

Mario Santoro^{1,2}, Federico A. Gorelli^{1,2}, Roberto Bini^{2,3}

Le alte pressioni uniscono l'anidride carbonica e la silice

High pressures join carbon dioxide and silica

¹Istituto Nazionale di Ottica, INO-CNR, Sesto Fiorentino

²Laboratorio Europeo di Spettroscopia non Lineari, LENS, Sesto Fiorentino

³Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze

Sommario. Un nuovo composto con formula chimica $C_{0.6}Si_{0.4}O_2$ è stato sintetizzato in condizioni estreme di pressione (~20 GPa) e temperatura (~5000 K), facendo reagire due sostanze precedentemente ritenute incompatibili: l'anidride carbonica, un gas, e la silice, un solido. Questa scoperta, basata su misure di spettroscopia ottica e diffrazione di raggi X, aggiorna la corrente visione della tabella periodica e potrebbe essere di grande rilievo per le scienze della terra e dei pianeti.

Parole chiave. Fisica delle alte pressioni, diffrazione di raggi X da luce di sincrotrone, spettroscopia Raman, CO_2 , SiO_2

Uno dei risultati di maggior rilievo della fisica e della chimica delle condizioni estreme è la sintesi di nuovi materiali, che possono significativamente aggiornare la nostra visione della tabella periodica e mostrare anche un interesse pratico. Nel caso degli elementi del quarto gruppo il carbonio è sempre stato considerato diverso nella formazione di ossidi, rispetto ai suoi omologhi più pesanti come il silicio ed il germanio. Quest'ultimi danno infatti luogo ad ossidi estesi mentre il carbonio dà luogo, in condizioni di pressione ambiente, solo ad ossidi molecola-

Abstract. A novel compound with formula $C_{0.6}Si_{0.4}O_2$ has been synthesized at extreme pressure (~20 GPa) and temperature (~5000 K) conditions through the reaction of two materials previously thought to be incompatible: carbon dioxide, a gas, and silica, a solid. These findings, based on optical spectroscopy and X-ray diffraction measurements, update our view of the periodic table and could be of paramount significance for Earth and planetary sciences.

Keywords. High pressure physics, synchrotron X-ray diffraction, Raman spectroscopy, CO_2 , SiO_2

One of the most remarkable outcomes of physics and chemistry at extreme conditions is the synthesis of novel materials, which can significantly update our view of the periodic table and also be of potential practical interest. In the case of group IV elements, carbon was always considered to be distinct in forming oxides compared to its heavier homologues such as silicon and germanium. In fact, while the latter form extended oxides, carbon gives rise at ambient pres-

