero contiene più spazi vuoti mentre il più pesante indica in sé maggior quantità di materia e dentro meno spazi vuoti*.

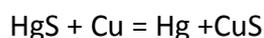
Secondo le conoscenze attuali la durezza di un materiale è associata con la distribuzione al suo interno di difetti e dislocazioni. In Teofrasto⁶ troviamo la seguente sorprendente descrizione della diversa durezza del ferro e del piombo: *Se confronti ciò che è duro o soffice con ciò che è pesante o leggero c'è anche una differenza nella posizione e distribuzione interna dei vuoti, perciò il ferro è più duro e il piombo più pesante, infatti il ferro ha una composizione irregolare e qua e là ha frequenti ed anche estesi vuoti mentre in altre parti è molto compatto, ma in generale ha più vuoti del piombo. Il piombo, che contiene meno vuoti, ha una composizione uniforme e regolare in tutte le sue parti e per questo è certamente più pesante, ma più soffice del ferro*.

Lo strumento principe per esperimenti ad alte pressioni è oggi la cella ad incudine di diamante. Ma in passato, ed ancora oggi per esperimenti su volumi grandi, lo strumento più usato è stato il sistema pistone e cilindro. Questo apparato risale al II-III secolo a.C. ed è stato inventato da Ctesibio di Alessandria. La leggenda racconta che Ctesibio, figlio di un barbiere, da bambino, giocando, fece cadere una sfera di piombo in un tubo provocando un suono molto acuto. Da questo Ctesibio capì che l'aria spostata dalla sfera era un mezzo materiale, come l'acqua. Questo fu alla base delle molte scoperte di Ctesibio, tra cui la pompa idraulica, costruita in bronzo con valvole a una via. Ctesibio è stato un ingegnere *ante litteram* e il padre dell'idraulica e della pneumatica. Nella Fig. 1 è mostrata una pompa idraulica risalente al II secolo d.C.



Fig. 1 - Il reperto di Huelva Valverde: pompa idraulica di Ctesibio del II secolo d.C. (Museo Archeologico di Madrid)

Vitruvio⁷ descrive anche la prima reazione meccano-chimica documentata nella storia: la preparazione dell'*argento vivo* (il mercurio) dal cinabro in ambiente acido secondo la reazione



È chiaro che l'Arte imita la Natura, e produce sue peculiari sostanze, alcune perché utili, altre solo per la loro apparenza, come i dipinti murali, ed altre per entrambi gli scopi, come l'argento vivo; perché anche questo ha i suoi usi. Viene preparato pestando il cinabro con aceto in un mortaio di rame con un pestello di rame. E forse uno potrebbe trovare molte cose di questo tipo.

L'inizio della scienza delle alte pressioni

All'inizio del XVII secolo, discepoli di Galileo, sotto l'impulso di Leopoldo di Toscana, crearono l'Accademia del Cimento, la prima accademia scientifica europea. Durante la breve esistenza

dell'Accademia furono condotti vari esperimenti scientifici, tra cui tre esperimenti per accertare se l'acqua, il prototipo di liquido, fosse comprimibile.

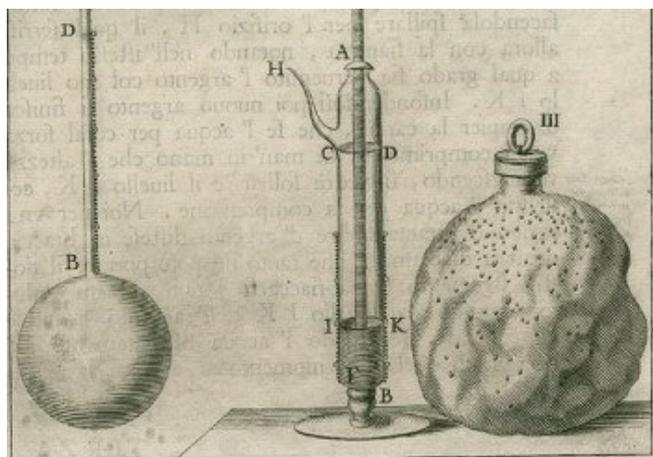


Fig. 2 - Gli strumenti usati nelle esperienze della Accademia del Cimento per la determinazione della comprimibilità dell'acqua

In Fig. 2 sono mostrati i tre strumenti usati per gli esperimenti. I risultati portarono alla conclusione che l'acqua non è comprimibile. Però, gli esecutori dell'esperimento avvertivano di non poter escludere che con più raffinati esperimenti, ad esempio con pressioni più elevate delle decine di atmosfere raggiungibili allora, le conclusioni potessero essere diverse. Solo dopo oltre 100 anni, nel 1762, Canton⁸ dimostrò definitivamente che l'acqua è comprimibile, anche se la comprimibilità trovata era significativamente minore di quella reale. Il lavoro di Canton costituisce l'inizio reale dello studio dell'effetto delle alte pressioni sugli stati condensati. Successivamente, la comprimibilità è stata determinata per molti altri liquidi ed anche per soluzioni di composti ionici, cosa questa molto interessante perché attraverso il concetto della elettrostrizione⁹ si è cominciato a stabilire una correlazione tra effetto della pressione e struttura del materiale.

