

Aspetti strutturali dei vetri

4- vetri ossidi monocomponente

Giorgio F. Signorini
Università di Firenze (IT)

Corso “Materiali ceramici e vetro”
Anno Accademico 2019-20*

il materiale originale di quest’opera è riutilizzabile secondo la licenza CC-BY-SA



* ultimo aggiornamento: 29 ottobre 2019



Classi di vetri

❖ classi di vetri

Vetro di silice

Vetro di B_2O_3

Bibliografia

Quesiti

Classi di vetri



- Vetri ossidi

classi di vetri

- Vetri ossidi
 - monocomponente: vetro di silice e vetro di B_2O_3 .

classi di vetri

- Vetri ossidi
 - monocomponente: vetro di silice e vetro di B_2O_3 .
 - con modificatori di reticolo.

classi di vetri

- Vetri ossidi
 - monocomponente: vetro di silice e vetro di B_2O_3 .
 - con modificatori di reticolo.
 - con più formatori di reticolo.

classi di vetri

- Vetri ossidi
 - monocomponente: vetro di silice e vetro di B_2O_3 .
 - con modificatori di reticolo.
 - con più formatori di reticolo.
- Vetri non-ossidi:

classi di vetri

- Vetri ossidi
 - monocomponente: vetro di silice e vetro di B_2O_3 .
 - con modificatori di reticolo.
 - con più formatori di reticolo.
- Vetri non-ossidi:
 - vetri a prevalente carattere covalente;

classi di vetri

- Vetri ossidi
 - monocomponente: vetro di silice e vetro di B_2O_3 .
 - con modificatori di reticolo.
 - con più formatori di reticolo.
- Vetri non-ossidi:
 - vetri a prevalente carattere covalente;
 - vetri metallici;

classi di vetri

- Vetri ossidi
 - monocomponente: vetro di silice e vetro di B_2O_3 .
 - con modificatori di reticolo.
 - con più formatori di reticolo.
- Vetri non-ossidi:
 - vetri a prevalente carattere covalente;
 - vetri metallici;
 - vetri di sali misti.

Vetro di silice

- ❖ struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro
- ❖ forme cristalline della silice
- ❖ forme cristalline della silice
- ❖ natura del legame
Si — O
- ❖ forme cristalline della silice
- ❖ angoli di legame
- ❖ angoli di legame
- ❖ tetraedri in strutture ordinate e disordinate
- ❖ struttura nel vetro di silice: diversi *range*
- ❖ struttura nel vetro di silice: diversi *range*
- ❖ Elementi strutturali nel vetro di silice
- ❖ lunghezze di legame e angolo tetraedrico (*range I*)
- ❖ angoli di legame e torsionali (*range II*)
- ❖ distribuzione dell'angolo di legame
- ❖ struttura a medio raggio e distribuzione degli anelli

Vetro di silice



struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro

- I vetri, rispetto ai corrispondenti cristalli, sono disordinati a lungo raggio

struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro

- I vetri, rispetto ai corrispondenti cristalli, sono disordinati a lungo raggio
- Ma densità e soprattutto struttura a breve raggio sono simili al cristallo

struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro

- I vetri, rispetto ai corrispondenti cristalli, sono disordinati a lungo raggio
- Ma densità e soprattutto struttura a breve raggio sono simili al cristallo
- → Le interazioni a breve raggio sono le stesse

struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro

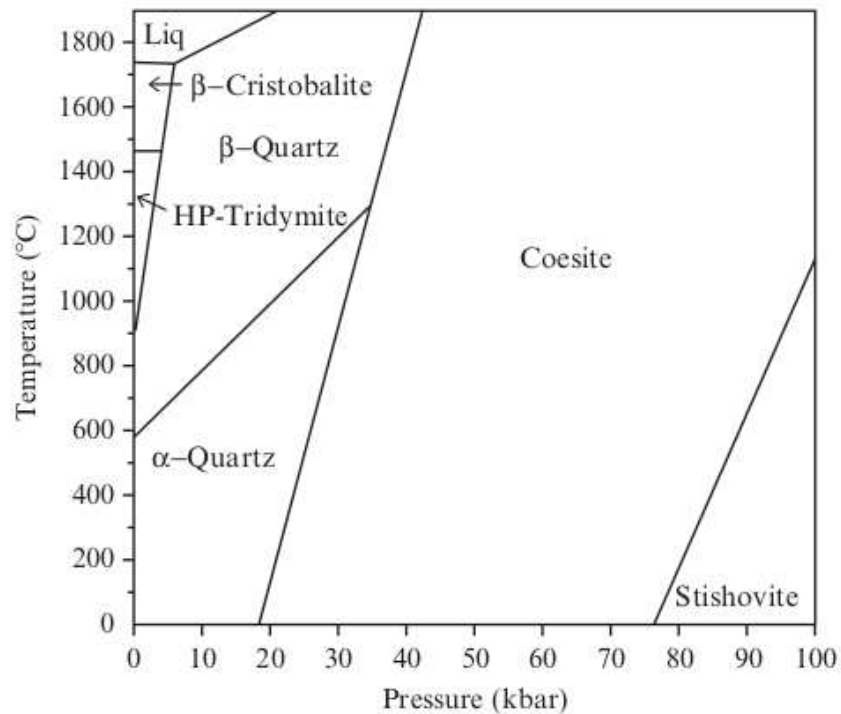
- I vetri, rispetto ai corrispondenti cristalli, sono disordinati a lungo raggio
- Ma densità e soprattutto struttura a breve raggio sono simili al cristallo
- → Le interazioni a breve raggio sono le stesse
- Quindi è ragionevole cercare strutture a breve raggio nel cristallo che potrebbero essere presenti anche nel vetro

struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro

- I vetri, rispetto ai corrispondenti cristalli, sono disordinati a lungo raggio
- Ma densità e soprattutto struttura a breve raggio sono simili al cristallo
- → Le interazioni a breve raggio sono le stesse
- Quindi è ragionevole cercare strutture a breve raggio nel cristallo che potrebbero essere presenti anche nel vetro
- A maggior ragione, se esistono strutture a breve raggio comuni a più forme cristalline

forme cristalline della silice

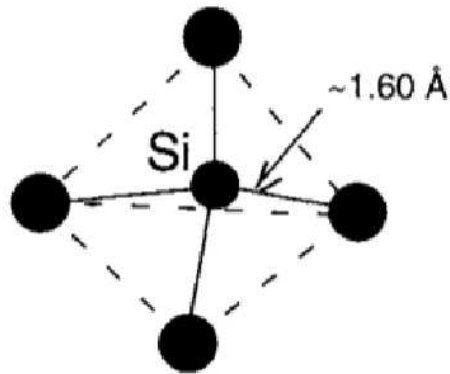
La silice SiO_2 si trova in diverse forme cristalline (*polimorfi*).



A pressione e temperatura ambiente, la forma stabile è il **quarzo- α**

forme cristalline della silice

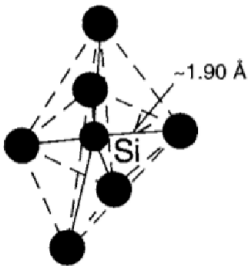
In tutte queste forme, tranne la stishovite, la geometria di coordinazione del silicio è tetraedrica (SiO_4):



Per rispettare la stechiometria, ogni atomo di O è condiviso tra due atomi di Si, cosicché la formula della silice in questi minerali viene a volte scritta



(La stishovite ha invece la struttura del rutilo TiO_2 in cui gli O sono 3-coordinati: $\text{SiO}_{6/3}$)



natura del legame Si – O

Il legame Si – O ha carattere **prevalentemente covalente**

- Ad esempio, si è calcolato (con calcoli *ab initio*) che in SiO₂ fusa la carica presente sui due atomi è

	carica [7]
Si	+2.76 e
O	-1.38 e

- Esperimenti e calcoli mostrano che in composti diversi la lunghezza di legame Si – O e l'angolo O – Si – O sono simili → il legame è molto *localizzato* e indipendente dalle forze a lungo raggio dovute alle cariche ioniche[2].

La natura covalente del legame Si – O è in accordo anche col fatto che gli O hanno coordinazione 2: si *legano* a due atomi di Si.

(In composti con geometria SiO_{6/3} il legame è più ionico).

forme cristalline della silice

Nei cristalli, i tetraedri sono uniti per un **vertice**

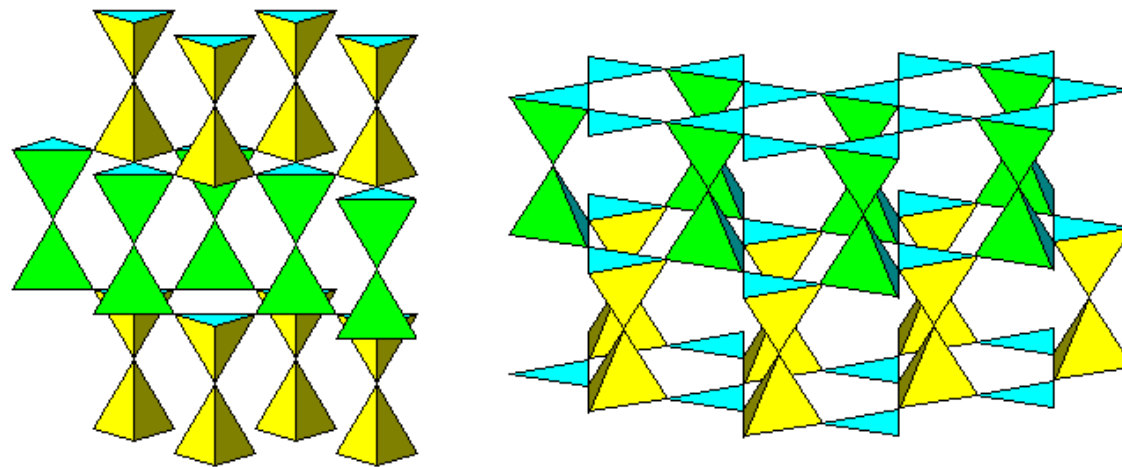
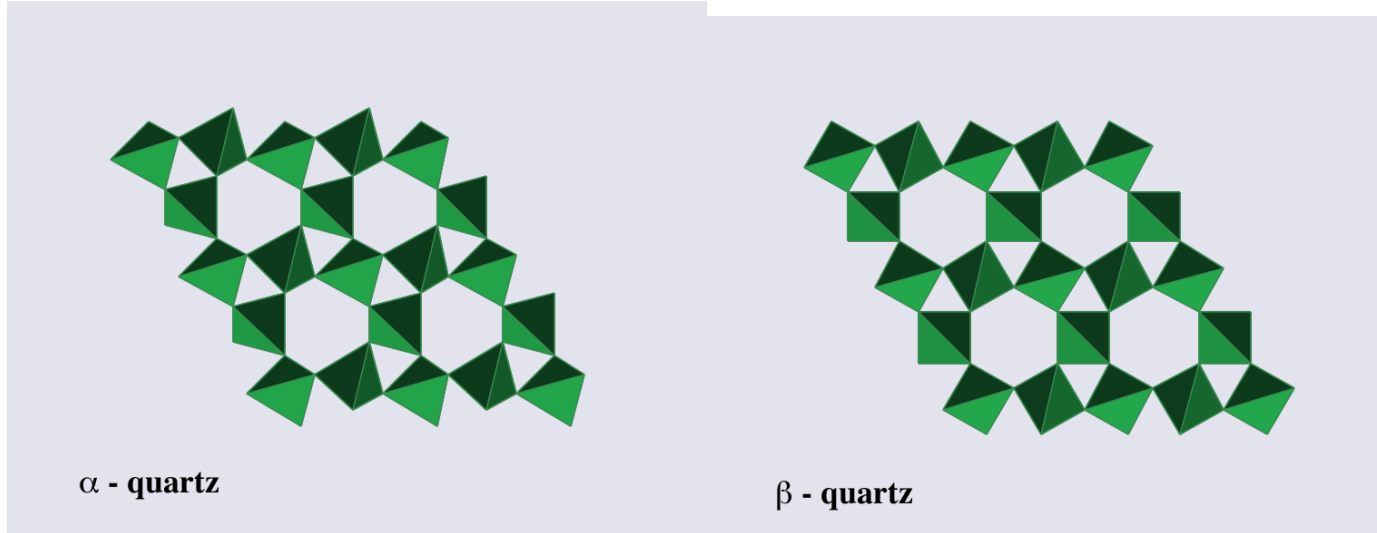
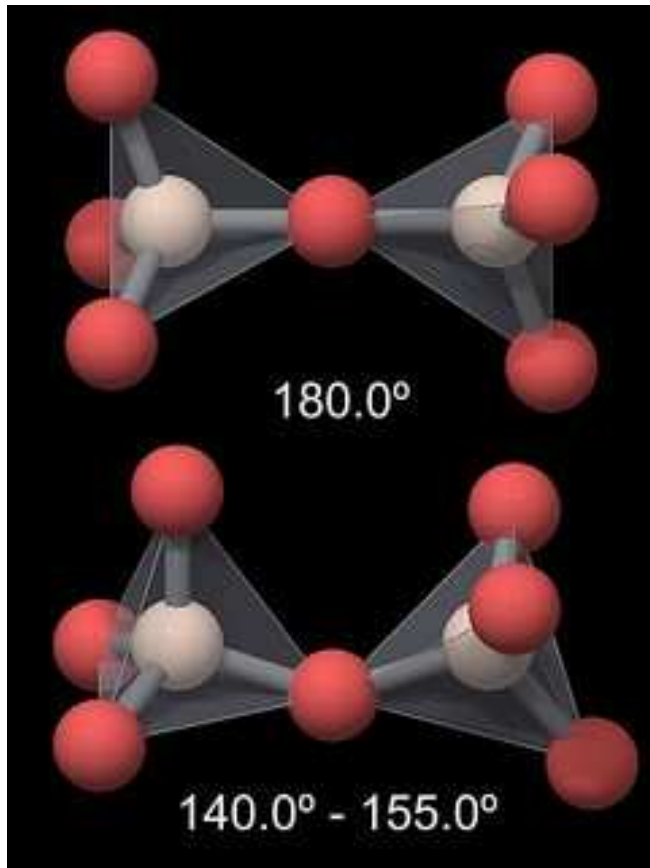