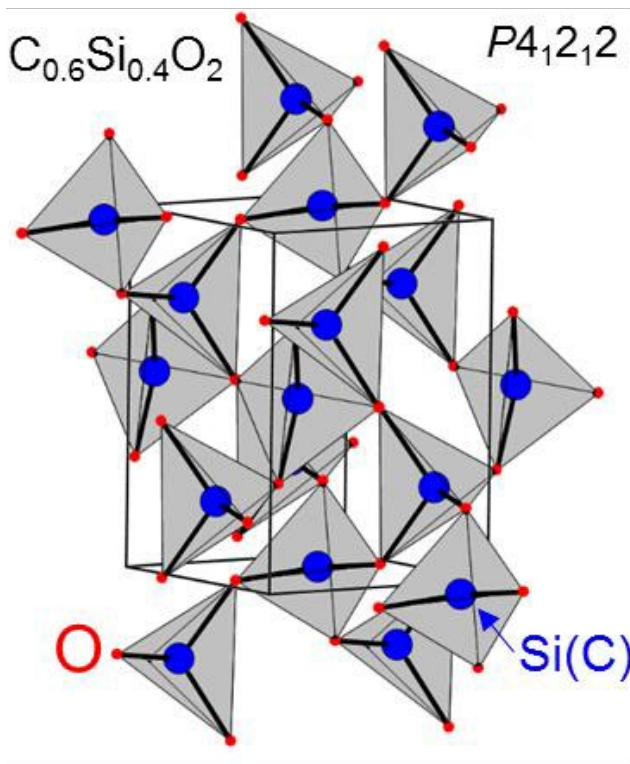


ri. Questa differenza scompare ad alta pressione ed alta temperatura. Un gruppo di ricercatori dell'Istituto Nazionale di Ottica del CNR e del Laboratorio Europeo di spettroscopie non Lineari di Sesto Fiorentino, del CNRS di Montpellier, e del sincrotrone ESRF di Grenoble, riportano la sintesi di una soluzione solida cristallina: $\text{CO}_2\text{-SiO}_2$, ottenuta facendo reagire anidride carbonica (CO_2) e silice (SiO_2) in una cella ad incudini di diamante riscaldata per mezzo di un laser infrarosso, a pressioni di 16-22 GPa e temperature di 4000-5000 K. In queste condizioni il carbonio si "scioglie" nella struttura della silice. Negli ultimi quindici anni è stato dimostrato che l'anidride carbonica forma, in condizioni estreme, solidi simili alla silice, che risultano stabili soltanto ad alte pressioni. Adesso, in questo studio, si mostra che l'anidride carbonica forma anche un composto con la silice, strutturalmente simile alla silice stessa. Ed il nuovo composto viene recuperato in condizioni ambiente. Questa scoperta sopraggiunge dopo alcuni anni di intensi sforzi sinergici, sia sul fronte della tecnologia delle alte pressioni che su quello della diffrazione di raggi X da luce sincrotrone. Infatti l'esperimento rappresenta una vera e propria sfida tecnologica a causa delle condizioni estreme: la reazione avviene fra la silice fusa e l'anidride carbonica in condizione di fluido sovracritico, denso e caldo. Le misure di diffrazione di raggi X da luce di sincrotrone con elevata risoluzione spaziale (spot focale di 2 μm), eseguite ad ESRF, mostrano che il nuovo cristallo adotta una struttura di tipo α -cristobalite densamente "impacchettata", nella quale sia il carbonio che il silicio sono legati a quattro atomi di ossigeno secondo una coordinazione di tipo tetraedrico (figura 1). Alle pressioni di sintesi di questo cristallo la silice pura adotta, viceversa, una

sure to molecular oxides only. Extreme pressure and temperature conditions now fill the gap. A team of researchers from the National Institute of Optics-CNR, the European Laboratory for non Linear Spectroscopy at Sesto Fiorentino, the CNRS at Montpellier and the ESRF at Grenoble reports the synthesis of a crystalline $\text{CO}_2\text{-SiO}_2$ solid solution obtained by reacting CO_2 and SiO_2 in a laser-heated diamond anvil cell at pressures between 16 GPa and 22 GPa, and temperatures of 4000-5000 K, demonstrating that in such conditions the carbon "dissolves" into the structure of the silica. Over the last fifteen years this same group and others have demonstrated that CO_2 forms silica-like solids at extreme conditions that are stable only under high pressure. The team has now demonstrated that CO_2 also forms a silica-like compound with SiO_2 itself. Remarkably, this material is recovered at ambient conditions. This discovery is the result of several years of intense synergetic efforts, both on the high-pressure technology front and that of synchrotron radiation technology. The experiment is in fact an authentic technological challenge due to the extreme conditions: the reaction occurs between molten silica and hot, dense supercritical fluid CO_2 . Synchrotron X-ray diffraction with high spatial resolution (2 μm focal spot) at ESRF shows that the new crystal adopts a densely packed α -cristobalite structure, with both carbon and silicon tetrahedrally bonded to four oxygen atoms (figure). At pressures where this crystal is synthesized, pure SiO_2 instead normally adopts a structure in which silicon is octahedrally coordinated to six oxygen atoms. An average chemical formula of $\text{C}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_2$ for the new solid is consistent with X-ray diffraction and Raman spectroscopy. These findings profoundly modify our view on oxide chemistry, which is of great interest for materials science,