Geochimica e scienza dei materiali

L'esplorazione dell'interno del nostro pianeta ha ispirato la fantasia di molti scrittori. Nel *Viaggio al centro della terra* Jules Verne scrive: *Non c'è da temere che questa pressione sempre crescente diventi penosa per noi?... Era insomma evidente che l'aria, sotto una pressione che poteva raggiungere migliaia di atmosfere, avrebbe finito per passare allo stato solido: e allora,... avremmo dovuto fermarci contro tutte le teorie del mondo.*

Nella Tab. 1 è mostrata l'evoluzione di temperatura e pressione scendendo verso il centro della terra. Le geoterme della terra e di altri pianeti intersecano le condizioni di pressione e di temperatura ottenibili in laboratorio. Si comprende quindi che i complessi fenomeni geochimici e geofisici che avvengono all'interno del nostro e di altri pianeti possono essere studiati nelle condizioni reali. Prewitt and Downs^{10,11,12} hanno discusso una serie di regole che governano il comportamento di elementi, composti e cristalli in condizioni estreme di pressione. Alcune di queste regole (ad alta pressione i legami diventano più covalenti; ad alta pressione le strutture si riorganizzano in termini di impacchettamento più stretto degli atomi; ad alta pressione gli elementi si comportano come gli elementi più pesanti dello stesso gruppo) sono di grande rilevanza chimica perché riguardano i cambiamenti ad alta pressione della struttura elettronica e il loro effetto sulla reattività chimica^{11,13}. Le proprietà fondamentali di atomi ed elettroni vengono modificate ad alta pressione.

Profondità (km)	T (K)	P (GPa)
0	298	10 ⁻⁴
400	1.900	14
2.900	3.000	140
5.100	4.500	330
6.400	5.000	364

Agli inizi del secolo scorso è stato scoperto che vari minerali stabili nelle condizioni della superficie della terra si possono formare solo alle pressioni e temperature estreme che si incontrano all'interno del pianeta. Questo ha stimolato un'intensa attività di ricerca per verificare se, ad alte pressioni, era possibile sintetizzare nuovi materiali, recuperabili in condizioni normali, di interesse tecnologico. La più spettacolare realizzazione in questo campo è stata la sintesi di materiali ultraduri ed, in particolare, di diamanti artificiali¹⁴. La sintesi del diamante è la realizzazione del sogno degli alchimisti di trasformare un materiale vile (in questo caso il carbone) nel materiale più prezioso. La sintesi del diamante è una storia molto lunga, durata 150 anni di tentativi infruttuosi finché essa è stata realizzata, quasi simultaneamente, il 16 febbraio 1953 da B. von Platen in Danimarca e l'8 dicembre 1954 da H. Tracy Hall negli Stati Uniti. Le condizioni della sintesi erano:

2.000 K, 10 GPa in solfuro di ferro fuso, che funziona da catalizzatore. Naturalmente l'interesse nella sintesi del diamante deriva dalle straordinarie proprietà di durezza, di inerzia chimica, conducibilità elettrica, trasparenza, conducibilità termica che sono alla base delle innumerevoli applicazioni tecnologiche del diamante.