Figura 1: tridimite, in due diverse rappresentazioni

angoli di legame

- L'angolo interno del tetraedro (O – Si – O) è praticamente costante ed uguale al valore geometrico di 109.5°
- L'angolo Si – O – Si che connette due tetraedri invece varia:



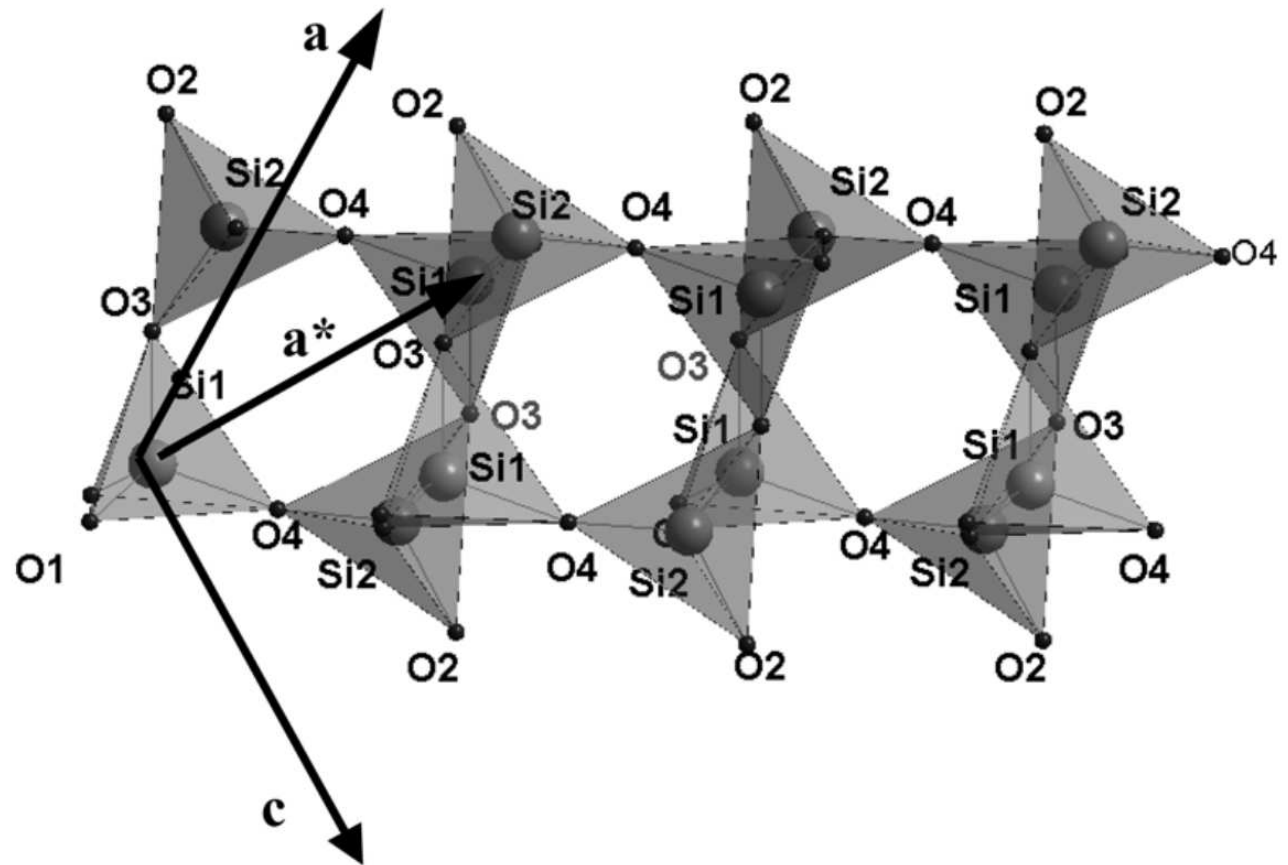
Modification	Si-O-Si Angle	Si-O Distance / nm
α -Quartz ^[8]	144° [1] 143.6°[3]	0.16101- 0.16145 [2]
β -Quartz ^[8]	153° [1]	0.162 [1] 0.1609 [2]
α -Cristobalite	147° [1]	0.160-0.161 [1]
β -Cristobalite	151° [1]	0.158-0.169 [1]
α -Tridymite	ca.140° [1]	0.154-0.171 [1]
β -Tridymite	180° [1]	0.153-0.155 [1]

angoli di legame

Nella coesite ci sono diversi angoli Si – O – Si; per simmetria uno è a 180°

Table 1 Structural parameters of coesite at room temperature

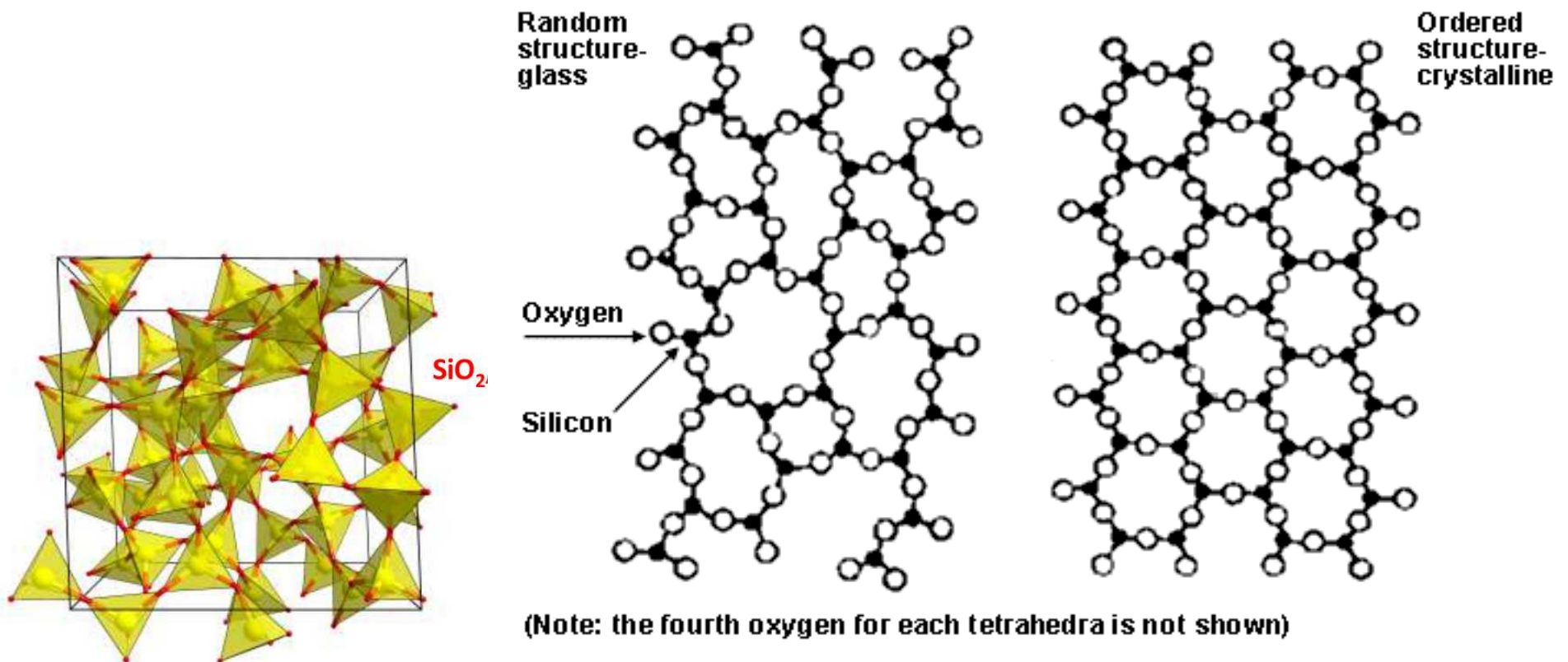
	Rigid-ion model	Experimental ^a
a (Å)	7.148	7.1367 (4)
b (Å)	12.511	12.329 (4)
c (Å)	7.277	7.159 (1)
β (°)	120.44	120.17 (1)
V (cm ³ /mol ⁻¹)	21.11	20.619
< Si ₁ -O ₁ -Si ₁ (°)	180.0	180.0
< Si ₂ -O ₂ -Si ₂ (°)	149.74	142.56 (3)
< Si ₁ -O ₃ -Si ₂ (°)	152.78	144.46 (2)
< Si ₁ -O ₄ -Si ₂ (°)	155.92	149.53 (3)
< Si ₁ -O ₅ -Si ₂ (°)	145.36	137.22 (2)
Si₁ tetrahedra		
Distances (Å):		
Si ₁ -O ₁	1.582	1.595 (2)
Si ₁ -O ₃	1.613	1.613 (3)
Si ₁ -O ₄	1.612	1.611 (8)
Si ₁ -O ₅	1.614	1.621 (2)
Angles (°):		
< O ₁ -Si ₁ -O ₃	112.36	110.41 (1)
< O ₁ -Si ₁ -O ₄	111.32	109.28 (2)
< O ₁ -Si ₁ -O ₅	115.52	1.612 (1)
< O ₃ -Si ₁ -O ₄	105.49	109.81 (1)
< O ₃ -Si ₁ -O ₅	106.18	110.38 (2)
< O ₄ -Si ₁ -O ₅	105.22	108.03 (2)
V_{tet} (Å ³)	2.21	108.90 (2)
Si₂ tetrahedra		
Distances (Å):		
Si ₂ -O ₂	1.595	1.612 (1)
Si ₂ -O ₃	1.609	1.614 (1)
Si ₂ -O ₄	1.597	1.605 (8)
Si ₂ -O ₅	1.621	1.618 (1)
Angles (°):		
< O ₂ -Si ₂ -O ₃	113.96	109.60 (1)
< O ₂ -Si ₂ -O ₄	115.12	109.28 (2)
< O ₂ -Si ₂ -O ₅	108.70	110.24 (2)
< O ₃ -Si ₂ -O ₄	106.80	108.36 (2)
< O ₃ -Si ₂ -O ₅	104.32	109.51 (2)
< O ₄ -Si ₂ -O ₅	107.21	109.33 (2)
V_{tet} (Å ³)	2.26	2.18 (2)



^aGeisinger et al. (1987)

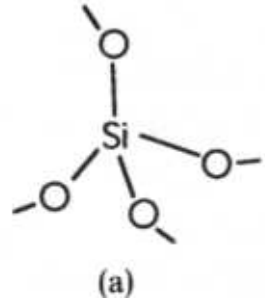
tetraedri in strutture ordinate e disordinate

- Le considerazioni precedenti (Si – O e O – Si – O fissi, Si – O – Si variabile) mostrano che nella silice cristallina è presente un'**unità base, rigida, costituita dal tetraedro** $\text{SiO}_{4/2}$; nei vari polimorfi (e anche nello stesso cristallo) le unità si legano per un vertice con angoli diversi
- Anche nel vetro di silice l'unità base è il tetraedro $\text{SiO}_{4/2}$, ma i tetraedri sono legati tra loro in modo disordinato:

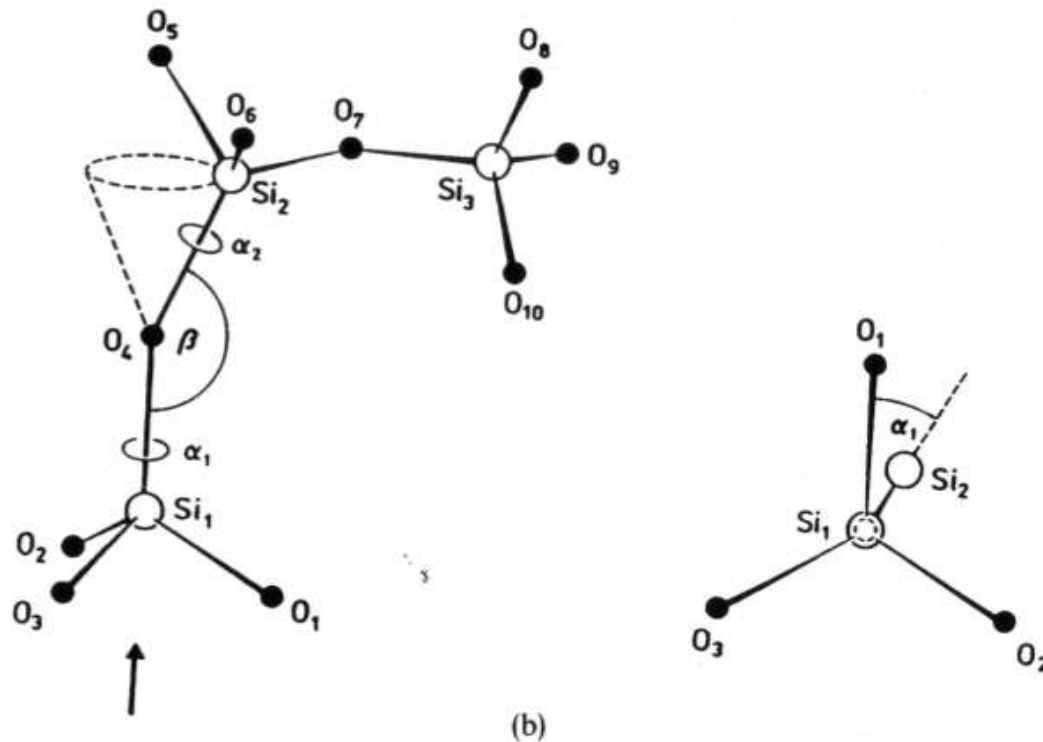


struttura nel vetro di silice: diversi range

- breve raggio (*range I*, $< 2.5\text{\AA}$; geometria interna del tetraedro):

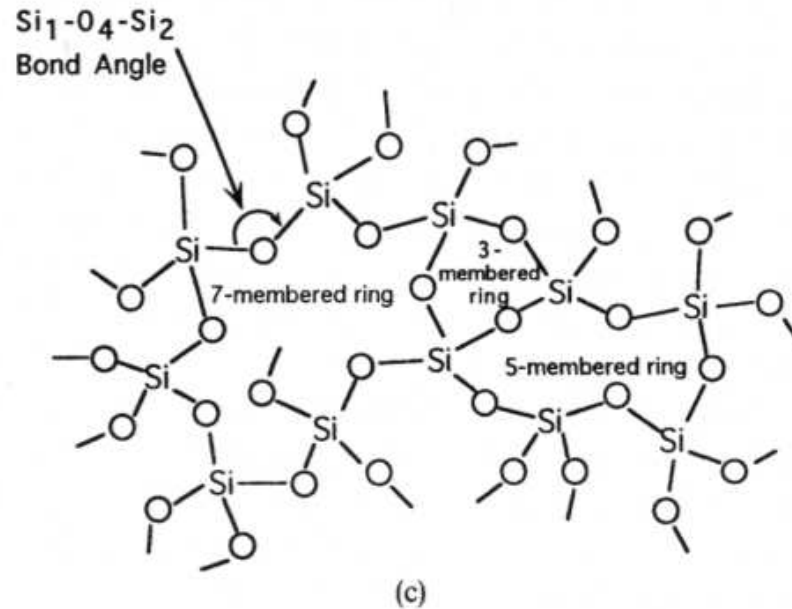


- breve-medio (*range II*, $2.5 \div 5\text{\AA}$; posizione relativa di tetraedri adiacenti):



struttura nel vetro di silice: diversi range

- medio raggio (*range III*, $3 \div 10\text{\AA}$) e oltre:



Elementi strutturali nel vetro di silice

- Tutti gli atomi O sono “a ponte” tra due atomi di Si: si dicono **bridging oxygen (BO)**
- Angolo β è **angolo di legame**
- Angoli diedri α_1, α_2 sono angoli torsionali O – Si – O – Si (cfr. la visione lungo l’asse del legame Si – O centrale)

Il disordine è dovuto principalmente alla variazione di $\beta, \alpha_1, \alpha_2$; solo in parte, alla variazione delle lunghezze di legame Si – O e dell’angolo tetraedrico O – Si – O

Table 5-1. Ionic Pair Distances in Vitreous Silica

Si ₁ –O ₁	1.62 Å
O ₁ –O ₂	2.65 Å
Si ₁ –Si ₂	3.12 Å
Si ₁ –O ₆	4.15 Å
O ₁ –O ₆	~ 5.0 Å
Si ₁ –Si ₃	~ 5.0 Å

lunghezze di legame e angolo tetraedrico (range I)

Funzione di correlazione totale $t(r) = \rho_0 2\pi r g(r)$ ottenuta da XRS:

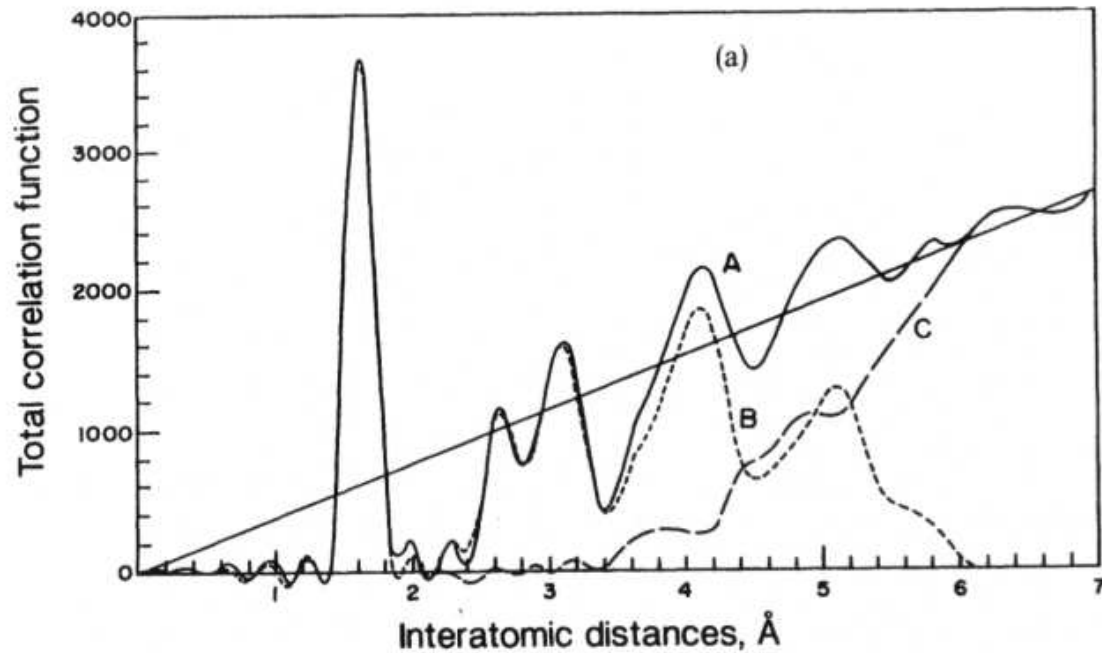


Table 5-1. Ionic Pair Distances in Vitreous Silica

Si_1-O_1	1.62 Å
O_1-O_2	2.65 Å
Si_1-Si_2	3.12 Å
Si_1-O_6	4.15 Å
O_1-O_6	~ 5.0 Å
Si_1-Si_3	~ 5.0 Å

- Il primo picco rappresenta $\text{Si}_1 - \text{O}_1$; numero di coordinazione ~ 4.0
- il secondo picco rappresenta $\text{O}_1 - \text{O}_2$; poco risolto, errori? (curva B è fit, $C = A - B$)
- il resto della struttura è poco attendibile

angoli di legame e torsionali (range II)

Con scattering di neutroni si risolve meglio il secondo picco $O_1 - O_2$:

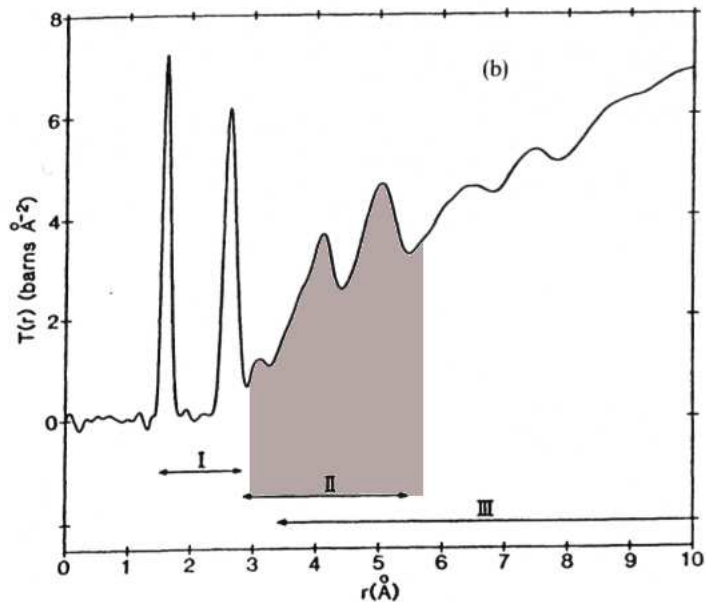


Table 5-1. Ionic Pair Distances in Vitreous Silica

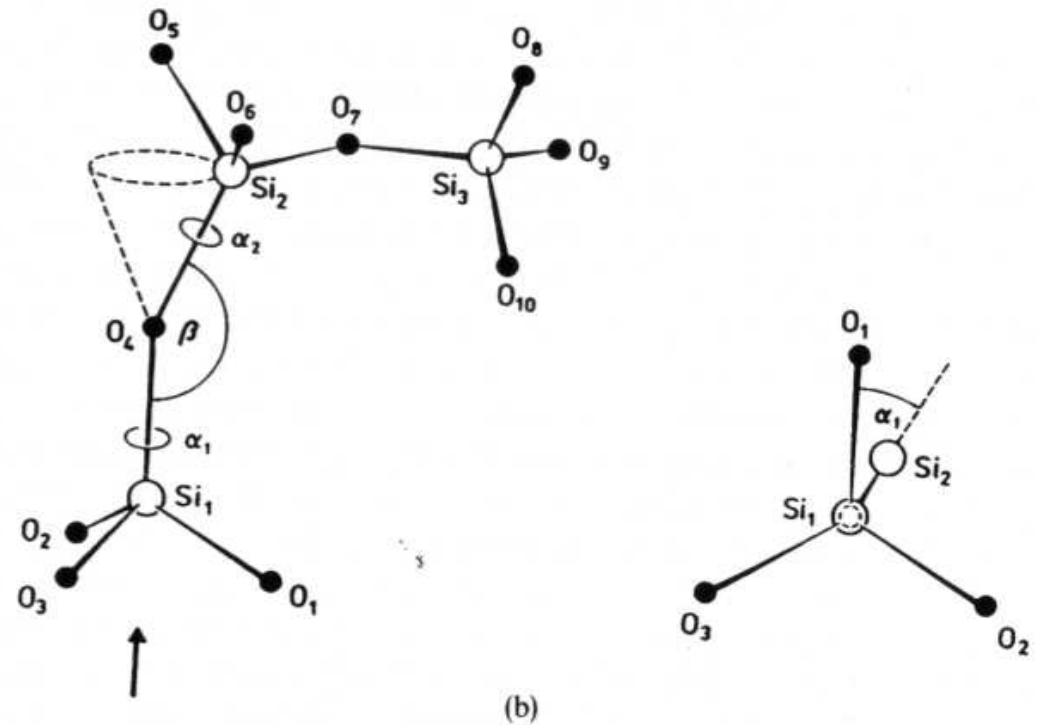
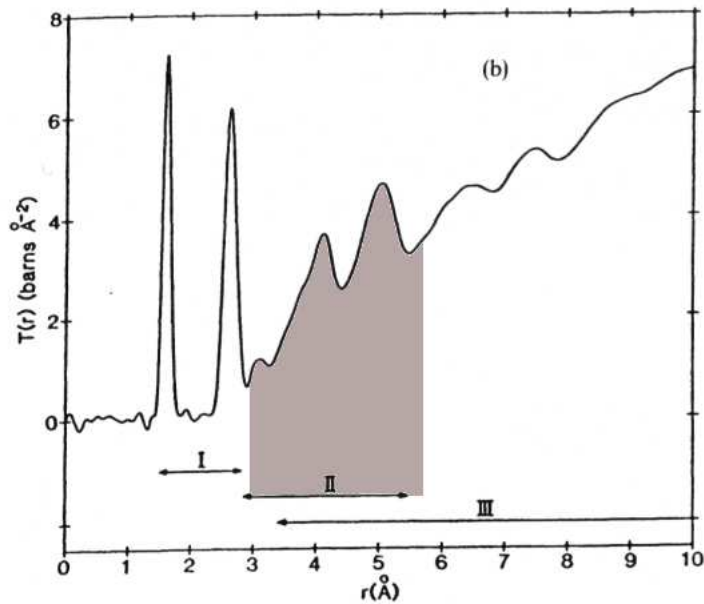
$Si_1 - O_1$	1.62 Å
$O_1 - O_2$	2.65 Å
$Si_1 - Si_2$	3.12 Å
$Si_1 - O_6$	4.15 Å
$O_1 - O_6$	~ 5.0 Å
$Si_1 - Si_3$	~ 5.0 Å

Struttura a breve-medio raggio (range II):