struttura nella quale il silicio esibisce una coordinazione ottaedrica a sei atomi di ossigeno. La formula stechiometrica media del nuovo materiale, $C_{0.6}Si_{0.4}O_2$, è stata ricavata in maniera indipendente sia dalla diffrazione X che dalla spettroscopia Raman. Questi risultati modificano profondamente la nostra visione sulla chimica degli ossidi, generando con ciò ampio interesse nel campo delle scienze dei materiali e della scienza della terra e dei pianeti. Infatti, il silicio è uno dei maggiori componenti della crosta e del mantello e l'importanza del carbonio e del suo ciclo va ben oltre la superficie terrestre, rendendo perciò la conoscenza della loro interazione fisico-chimica nella profondità del nostro pianeta una sfida scientifica di estremo interesse.

M. Santoro, F. Gorelli, R. Bini, A. Salamat, G. Garbarino, C. Levelut, O. Cambon, and J. Haines (2014). Carbon enters silica forming a cristobalite-type CO_2 - SiO_2 solid solution. *Nat. Commun.* 5 (2014) 3761; doi: 10.1038/ncomms4761.



Struttura schematica della soluzione solida CO_2 - SiO_2 . Punti blu: atomi di silicio o di carbonio. Punti rossi: atomi di ossigeno. Si riportano anche la formula stechiometrica media ed il gruppo di simmetria del cristallo. Schematic structure of the CO_2 - SiO_2 solid solution. Blue points: silicon or carbon atoms. Red points: oxygen atoms. The average chemical formula and the symmetry group of the crystal are also indicated.

Mario Santoro è ricercatore presso INO-CNR ed uno dei principali fondatori della linea di ricerca di Fisica e Chimica delle condizioni estreme al LENS, insieme a F. Gorelli e R. Bini. La sua attività riguarda lo studio dei solidi e dei liquidi ad alte pressioni tramite tecniche di spettroscopia ottica e di diffrazione e spettroscopia X, in laboratorio e presso luci di sincrotrone.

Federico A. Gorelli, ricercatore presso INO-CNR, è esperto di materia in condizioni estreme di pressione e temperatura: diagrammi di fase, cristalli, liquidi ed amorfi studiati con spettroscopia ottica, diffrazione e spettroscopia X (luce di sincrotrone). È responsabile del diffrattometro a raggi X presso il LENS, per misure su campioni in condizioni estreme.

Roberto Bini è professore associato al Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, coordinatore della linea di ricerca High Pressure Chemistry and Physics al LENS. La sua ricerca riguarda gli effetti della pressione e temperatura su sistemi molecolari semplici mediante tecniche di spettroscopia ottica lineare e non-lineare.

and Earth and planetary science. In fact, silicon is one of the major components of the Earth's crust and mantle, while the importance of carbon and of its global cycle goes beyond the Earth's surface, making knowledge of the physical-chemical interaction between these two elements in the depths of the Earth's interior an extremely important scientific challenge.

Mario Santoro is a researcher at the INO-CNR, and he is one of the main founders of the research line: Physics and Chemistry at extreme conditions at LENS, together with F. Gorelli and R. Bini. Santoro's activity includes studies of solids and liquids at high pressures, using optical spectroscopy and X-ray diffraction and spectroscopy, both in the laboratory and at synchrotron sources.

Federico A. Gorelli is a researcher at the INO-CNR, he is an expert of matter under extreme conditions of temperature and pressure: phase diagrams, crystals, liquids and amorphous materials studied through optical spectroscopy, synchrotron X-ray diffraction and spectroscopy. He is in charge of the X-ray set-up at LENS for experiments under extreme conditions.

Roberto Bini is associate professor in the Chemistry Department of the University of Florence, he is in charge of the High Pressure Chemistry and Physics research line at LENS. His research is devoted to study of the effects of temperature and pressure on simple molecular systems by means of linear and non-linear optical spectroscopic techniques