Biochimica e biofisica

Per un lungo periodo, e fino al 1800, è prevalsa la convinzione che gli organismi viventi non potessero sopravvivere negli oceani al di sotto di una certa profondità, e quindi al di sopra di una certa pressione. Ma a seguito delle grandi esplorazioni oceanografiche la situazione è cambiata. Una delle più famose spedizioni è stata quella della vedetta Challenger che negli anni 1872-1876 percorse 70.000 miglia, raccogliendo un'enorme quantità di campioni dalle profondità marine. La vedetta Challenger era equipaggiata con vari laboratori scientifici, tra cui un laboratorio chimico, e i risultati scientifici della spedizione furono poi raccolti in ben 50 volumi. Le esplorazioni oceanografiche sono state molto importanti per la conoscenza del nostro pianeta perché circa i 3/4 della superficie della terra è superficie sommersa e buona parte di questa corrisponde agli abissi: le esplorazioni oceanografiche sono state il corrispettivo delle esplorazioni spaziali del secolo scorso. I risultati hanno mostrato che organismi viventi possono sopravvivere negli oceani anche a profondità di migliaia di metri; recentemente forme di vita sono state trovate anche nella Fosse delle Marianne a più di 10.000 metri di profondità. La vita nelle acque è stata studiata in dettaglio da Paul Regnard¹⁵, pioniere della biologia marina. In complesso, la capacità di organismi di diversa complessità di sopportare condizioni estreme di pressione è risultata superiore alle aspettative iniziali; esistono addirittura microorganismi (barofili) che si sviluppano meglio in condizioni di alta pressione.

Un importante sviluppo delle conoscenze sulla biologia ad alte pressione si è avuto con una scoperta del 1915 quando Bridgman¹⁶ ha riportato *Un fatto di possibile interesse biologico* e cioè l'osservazione che: *Se il bianco d'uovo è soggetto a una pressione idrostatica a temperatura ambiente, coagula, presentando un aspetto proprio come un uovo sodo... L'effetto della temperatura, non grande, sembra tale che la facilità di coagulazione aumenta a basse temperature, contrariamente a quello che uno si aspetta.*

Questo fatto si spiega con la peculiare forma della superficie di energia libera di una proteina in funzione della pressione e della temperatura. Da una sezione della superficie, mostrata in Fig. 3, si vede chiaramente che il passaggio da una proteina nativa ad una proteina denaturata può essere provocato dalla temperatura o dalla pressione. Da questi dati si possono comprendere le applicazioni delle alte pressioni nella scienza degli alimenti¹⁷: la distruzione di microorganismi nocivi può essere ottenuta ad alte pressioni invece che con trattamenti termici; questo sperabilmente preserva meglio le qualità organolettiche degli alimenti.

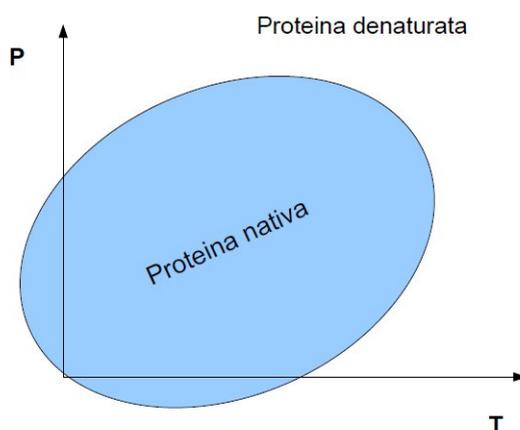


Fig. 3 - Sezione della superficie di energia potenziale di una proteina

Per i solidi molecolari, caratterizzati da forze intermolecolari deboli, è possibile una molteplicità di diverse strutture cristalline. Il passaggio tra le varie fasi avviene cambiando la temperatura o la pressione. Farmaci comuni, come ad esempio l'aspirina o il paracetamolo, esistono in più strutture cristalline stabili in diverse condizioni di pressione. La processabilità del farmaco e la sua biodisponibilità, cioè la capacità di essere assorbito dall'organismo, dipende in molti casi dalla struttura cristallina. Ci sono, quindi, in farmaceutica, importanti applicazioni delle alte pressioni per stabilizzare la forma cristallina più adatta per l'uso biomedico¹⁸.

Ci sono altri buoni motivi che rendono importanti le nostre conoscenze sull'effetto della pressione in biochimica¹⁹. Delle varie interazioni fondamentali che determinano la struttura e la funzionalità delle biomolecole, alcune (legame a idrogeno, interazioni elettrostatiche, interazioni di stacking) diventano più forti ad alte pressioni mentre altre interazioni (interazioni idrofobiche, struttura terziaria) si indeboliscono. In questo scenario studi di biomolecole in funzione della pressione costituiscono una sonda fondamentale sulla struttura e funzionalità delle biomolecole in quanto si tratta di studi che avvengono senza variazione delle condizioni chimiche (ad esempio, senza variazione del pH) e senza introdurre sostituenti chimici.