- [atomi distanti 2 legami] la distanza $Si_1 - Si_2$ intorno a 3Å (che misura l'apertura dell'angolo di legame β) ha distribuzione più larga di $O_1 - O_2$ (lato del tetraedro)
- [3 legami] intorno a 4Å si trova il picco $Si_1 - O_6$ (legato ad α_2) e $Si_2 - O_1$ (legato ad α_1)
- [4 legami] intorno a 5Å si hanno $O_1 - O_6$ e $Si_1 - Si_3$

angoli di legame e torsionali (range II)

Con scattering di neutroni si risolve meglio il secondo picco $O_1 - O_2$:

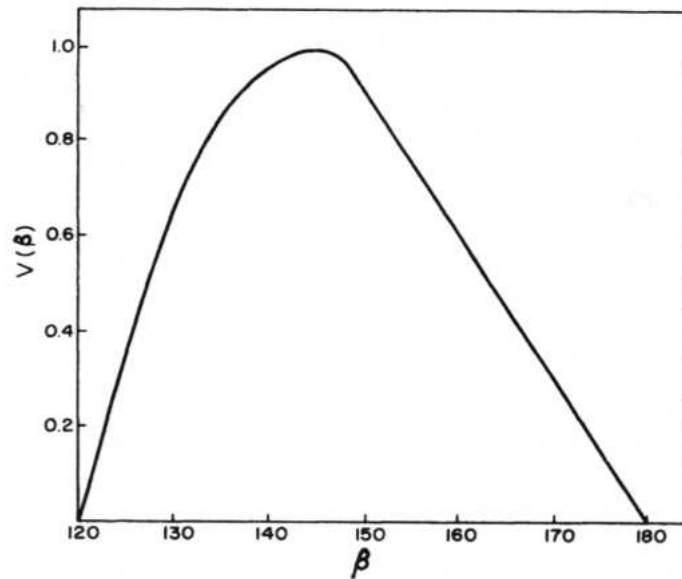


Struttura a breve-medio raggio (range II):

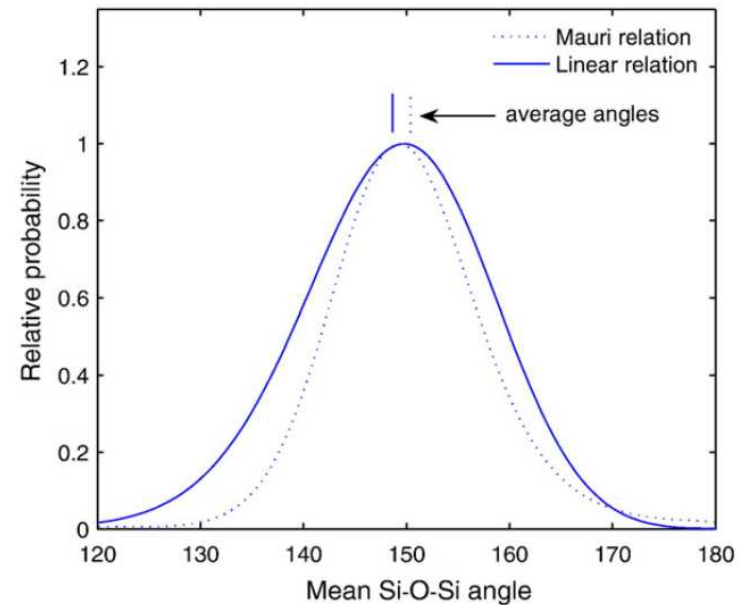
- [atomi distanti 2 legami] la distanza $Si_1 - Si_2$ intorno a 3\AA (che misura l'apertura dell'angolo di legame β) ha distribuzione più larga di $O_1 - O_2$ (lato del tetraedro)
- [3 legami] intorno a 4\AA si trova il picco $Si_1 - O_6$ (legato ad α_2) e $Si_2 - O_1$ (legato ad α_1)
- [4 legami] intorno a 5\AA si hanno $O_1 - O_6$ e $Si_1 - Si_3$

distribuzione dell'angolo di legame

L'angolo di legame β varia tra 120° e 180° con un valore medio intorno a $140 \div 150^\circ$ (XRS: $144^\circ \pm 38^\circ$; NMR (1988): $142^\circ \pm 26^\circ$). :



distribuzione di β da raggi X (1969)Varshneya [11]



distribuzione di β da NMR Malfait et al. [6, (2008)]

- Non ci sono tetraedri con uno **spigolo** in comune (l'angolo sarebbe $\sim 90^\circ$)

struttura a medio raggio e distribuzione degli anelli

- È difficile ricavare informazione precisa sul peso relativo degli anelli a 3, 4, 5, ... tetraedri da dati diffrattometrici
 - nelle strutture cristalline non ci sono anelli < 5 [3]
- Spettro Raman del vetro o di SiO_2 amorfa contiene riga D_2 che è stata spiegata con la presenza di anello a 3 tetraedri.
 - Questa riga cresce di intensità con la pressione

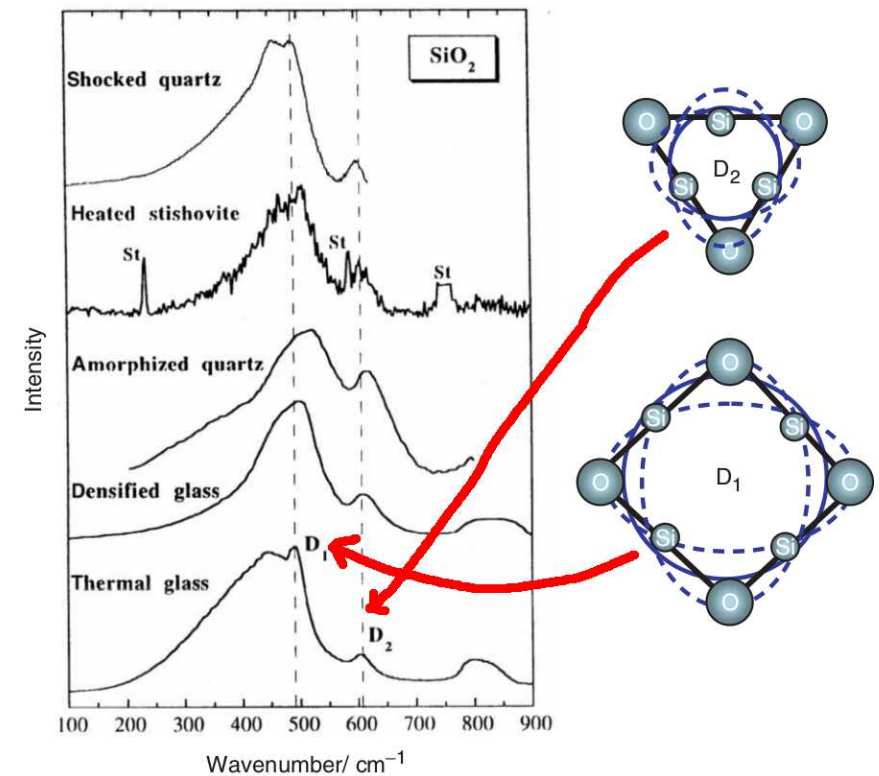


Figure 52. Pressure induced amorphization and ring statistics in silica. Raman spectra in the vicinity of the 'defect bands' at 495 cm^{-1} (D_1) and 606 cm^{-1} (D_2) attributed to four and three-fold rings respectively [46] which are illustrated alongside.

strutture calcolate: modello “fisico”

- Bell e Dean nel 1966 costruirono un modellino del vetro di silice con palline di polistirolo e filo di ferro, seguendo le regole del *continuous random network* di Zachariasen.
- Misurando le varie distanze tra gli atomi costruirono un $g(r)$ (figure da [13])

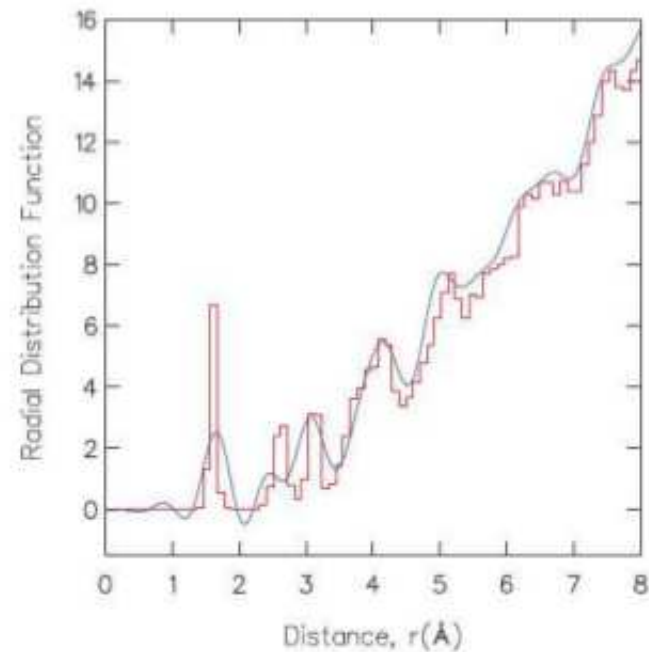
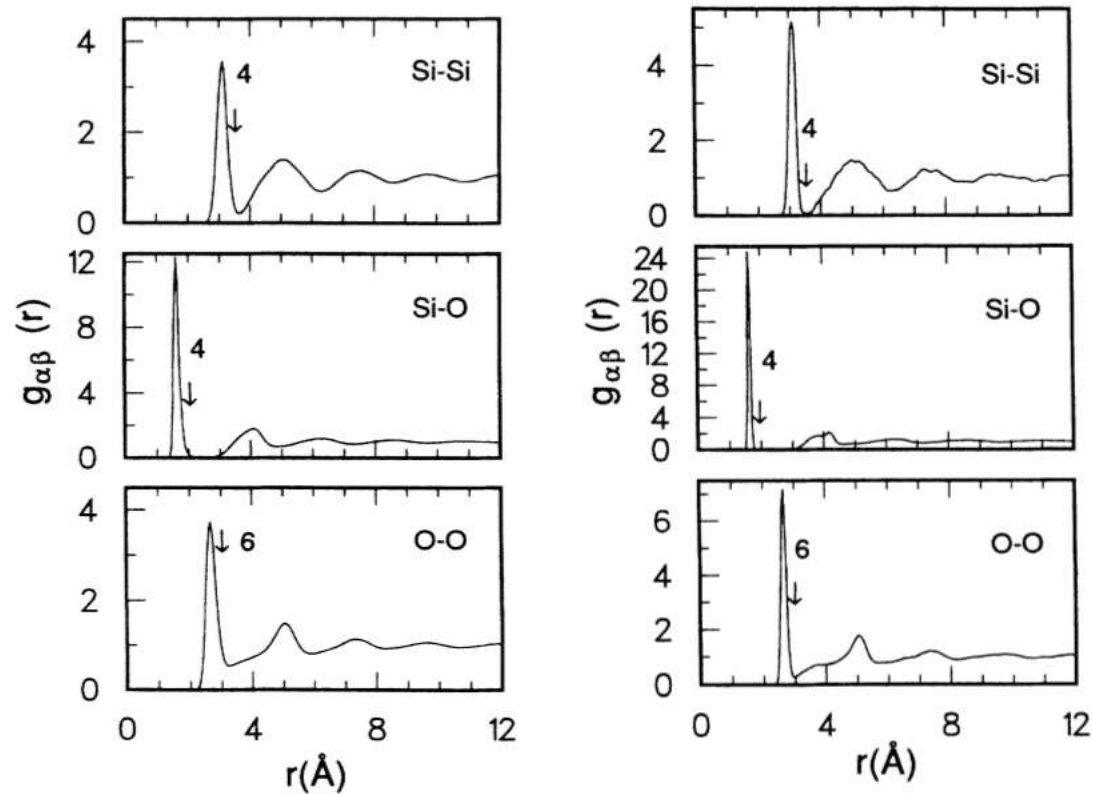


Figure 4 (online colour at: www.pss-b.com) A comparison of the relaxed [9] Bell and Dean [4] model (1980) for vitreous silica (red histogram) with X-ray data (blue curve). The histogram does not include thermal broadening, nor the experimental broadening in real space, whilst the X-ray data of Mozzi and Warren [6] have been Fourier transformed to simulate the earlier (1936) Radial Distribution Function of Warren et al. [10].