Le conoscenze sulla vita possibile nelle profondità marine hanno portato alla formulazione di nuove ipotesi sull'origine della vita nel nostro pianeta, o almeno sulla formazione di molecole fondamentali che possiamo considerare costituenti delle complesse biomolecole²⁰. Questi mattoni fondamentali delle biomolecole potrebbero essersi formati, invece che nell'atmosfera riducente primordiale della terra per effetto della luce e di catalizzatori, nelle profondità oceaniche nelle condizioni di temperatura di 300-450 °C create da sorgenti idrotermali sottomarine ed a pressioni di 30-35 MPa. In queste condizioni l'acqua si trova nello stato di acqua supercritica ed è quindi un ottimo solvente per molecole apolari. I primi mattoni costitutivi delle biomolecole potrebbero essersi formati per reazioni tra l'acqua e le rocce basaltiche. Un fatto in favore di questa ipotesi è che le condizioni termodinamiche nei fondali marini erano molto più stabili di quelle che possiamo ipotizzare per la atmosfera terrestre primordiale.

Una nuova tavola periodica

L'effetto primario di un aumento della pressione è la riduzione del volume. Una riduzione del volume si verifica anche con una diminuzione delle temperature. La riduzione percentuale del volume ottenibile con un aumento della pressione è tuttavia molto maggiore. L'equazione di stato del metano solido²¹, cioè la variazione del volume in funzione della pressione esercitata, è mostrata in Fig. 4.

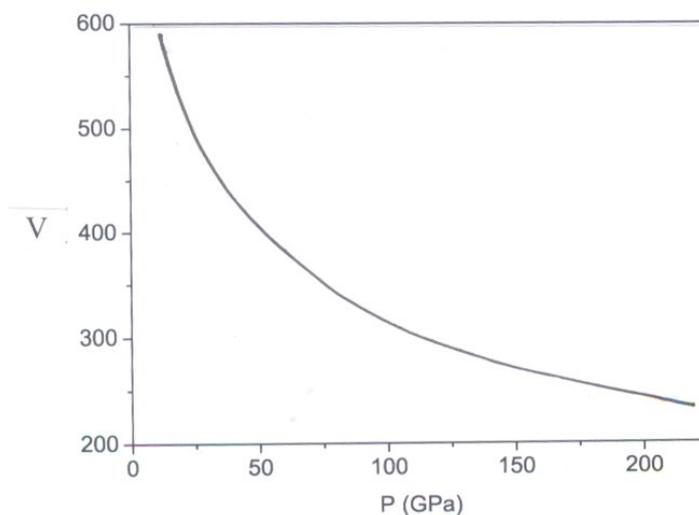


Fig. 4 - Variazione del volume della cella elementare V (in \AA^3) del cristallo di metano in funzione della pressione

Si vede che, nel campo delle pressioni disponibili e nel campo di stabilità del materiale, si può realizzare una diminuzione del volume fino ad un terzo del volume iniziale. Con riduzioni così grandi del volume gli elettroni degli atomi e delle molecole vengono ad essere confinati in modo tale che la loro repulsione aumenta enormemente, rendendo il sistema instabile. Per raggiungere un nuovo equilibrio diventa necessaria una riorganizzazione della struttura e della distribuzione dei legami chimici, impensabile in condizioni normali. Ad alte pressioni è quindi possibile esplorare una regione estremamente più estesa della superficie di energia libera^{11,22}. A causa dello straordinario aumento della energia repulsiva degli elettroni, il comportamento chimico e fisico della materia cambia completamente. È stato affermato da molti che in condizioni estreme di pressione è necessario rivisitare completamente la tavola periodica degli elementi e che, addirittura, sia necessaria una nuova tavola periodica^{14a,23}.

La tavola periodica degli elementi è l'icona fondamentale della chimica, una delle più straordinarie realizzazioni dell'ingegno umano: tutta la complessità della materia che ci circonda è sintetizzata in una tavola sinottica. Ogni elemento è posto all'incrocio tra una riga ed una colonna della tavola e questo fissa in maniera definita le sue proprietà e la sua capacità di combinarsi con altri elementi. La tavola periodica rappresenta anche in modo straordinario il potere dell'immaginazione nella ricerca chimica e nella ricerca scientifica in generale.

La storia (o la leggenda) racconta che Mendeleev, il padre della tavola periodica, nella notte del 16 febbraio 1869 abbia fatto un sogno in cui gli elementi gli sono apparsi ordinati nella tavola periodica; svegliatosi, si sarebbe messo al tavolo per trascrivere il sogno su carta. Secondo un'altra leggenda, Mendeleev aveva predisposto una scheda per ognuno dei 63 elementi noti al suo tempo e, sedutosi alla sua scrivania, si sarebbe messo a giocare con queste schede, come in un solitario con le carte, riuscendo infine ad ordinare le schede secondo la tavola. Del resto, Mendeleev così si esprime sul ruolo della immaginazione nella ricerca scientifica: *Come, nella immaginazione di Dante, l'aria invisibile si affolla di esseri spirituali, così, davanti agli occhi del più attento ricercatore, e specialmente davanti agli occhi di Clerk Maxwell, la massa invisibile dei gas si popola di particelle.*

Se la tavola periodica è così fondamentale nella chimica, che significato può avere dire che a pressioni estreme è necessaria una nuova tavola periodica? Riportiamo alcune osservazioni sperimentali rilevanti. A pressioni normali gli elementi con comportamento metallico si trovano in una regione estesa ma ben delimitata della tavola periodica. A pressioni molto alte è stato osservato che elementi gassosi in condizioni normali, come l'ossigeno²⁴ o gli alogeni (bromo, iodio)^{25,26} o addirittura i gas rari²⁷ diventano metallici. Questo significa che, oltre ad atomizzarsi, acquistano una struttura elettronica impensabile a pressione normale. L'idrogeno, l'elemento più leggero della tavola, è un elemento gassoso per eccellenza. Nel 1935 è stato previsto²⁸ che ad altissime pressioni anche l'idrogeno dovrebbe trasformarsi in metallo, anche se gli esperimenti in questa direzione non sono stati conclusivi finora. È stato osservato²⁹ che ad alte pressioni il potassio ed il magnesio, elementi dei primi due gruppi della tavola periodica, formano leghe metalliche con il ferro, un metallo di transizione; questo implica che ad alta pressione la struttura elettronica del potassio e del magnesio cambia in maniera significativa, acquistando un parziale carattere *d*, per permettere la formazione di queste leghe metalliche. Un'osservazione straordinaria riguarda il comportamento comparato ad alte pressioni del ferro, il metallo per eccellenza, e dell'argo, un gas raro che in condizioni normali fonde a -150 °C, mentre il punto di fusione del ferro è di 1.300 °C. È stato trovato^{22,30} che ad altissime pressioni il punto di fusione dell'argo diventa superiore a quello del ferro.

La strana storia di tre molecole semplici

Abbiamo detto che ad alte pressioni gli elementi leggeri tendono a comportarsi come quelli più pesanti dello stesso gruppo. Consideriamo alcuni esempi.

La molecola dell'azoto $N \equiv N$, il componente principale dell'atmosfera terrestre, ha il più forte legame chimico conosciuto: per rompere il legame triplo tra i due atomi di azoto sono necessarie 226 kcal/mole; ma la cosa ancora più notevole è che questa energia è maggiore di ben tre volte l'energia di un legame semplice N-N (38 kcal/mole). Questo significa che se riuscissimo ad ottenere un materiale costituito da azoto in cui ogni atomo fosse legato con legami semplici ad altri tre atomi di azoto, la sua trasformazione in azoto molecolare libererebbe una quantità enorme di energia, molto superiore a quella liberata dal più potente esplosivo conosciuto. Ottenere un tale materiale sarebbe un modo straordinario di immagazzinare energia, nel modo anche più ecologico possibile in quanto il prodotto finale della reazione sarebbe l'azoto molecolare dell'atmosfera. Previsioni teoriche degli anni 1980³¹ hanno mostrato che l'azoto polimerico, cioè la concatenazione estesa di atomi di azoto attraverso 3 legami semplici, è la forma più stabile dell'azoto ad altissime pressioni. È iniziata quindi un'intensa attività di ricerca per trasformare l'azoto molecolare dell'atmosfera in azoto polimerico, l'archetipo del materiale energetico. Dopo numerosi tentativi, l'impresa è infine riuscita a pressioni di 120 GPa portando il sistema alla temperatura di 1.900 K³². Nella Fig. 5 è mostrata la concatenazione degli atomi di azoto nel polimero 3-dimensionale, con ogni atomo legato con legami semplici ad altri tre atomi di azoto, una connettività che si estende a tutto il materiale. La ricerca continua perché ci sono altre due sfide da vincere e cioè trovare condizioni meno drastiche per la formazione dell'azoto polimerico e trovare il metodo per recuperare questo eccezionale materiale energetico in condizioni normali. L'azoto polimerico è risultato anche essere un materiale ultraduro, con una durezza paragonabile a quella del diamante. Un altro fatto straordinario è che la struttura dell'azoto polimerico è simile alla struttura del fosforo solido, cioè dell'elemento più pesante dello stesso gruppo della tavola periodica.