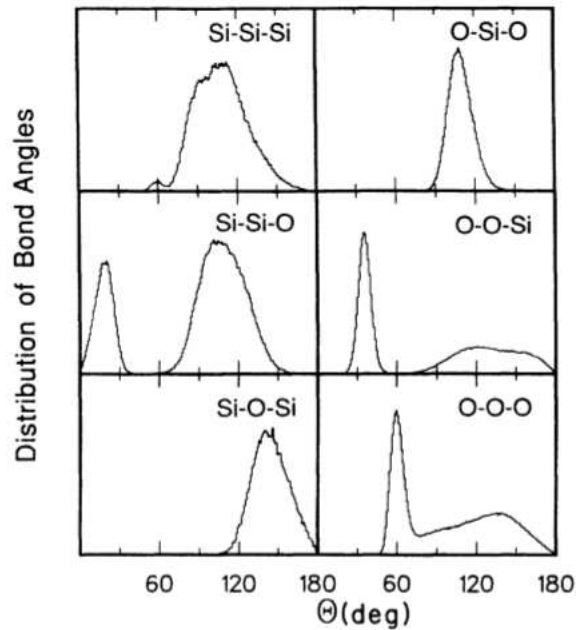
struttura calcolata con MD: distanze

- Con simulazione MD è possibile risolvere molti dettagli della struttura. SiO_2 è stata simulata[12] sia nel fuso (sx, 2500K) che nel vetro (dx, 310K)
- Le frecce indicano i numeri di coordinazione. N.B. $n.c.(\text{OO}) = 6$ (due tetraedri uniti per un vertice)

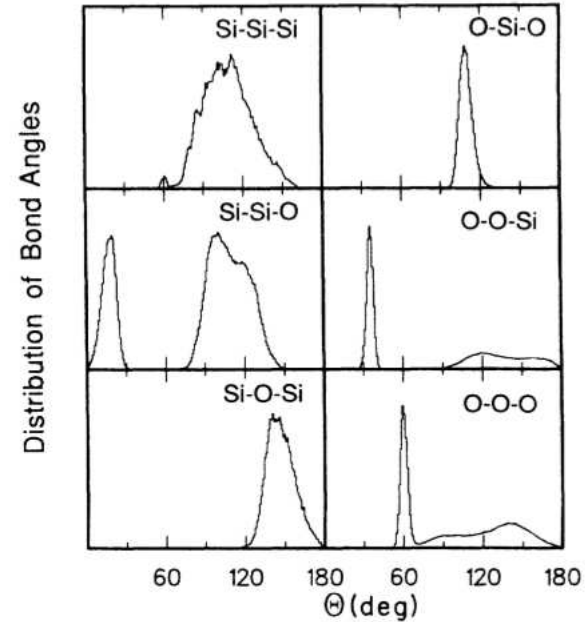


struttura calcolata con MD: angoli di legame

Confronto della distribuzione degli angoli:



fuso (2500K)



vetro (310K)

L'angolo Si – O – Si nel vetro è $142^\circ \pm 34^\circ$
L'angolo O – Si – O è $109.6^\circ \pm 10^\circ$ (tetraedro)

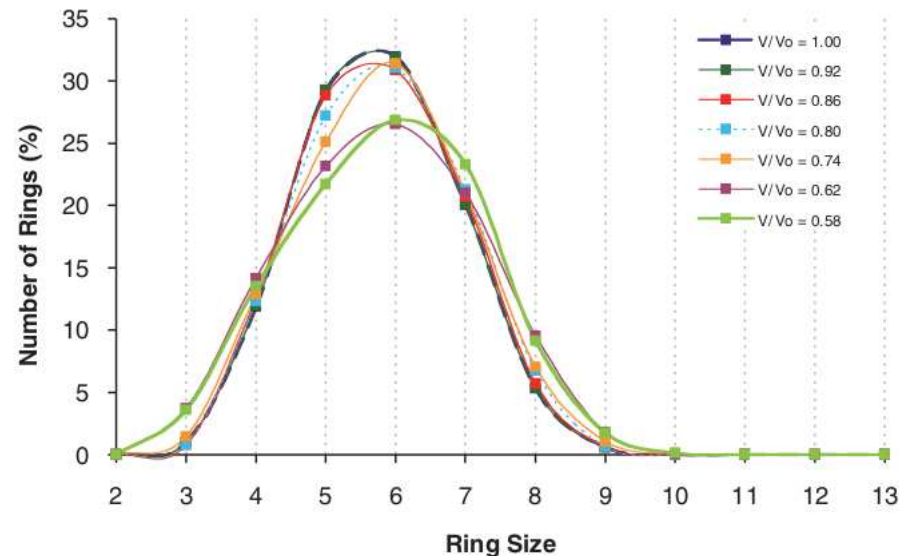
struttura calcolata con MD: anelli

- prevalenza di anelli a 6 elementi (tabella:[5]; figura:[8])
- anelli a 3 elementi sono presenti (differenza con modello “fisico” di Bell e Dean) e crescono di importanza con la pressione (accordo con spettro Raman [8])

TABLE 10. Vitreous silica ring statistics

Ring size	Atoms in primary ring (%)	Model	Reference
2	0.0	MD	Soules (1979)
	0.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	0.0	ILP	this study
	4.6	Covalent	this study
3	5.6	IHP*	this study
	5.0	MD	Soules (1979)
	0.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	5.6	ILP	this study
4	7.4	Covalent	this study
	12.0	IHP*	this study
	11.0	MD	Soules (1979)
	19.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	20.4	ILP	this study
	28.7	Covalent	this study
5	50.0	IHP*	this study
	24.0	MD	Soules (1979)
	28.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	20.4	ILP	this study
	16.7	Covalent	this study
6	23.1	IHP*	this study
	61.0	MD	Soules (1979)
	53.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	57.9	ILP	this study
	40.7	Covalent	this study
7	8.3	IHP*	this study
	1.9	ILP	this study
	1.9	Covalent	this study
	0.9	IHP*	this study

Note: MD = molecular dynamics; CRN = continuous random network; ILP = ionic, low-pressure; IHP = ionic, high-pressure.
* $\rho = 3.617 \text{ g/cm}^3$.



Riassunto: vetro di silice

- Il vetro di silice è un reticolo costituito da unità, tetraedri $\text{SiO}_{\frac{4}{2}}$, legate per i vertici con angoli distribuiti con continuità in un ampio intervallo ($120^\circ \div 180^\circ$, con media $140 \div 150^\circ$)
 - queste unità sono presenti anche nelle (molte) strutture cristalline, con angoli a diversi valori
- Si distinguono tre range di ordine:
 - I, breve raggio (tetraedro): lunghezze di legame $\text{Si} - \text{O}$ e angolo tetraedrico $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$, fondamentalmente rigidi
 - II, breve-medio raggio: angolo tra tetraedri β , angoli torsionali α_1, α_2 : disordine
 - III, medio raggio (> 3 distanze di legame): ordine scarsamente rilevabile
- evidenze sperimentali:
 - XRS, NS complementari; permettono confronto tra ordine intra- e inter-tetraedrico
 - Raman: rivela presenza di anelli a 3 tetraedri
- studi computazionali:
 - conferma della struttura basata su tetraedri rigidi
 - prevalenza anelli a 6

Classi di vetri

Vetro di silice

Vetro di B_2O_3

- ❖ ossido di boro B_2O_3
- ❖ struttura di $B_2O_3 - I$
- ❖ struttura di $B_2O_3 - II$
- ❖ possibili strutture per il vetro B_2O_3
- ❖ l'anello boroxol
- ❖ scarsa evidenza sperimentale della struttura del vetro
- ❖ evidenza sperimentale per il boroxol
- ❖ angoli di legame da NMR
- ❖ angoli di legame: cfr NMR - calcoli
- ❖ nuova interpretazione dei dati diffrattometrici
- ❖ *bond model*: agglomerazione di cluster
- ❖ conclusione: % boroxol ~ 75%
- ❖ polimorfi "nascosti"?
- ❖ Riassunto: vetro di B_2O_3

Bibliografia

Quesiti

Vetro di B_2O_3

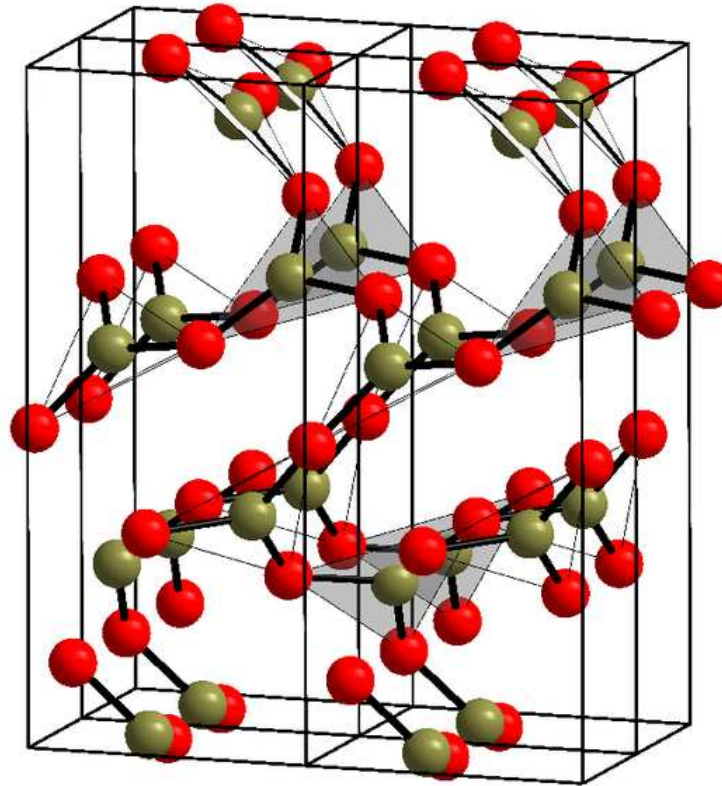
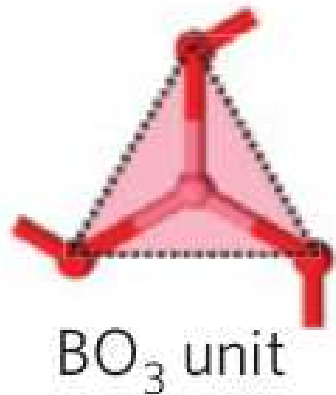


ossido di boro B_2O_3

- L'ossido di boro(III), B_2O_3 , si comporta in modo molto diverso da SiO_2 :
 - in condizioni standard forma molto facilmente un vetro, ma non un cristallo, nemmeno a velocità di raffreddamento basissime (*anomalia di cristallizzazione*); non è diffuso in natura come minerale
 - non ci sono polimorfi formati da una stessa unità base (come il tetraedro $SiO_{4/2}$) disposta in vari modi; modi che si possono ipotizzare presenti, disordinatamente, nel vetro (come nella silice)
 - l'unica forma cristallina stabile a pressione ambiente ha una struttura sostanzialmente differente da quella del vetro (ad es. $\rho = 2.55 \text{ g/cm}^3$ contro 1.84 del vetro)

struttura di $B_2O_3 - I$

- La struttura cristallina stabile sotto $2GPa$, detta $B_2O_3 - I$, è formata da **unità triangolari** $BO_3/2$ unite per i vertici:



- (A pressioni $> 2GPa$ è stabile la struttura " $B_2O_3 - II$ " con B tetra-coordinato e O sia bi- che tri-coordinato)

struttura di $B_2O_3 - I$

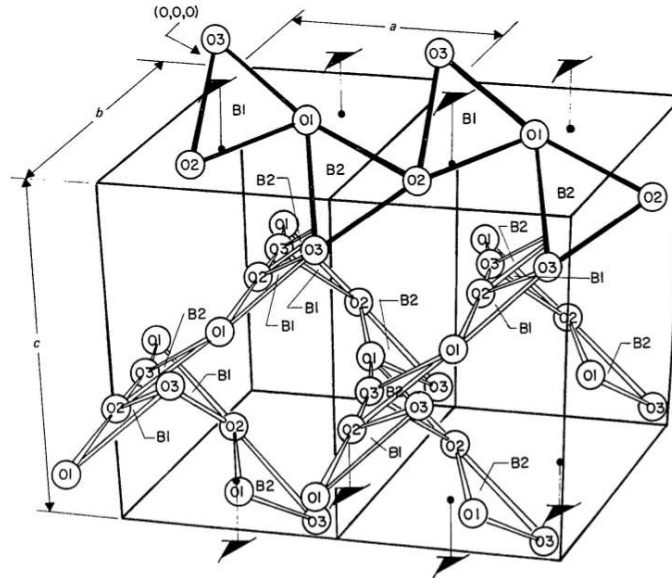


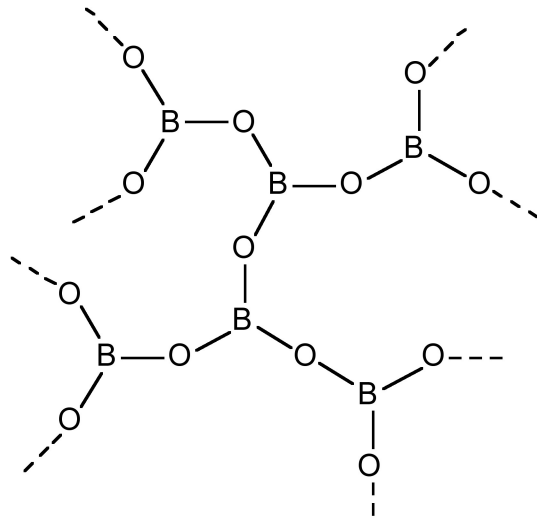
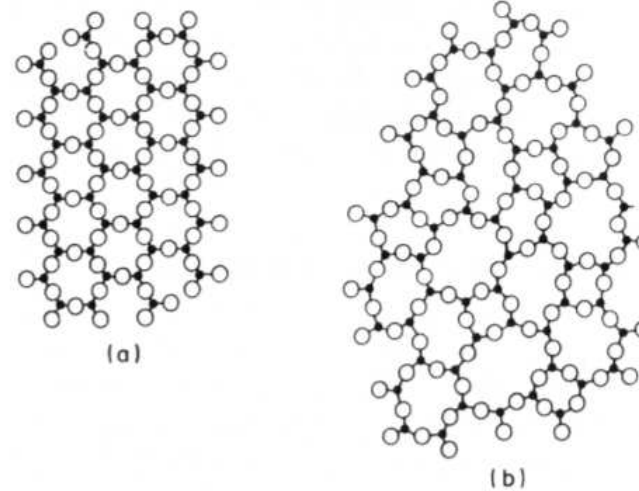
Fig. 4. Two unit-cells of the B_2O_3 I structure.