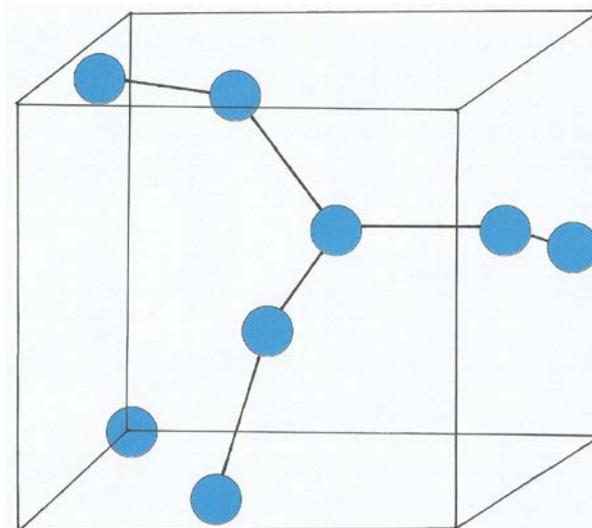


Fig. 5 - Concatenazione dei legami N-N nell'azoto polimerico

È avvincente anche la storia ad alte pressioni dell'ossigeno, l'elemento della vita, come ci racconta una poesia del poeta inglese Roger Mc Cough: *Sono l'aria stessa\ Che respiri\ Il tuo primo\ E ultimo\ Respiro\ Ti ho dato il benvenuto\ Alla nascita\ Ti darò\ L'addio\ Alla morte\ Sono il bacio della vita\ Il suo flusso e riflusso\ col tuo ultimo rantolo\ Chiamerai il mio nome:\ O O O O O O O O*. Ad alte pressioni l'ossigeno si trasforma, dopo essere solidificato, diventando un cristallo di un rosso intenso³³, come mostrato in Fig. 6. Questa colorazione implica che le molecole biatomiche di ossigeno si sono aggregate per formare molecole più grandi; questa aggregazione spiega anche il fatto che per l'ossigeno rosso diventa attiva nello spettro infrarosso la vibrazione di stretching O-O, inattiva per l'ossigeno molecolare biatomico. La prima ipotesi sull'aggregazione atomica nell'ossigeno rosso è stata fatta da R. Bini³³ ed altri in seguito ad esperimenti fatti nel LENS

(Laboratorio Europeo di Spettroscopie non lineari) di Firenze e la scoperta ha avuto l'onore di una menzione nel prestigioso giornale *New York Times*. Successivamente è stato definitivamente dimostrato³⁴ che nell'ossigeno rosso ci sono molecole O_8 con otto atomi di ossigeno, come mostrato nella Fig. 6. Si può notare che la formula molecolare dell'ossigeno rosso è la stessa di quella dell'elemento successivo più pesante dello stesso gruppo, lo zolfo, anche se le geometrie spaziali di queste due molecole sono molto diverse.

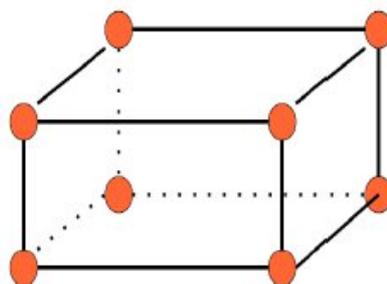


Fig. 6 - Fotografia di un campione di ossigeno rosso nella cella ad incudine di diamante (sopra) e struttura romboedrica delle molecole O_8 con quattro legami più corti degli altri (sotto)

Ancora più straordinario è il comportamento ad alte pressioni della anidride carbonica, che potremmo definire il *Fregoli* delle molecole. L'anidride carbonica è un importante gas atmosferico, responsabile del riscaldamento globale del pianeta. È uno dei prodotti della combustione di tutti i combustibili e materiali a base di carbonio. È una molecola importante in processi biologici: è un prodotto di scarto del metabolismo animale e viene invece assorbito dalle piante e trasformato attraverso la fotosintesi clorofilliana, in nutrienti con un processo che Primo Levi³⁵ definisce meraviglioso: *fantasticavo di scrivere la saga di un atomo di carbonio, per far capire ai popoli la poesia solenne, nota solo ai chimici, della fotosintesi clorofilliana*.