B – O	1.372 Å
O – O	2.372 Å
B – O – B	128° ÷ 133°
O – B – O	114° ÷ 126°

- Le distanze tra i primi vicini sono uguali a quelle di altri composti (es. borati)
- I triangoli $BO_{3/2}$ sono leggermente distorti. N.B.: formano un **reticolo tridimensionale**.

possibili strutture per il vetro B_2O_3

Molti autori (ad es Shelby [9]) sembrano ritenere che se la struttura del vetro è composta dalla stessa unità triangolare $BO_{3/2}$, il reticolo che ne risulta non può essere tridimensionale, ma al massimo bidimensionale distorto, “come un disegno su un foglio di carta appallottolato”, con solo deboli interazioni tra un “foglio” e l’altro.



Invece,

pur essendo vero che le possibilità di ramificazione del triangolo $BO_{3/2}$ sono inferiori a quelle di $SiO_{4/2}$, esso può *comunque* formare un reticolo tridimensionale disordinato!

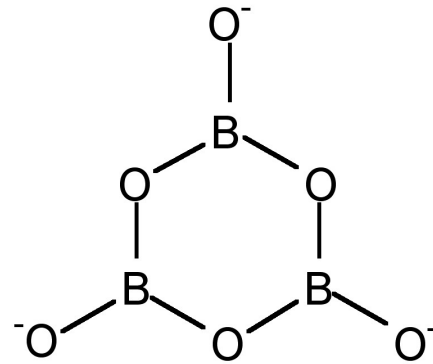
Naturalmente le

forze che tengono unito un tale reticolo sono più deboli che nel vetro di SiO_2 e questo si riflette nel fatto che **nel vetro di B_2O_3 la $T_g = 260^\circ C$ (cfr. vetro di silice $T_g = 1100^\circ C$)**

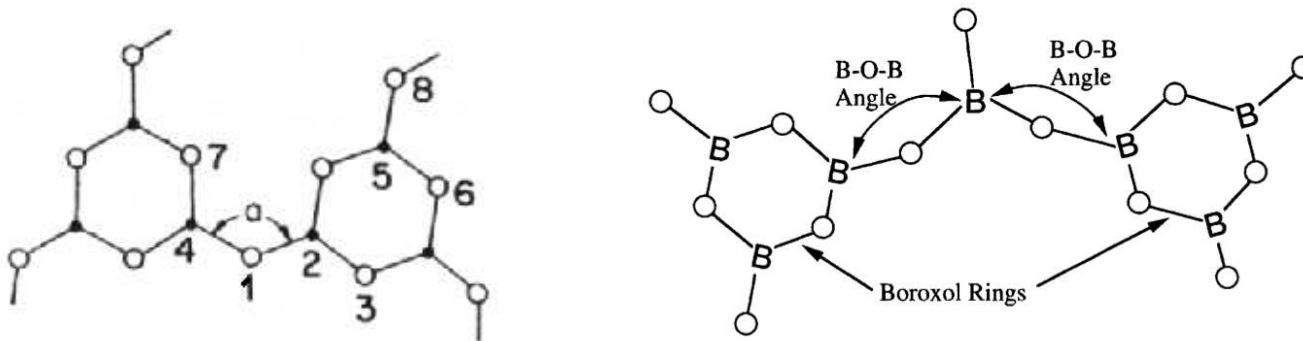
Ricordare anche la differenza di NC medio e quindi di rigidità: $\langle r \rangle_{B_2O_3} = 2.40$; $\langle r \rangle_{SiO_2} = 2.67$

l'anello boroxol

C'è oggi un generale consenso sul fatto che la struttura del vetro contiene una grossa frazione di un'unità superiore a quella del triangolo, **non** presente nel cristallo, detta anello *boroxol* ($B_3O_6 = B_3O_3O_{3/2}$) analogo allo ione metaborato:



Un boroxol può essere legato ad un altro tramite un O a ponte oppure un triangolo $BO_{3/2}$:



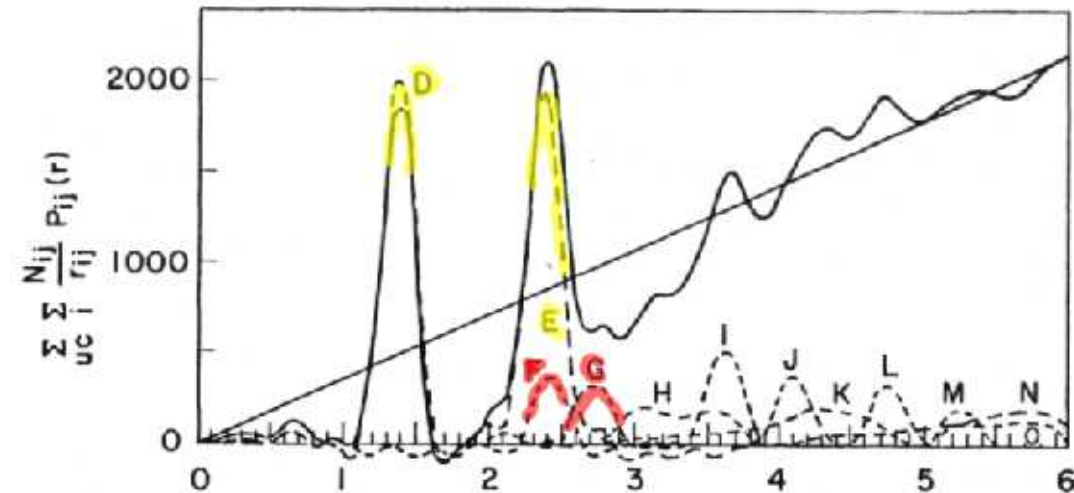
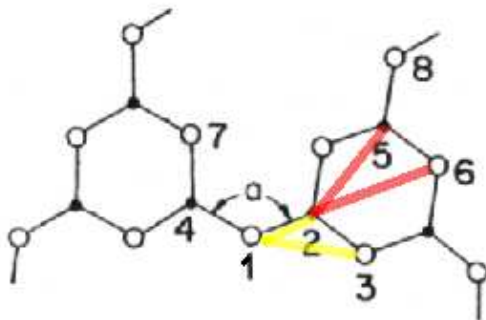
La flessibilità della struttura nel vetro è data dalla variazione degli angoli B – O – B

scarsa evidenza sperimentale della struttura del vetro

In XRS si evidenziano i picchi relativi ai **primi vicini**; gli altri sono sovrapposti¹

Table 5-2. Ion Pair Distances in Vitreous B₂O₃

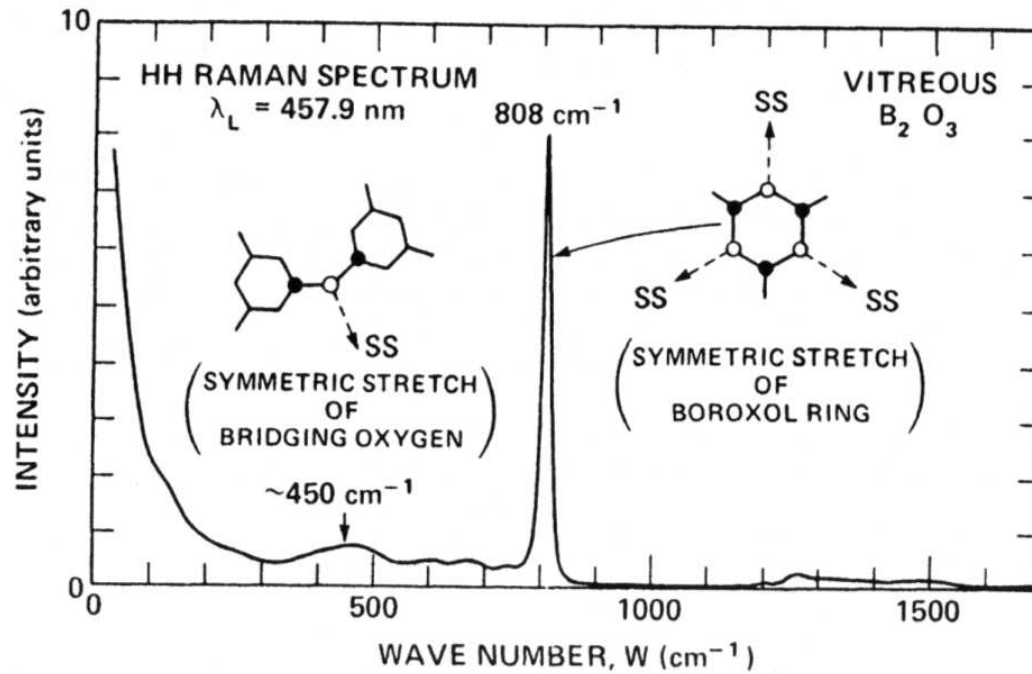
Peak	Kind of atoms	Designation on figure	Interatomic distance	$\sum_{uc} \sum_i N_{ij}$
D	B-O	1-2	0.137 nm	12
E	O-O	1-3	0.237	12
F	B-B	2-4, 2-5	0.243	6
G	B-O	2-6	0.274	4
H	B-O	2-7	variable	8
I	B-O	2-8	0.363	8
J	O-O	3-8	0.410	4
K	O-O	3-7	variable	8
L	O-O	1-8	0.475	4
M	B-O	4-6	0.525	4
N	B-O	5-7	variable	16
O	B-O	4-8	variable	8



Per la struttura a **breve-medio raggio**, gli autori degli studi XRS ipotizzano la presenza dell'anello boroxol, cui sarebbero dovuti i picchi nascosti, ma l'evidenza è debole. I primi picchi B – O e O – O riflettono la struttura del triangolo; i picchi segnati in **rosso** corrisponderebbero alla struttura del boroxol, ma l'assegnazione è incerta.

evidenza sperimentale per il boroxol

La prima prova dell'esistenza del boroxol nel vetro è venuta dallo spettro Raman (1982):

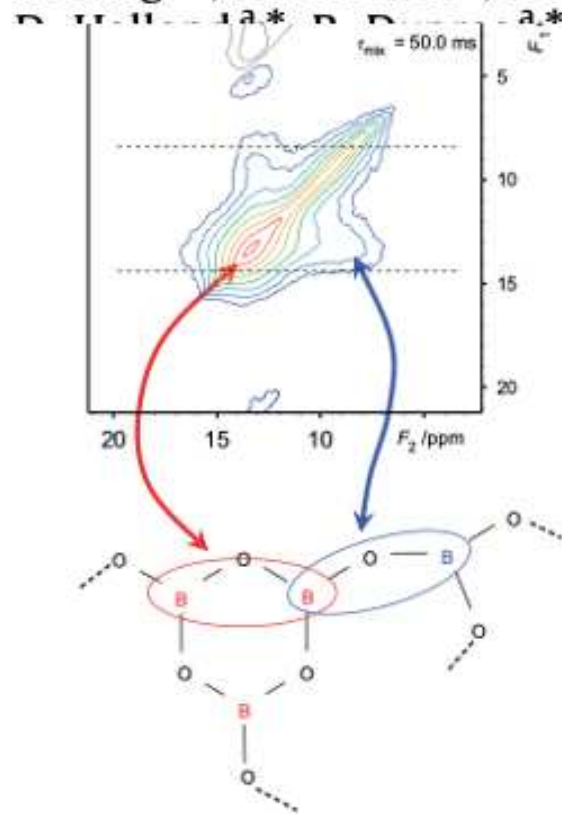


angoli di legame da NMR

Più recentemente (dopo il 2000) studi NMR combinati con calcoli classici e *ab initio* indicano la prevalenza di strutture con anelli boroxol connessi da un triangolo:

Determination of the bond-angle distribution in vitreous B_2O_3 by ^{11}B double rotation (DOR) NMR spectroscopy

I. Hung^{a,1}, A.P. Howes^a, B.G. Parkinson^a, T. Anupõld^b, A. Samoson^b, S.P. Brown^a, P.F. Harrison^a,



Coventry CV4 7AL, UK
Physics, Akadeemia Tee 23, Tallinn, Estonia

ABSTRACT

The B–O–B bond angle distributions for both ring and non-ring boron sites in vitreous B_2O_3 have been determined by ^{11}B double rotation (DOR) NMR and multiple-quantum (MQ) DOR NMR. The $[B_3O_6]$ boroxol rings are observed to have a mean internal B–O–B angle of $120.0 \pm 0.7^\circ$ with a small standard deviation, $\sigma_R = 3.2 \pm 0.4^\circ$, indicating that the rings are near-perfect planar, hexagonal structures. The rings are linked predominantly by non-ring $[BO_3]$ units, which share oxygens with the boroxol ring, with a mean $B_{\text{ring}}\text{--O--}B_{\text{non-ring}}$ angle of $135.1 \pm 0.6^\circ$ and $\sigma_{NR} = 6.7 \pm 0.4^\circ$. In addition, the fraction of boron atoms, f , which reside in the boroxol rings has been measured for this sample as $f = 0.73 \pm 0.01$.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

angoli di legame: cfr NMR - calcoli

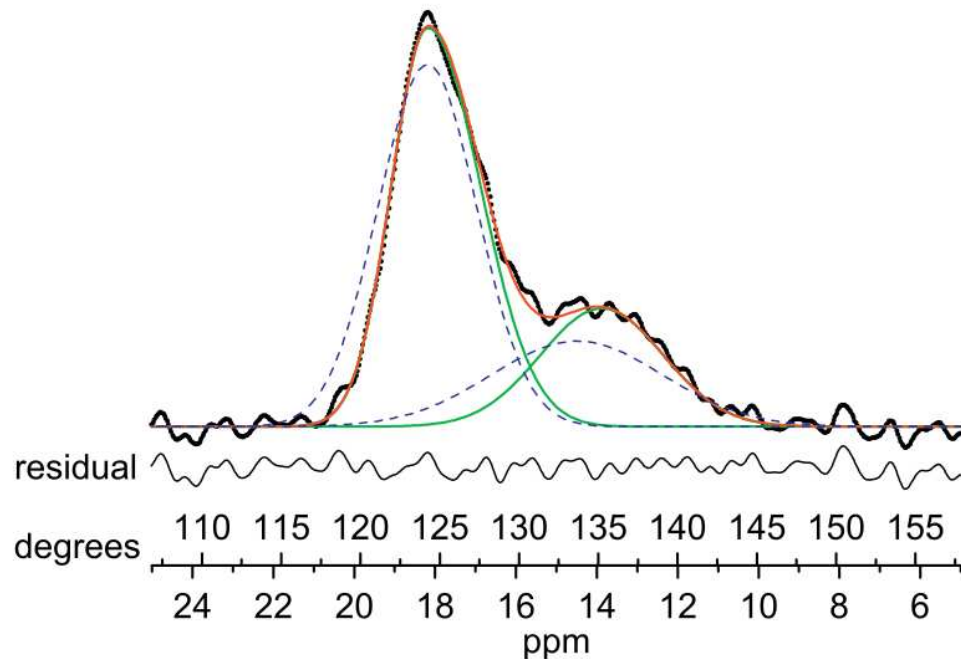
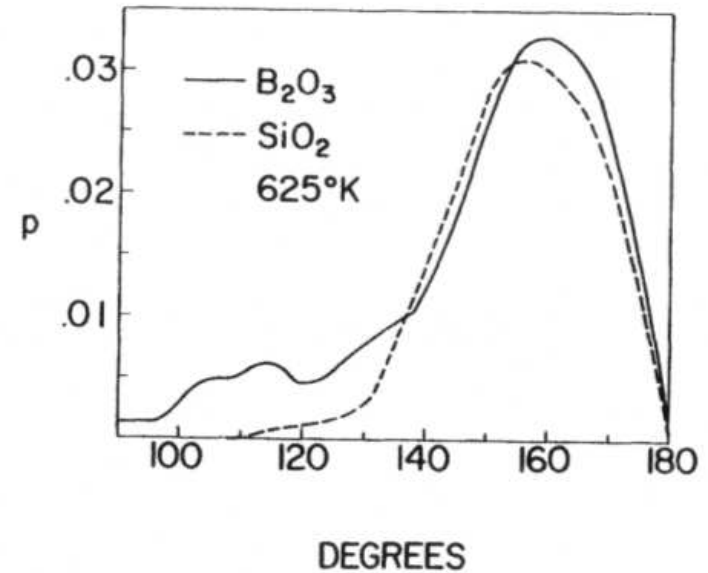


Fig. 6. Comparison of ^{11}B MQDOR shift and bond angle distributions for $v\text{-B}_2\text{O}_3$ with the simulation of Umari and Pasquarello [6]. The distributions of mean B–O–B

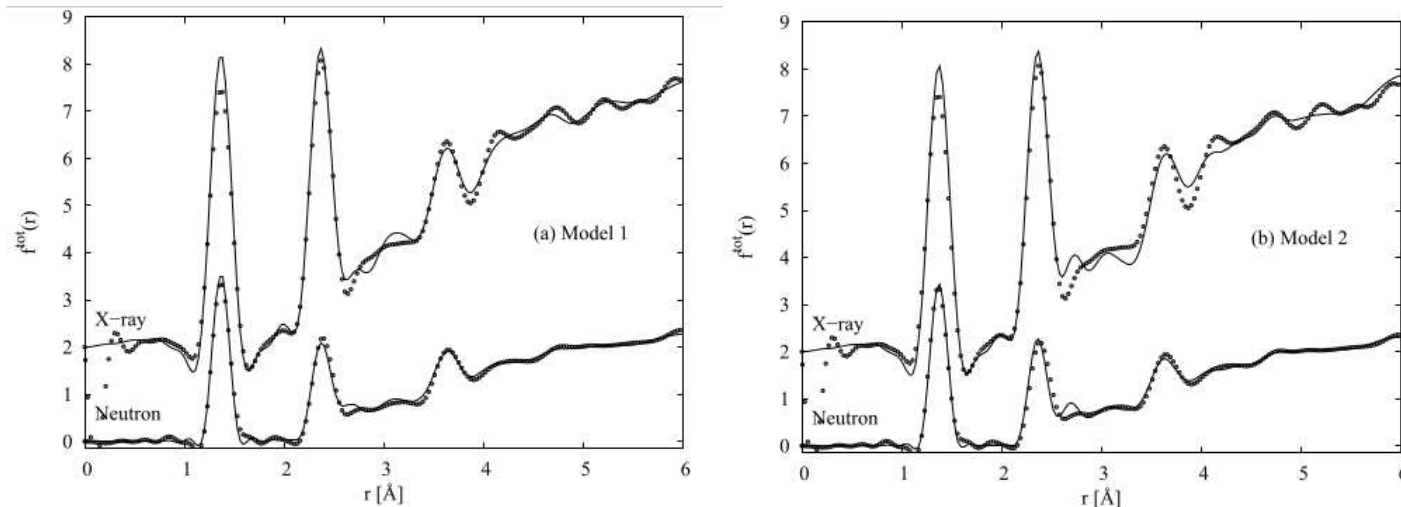


Distribuzione di angoli di legame (a sx: linee continue=fit dei dati NMR; tratteggiate=simulazione). Il rapporto tra $\sim 120^\circ$ e $\sim 135^\circ$ è compatibile con rapporto 1:1 tra boroxol e triangoli ottenuto da una simulazione *ab initio*. Notare la differenza con la figura 5.9 di Varshneya [11] (a dx), in cui simulazioni MD indicherebbero scarsa quota di boroxol)

- Analoghe conclusioni su prevalenza di boroxol da simulazioni DFT (Zwanziger [15], Joo

nuova interpretazione dei dati diffrattometrici

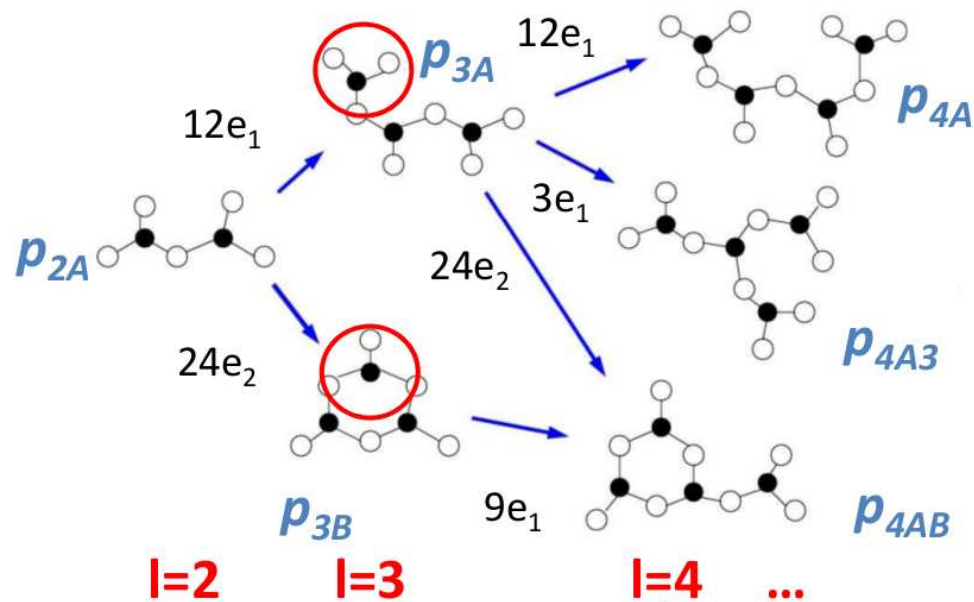
- In Soper [10] si è dimostrato che usando una tecnica simile a RMC, i dati diffrattometrici (XRS e NS) possono essere riprodotti ugualmente da due modelli²:
 1. reticolo disordinato (solo 10% di atomi B in boroxol)
 2. anelli boroxol/triangoli 1:1 (cioè: quota di atomi B in boroxol = 75%, vedi struttura boroxol-triangolo-boroxol)



- ciò significa
 - che XRS e NS non permettono di stabilire univocamente la % di boroxol
 - che le alte % di boroxol indicate o ammesse da Raman, NMR, e *ab initio* [Ferlat 2008] sono plausibili

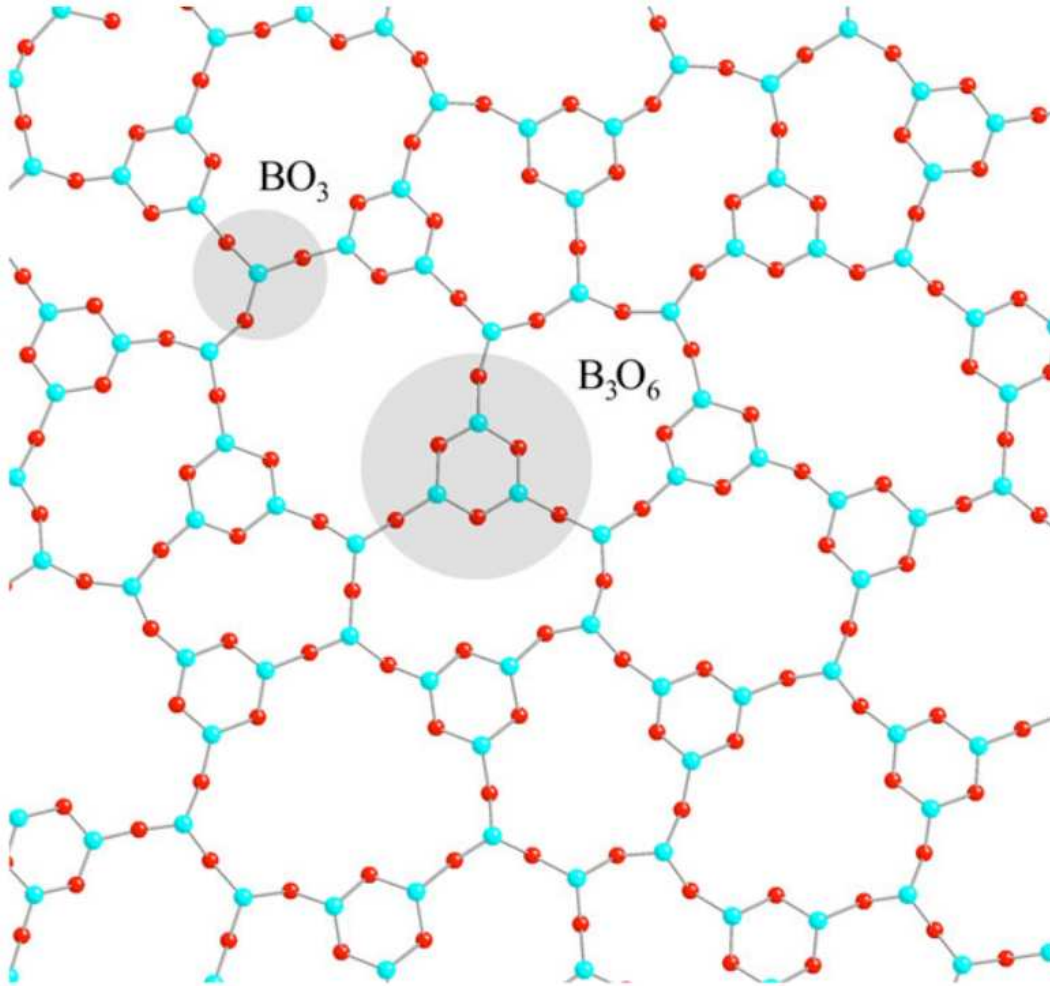
bond model: agglomerazione di cluster

- Si può calcolare la probabilità di occorrenza di boroxol in cluster di l triangoli utilizzando come parametro l'energia di formazione del boroxol $E_2 - E_1$
- Dalla meccanica statistica si calcola il C_p ($e_1 = \exp(-\frac{E_1}{kT})$, $e_2 = \dots$; i coefficienti sono le molteplicità)