A pressioni moderate e temperature moderate l'anidride carbonica entra nello stato supercritico, in cui si comporta come eccellente solvente ecologico in sostituzione dei tradizionali solventi organici inquinanti e cancerogeni. L'anidride carbonica solida è un importante refrigerante come ghiaccio secco. La molteplicità di caratteristiche di questa molecola si esalta ulteriormente ad altissime pressioni quando si trasforma in una struttura completamente diversa in cui il carbonio è legato con legami semplici a 4 atomi di ossigeno, in una struttura estesa polimerica tridimensionale simile alla struttura del quarzo, il composto corrispondente del silicio, l'elemento più pesante dello stesso gruppo del carbonio¹¹. L'anidride carbonica solida ad altissime pressioni diventa un materiale ultraduro. Come la silice esiste in varie modificazioni cristalline ed amorfe, così succede anche per l'anidride carbonica ad altissime pressioni^{11,36,37}. Come esiste una silice

amorfa, così è stata scoperta una anidride carbonica amorfa ad alte pressioni³⁷. La stabilità di queste forme polimeriche della anidride carbonica è di potenziale importanza in scienze planetarie in quanto potrebbero essere presenti nel mantello inferiore della crosta terrestre, dove addirittura potrebbero costituire il prototipo del minerale³⁸.

Polimerizzazione e topochemica

Le reazioni di polimerizzazione, con volume di reazione negativo, sono favorite ad alte pressioni, come visto nella precedente sezione. Le proprietà chimico-fisiche di un polimero dipendono dalla stereoregolarità che può essere controllata con l'uso di appropriati catalizzatori. In sostanza, i monomeri si orientano sulla superficie del catalizzatore determinando la geometria dell'addizione. Lo stesso effetto può essere ottenuto ad alte pressioni, senza catalizzatori, in monomeri solidi dove l'addizione avviene secondo il principio topochemico³⁹ che stabilisce che nello stato solido sono favorite le reazioni che richiedono il minimo spostamento atomico.

Nell'acetilene cristallina il contatto intermolecolare C-C più corto si ha lungo la diagonale della faccia cristallografica *bc*. Ad alta pressione il sistema polimerizza topochemicamente lungo questa direzione e l'orientazione delle molecole è quella ottimale per ottenere un *trans*-poliacetilene⁴⁰. Risultati particolarmente interessanti sono stati ottenuti nella polimerizzazione ad alta pressione dell'etilene e del butadiene. La polimerizzazione dell'etilene avviene lungo la direzione cristallografica *a* dando luogo ad un polimero perfettamente cristallino come dimostrato dalla diffrazione X e dagli spettri infrarossi e Raman^{41,42}. Nella Fig. 7 il diffrattogramma di un polietilene cristallino ottenuto ad alta pressione è confrontato con quello di un polimero ottenuto cataliticamente; si nota la qualità eccezionale del polimero ad alta pressione. Per il butadiene la polimerizzazione ad alta pressione produce un *trans*-butadiene puro^{43,44}.

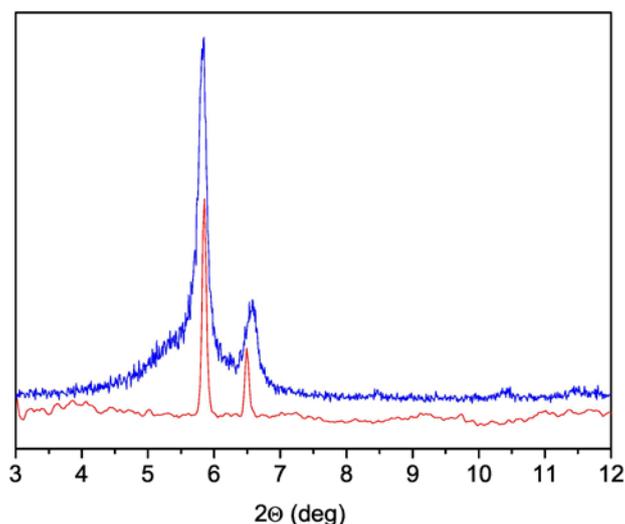


Fig. 7 - Confronto dei diffrattogrammi di campioni di polietilene cristallino ottenuti cataliticamente (blu) e ad alte pressioni (rosso)

La velocità di reazione generalmente, ma non sempre, aumenta con la pressione. Quando la comprimibilità è molto anisotropa il percorso di reazione può cambiare aumentando la pressione^{43,45}. Nelle reazioni di polimerizzazione, e in generale, è stato osservato che l'irraggiamento ad opportune lunghezze d'onda può produrre gli stessi effetti di un aumento della pressione^{11,46,47,48,49,50}. Detto in altri termini, sotto irraggiamento la soglia di pressione per la reazione si abbassa, fatto rilevante per applicazioni tecnologiche della chimica ad alte pressioni. Il motivo di questo comportamento è che il cambiamento della struttura elettronica ad alte pressioni produce una riduzione del gap *homo-lumo* e quindi un popolamento termico dello stato eccitato. Questo effetto, se rilevante per la reattività, è accelerato per irraggiamento.

Bibliografia

- ¹P. Bridgman, *The Physics of high pressure*, G. Bells and Sons, London 1931.
- ²H. Le Chatelier, *Comptes Rendus*, 1884, **99**, 786.
- ³T. Wertime, *Science*, 1964, **146**, 1257.
- ⁴Lucrezio, *De Rerum Natura*, Sansoni, Firenze, 1969.
- ⁵M. Eliade, *Forgerons et alchimistes*, Flammarion, Paris, 1977.
- ⁶V. Tankha, *Ancient Greek philosophy: Tales to Gorgias*, Dorling Kindersley, Delhi, 2006.
- ⁷A. Mottana, *Rend. Fis. Acc. Lincei*, 2001, **12**, 133.
- ⁸J. Canton, *Trans. Roy. Soc.*, 1762, 640.
- ⁹S.D. Hamann, *Rev. Phys. Chem. Jpn*, 1980, **50**, 147.
- ¹⁰C. Prewitt, R. Downs, in *Ultra-high pressure mineralogy, Physics and chemistry of earth's deep interior*, R.J. Hemley (Ed.), Mineralogical Society of America, *Rev. Mineral.*, 1998, **50**.
- ¹¹R. Bini, V. Schettino, *Material under extreme conditions. Molecular crystals at high pressure*, Imperial College Press, London, 2013.
- ¹²V. Grochala *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 362.
- ¹³H.G. Drickamer, C. Frank, *Electronic transitions and high pressure physics and chemistry of solids*, Chapman and Hall, London, 1973.
- ¹⁴a) P. McMillan, *Nature Mat.*, 2002, **1**, 19; b) R. Hazen, *The diamond makers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- ¹⁵P. Regnard, *Recherches expérimentales sur les conditions de la vie dans les eaux*, G. Masson, Paris, 1891.
- ¹⁶P. Bridgman, *J. Biol. Chem.*, 1914, **19**, 511.
- ¹⁷C.J. Schaschke, *Developments in high-pressure food processing*, Nova Science Pub., 2011.
- ¹⁸R. Hilficker (Ed.), *Polymorphism in pharmaceutical industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- ¹⁹C. Banly, in *High pressure research in the biosciences and biotechnology*, K. Heremans (Ed.), Leuven University Press, 1997.
- ²⁰I. Daniel *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 858.
- ²¹L. Sun *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **473**, 72.
- ²²J. Jeanloz, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1989, **40**, 237.
- ²³R.J. Hemley, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **51**, 763.
- ²⁴Y. Akahama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**, 4690.
- ²⁵A. San Miguel *et al.*, *Eur. Phys. J. B*, 2000, **17**, 227.
- ²⁶N. Sakai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1982, **51**, 1811.
- ²⁷K.A. Goettel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**, 665.
- ²⁸E. Wigner, H.B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 764.
- ²⁹a) K.K.M. Lee *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, 2004, **31**, L11603; b) N. Dubrovinskaia *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 245502.
- ³⁰A. Jephcoat, *Nature*, 1998, **393**, 355.
- ³¹C. Mailhot *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 14419.
- ³²a) M.I. Eremets *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 171904.
- ³³F.A. Gorelli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 205503.
- ³⁴a) L.F. Lundegaard *et al.*, *Nature*, 2006, **443**, 201; b) H. Fujihasa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 085503.
- ³⁵P. Levi, *Sistema periodico*, Einaudi, 1988.
- ³⁶M. Santoro *et al.*, *Nature*, 2006, **441**, 857.
- ³⁷M. Santoro *et al.*, *PNAS*, 2012, **109**, 5176.
- ³⁸K.D. Litasov *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, **309**, 318.
- ³⁹M.D. Cohen, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 1975, **14**, 386.
- ⁴⁰M. Ceppatelli *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 5991.
- ⁴¹D. Chelazzi *et al.*, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 470.
- ⁴²M. Mugnai *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 2673.
- ⁴³M. Citroni *et al.*, *Science*, 2002, **295**, 2058.
- ⁴⁴M. Citroni *et al.*, *High Press. Res.*, 2002, **22**, 507.
- ⁴⁵D. Chelazzi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **109**, 21658.

⁴⁶L. Ciabini *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 085505.

⁴⁷L. Ciabini *et al.*, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 39.

⁴⁸M. Citroni *et al.*, *PNAS*, 2008, **105**, 7658.

⁴⁹M. Ceppatelli *et al.*, *PNAS*, 2009, **106**, 13526.

⁵⁰M. Ceppatelli *et al.*, *PCCP*, 2010, **11**, 1.