- Per $l \rightarrow \infty$ il C_p converge al valore sperimentale, per $E_2 - E_1$ dell'ordine dei valori calcolati/misurati (5-6 kcal/mol)
- il valore limite della frazione di boroxol è 0.83

conclusione: % boroxol ~ 75%

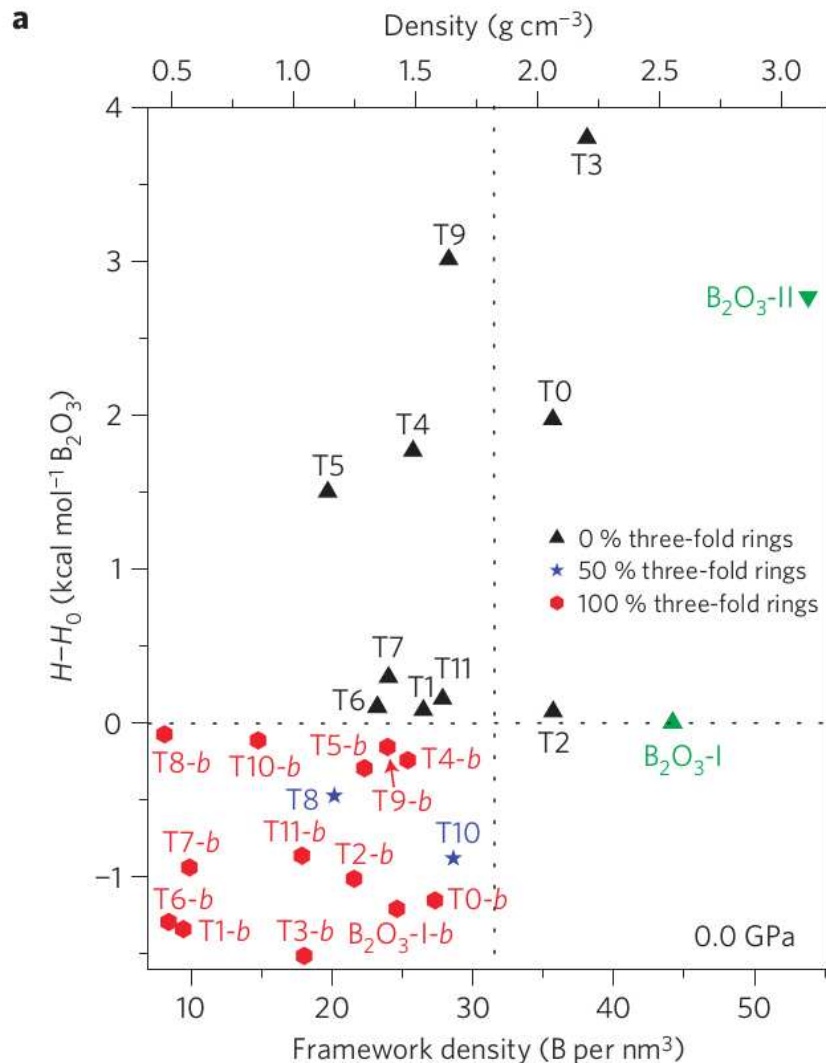


- Conclusione: 70% – 80% **del B è contenuto in anelli boroxol** (Wright [14])

polimorfi “nascosti”?

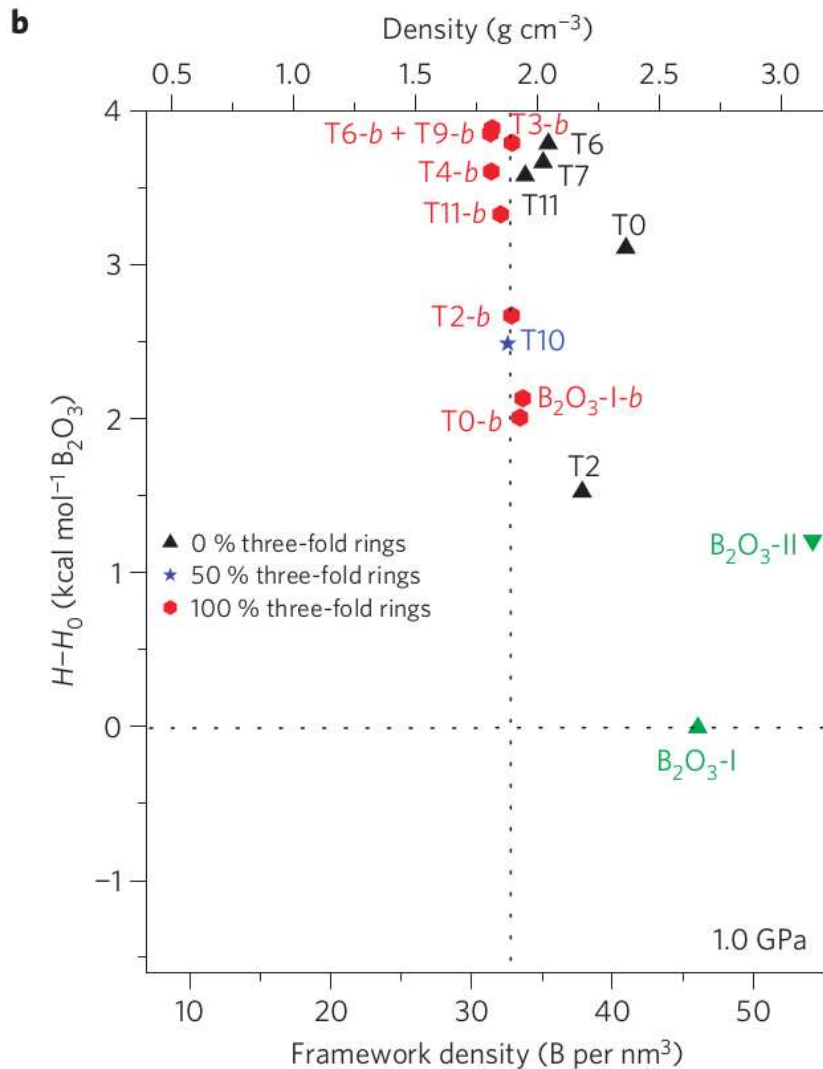
Un ulteriore argomento, indiretto, a favore della prevalenza degli anelli boroxol nel vetro è la recente scoperta (teorica) (Ferlat et al. [1]) di una serie di polimorfi del B_2O_3 (T^* -b nella figura) in cui l'unità base è l'anello:

La figura riporta l'entalpia di formazione di varie strutture cristalline. A pressione ambiente, c'è competizione tra i vari polimorfi T^* -b e il cristallo non si forma (linea tratteggiata verticale = densità del vetro).



polimorfi “nascosti”?

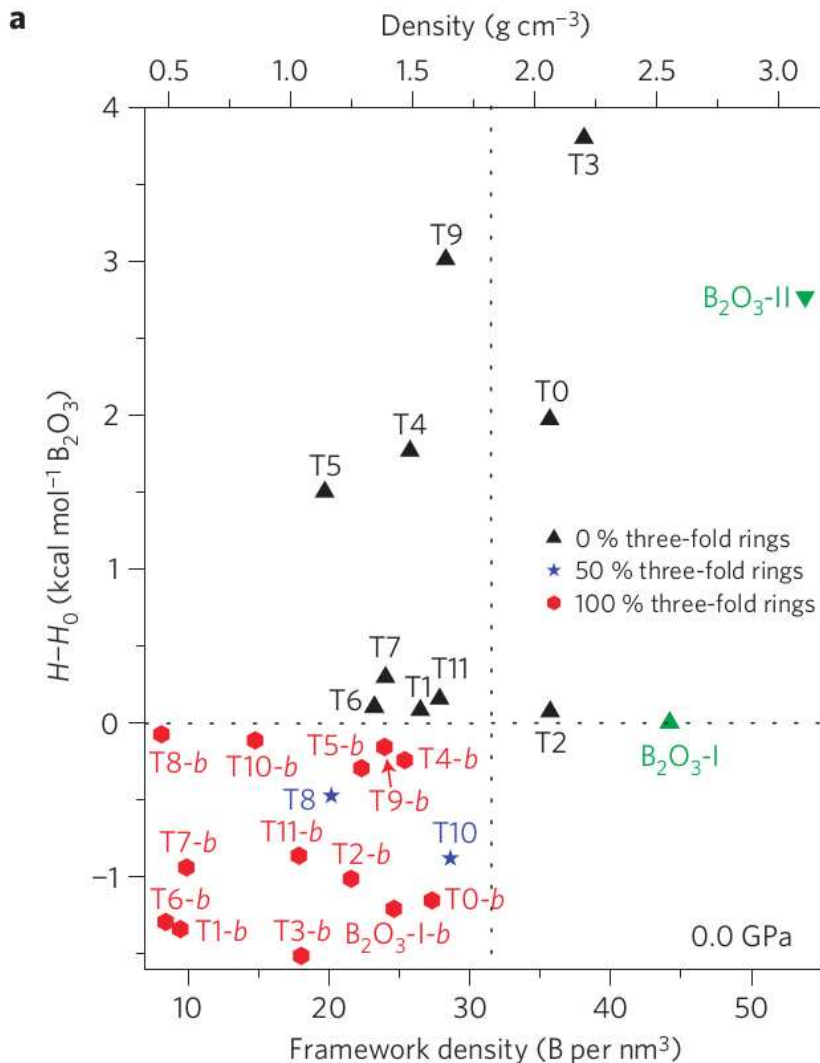
Un ulteriore argomento, indiretto, a favore della prevalenza degli anelli boroxol nel vetro è la recente scoperta (teorica) (Ferlat et al. [1]) di una serie di polimorfi del B_2O_3 (T^* -b nella figura) in cui l'unità base è l'anello:



La figura riporta l'entalpia di formazione di varie strutture cristalline. A pressione ambiente, c'è competizione tra i vari polimorfi T^* -b e il cristallo non si forma (linea tratteggiata verticale = densità del vetro). Con pressione $0.4 \div 1.0\ GPa$ si favorisce struttura ad alta densità: $B_2O_3 - I$ (in effetti, è quello che si verifica sperimentalmente).

polimorfi “nascosti”?

Un ulteriore argomento, indiretto, a favore della prevalenza degli anelli boroxol nel vetro è la recente scoperta (teorica) (Ferlat et al. [1]) di una serie di polimorfi del B_2O_3 (T*-b nella figura) in cui l'unità base è l'anello:



La figura riporta l'entalpia di formazione di varie strutture cristalline. A pressione ambiente, c'è competizione tra i vari polimorfi T*-b e il cristallo non si forma (linea tratteggiata verticale = densità del vetro). Con pressione 0.4 ÷ 1.0 GPa si favorisce struttura ad alta densità: B₂O₃ - I (in effetti, è quello che si verifica sperimentalmente).

Il boroxol sarebbe l'unità base sia dei cristalli (nascosti) che del vetro.

Riassunto: vetro di B_2O_3

- L'unità del vetro di B_2O_3 è il triangolo equilatero $BO_{\frac{3}{2}}$
 - il triangolo è presente anche nell'unica forma cristallina, ottenibile solo ad alta pressione
 - alta frazione di anelli a tre triangoli (boroxol), assenti nel cristallo
- evidenze sperimentali:
 - nella $g(r)$ si evidenziano bene due picchi:
 - 0.137 nm, lunghezza di legame B – O
 - 0.24 nm, distanza O – O (angolo triangolare, rigido), e forse anche B – B (angolo tra triangoli, rigido in boroxol)
 - Raman: riga dello stretching simmetrico del boroxol molto intensa
 - NMR: angoli di legame in accordo con rapporto boroxol:triangoli = 1:1
- studi computazionali:
 - simulazione di dati diffrattometrici è possibile con vari modelli
 - simulazione con bond-model termostatico dà alta (0.83) frazione di boroxol
- conclusione: generale accordo su struttura basata su boroxol connessi tramite triangoli isolati
- la mancanza di polimorfi cristallini contenenti boroxol è forse dovuta a competizione tra numerose forme a energia simile

[Classi di vetri](#)

[Vetro di silice](#)

[Vetro di \$B_2O_3\$](#)

Bibliografia

[❖ Testi utilizzati](#)

[Quesiti](#)

Bibliografia



Testi utilizzati

Questa lezione segue il testo di “Fundamentals of Inorganic Glasses” ([11]), capitolo 5 “Glass Composition and Structures”, con integrazioni dalla letteratura recente

- [1] G. Ferlat, A. P. Seitsonen, M. Lazzeri, and F. Mauri. *Nature Materials*, 11:925–929, Nov 2012.
- [2] GV Gibbs, JW Downs, and MB Boisen. the elusive SiO bond. In *Silica: Physical Behavior, Geochemistry And Materials Applications*, volume 29 of *Reviews in Mineralogy*, pages 331–368. 1994.
- [3] G. N. Greaves and S. Sen. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Advances in Physics*, 56:1–166, January 2007. doi: 10.1080/00018730601147426.
- [4] C. Joo, U. Werner-Zwanziger, and J.W. Zwanziger. The ring structure of boron trioxide glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261(1-3):282 – 286, 2000. ISSN 0022-3093. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00609-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00609-2). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309399006092>.
- [5] JD Kubicki and AC Lasaga. Molecular-Dynamics simulations of SIO2 melt and glass - ionic and covalent models. *American Mineralogist*, 73(9-10):941–955, 1988.
- [6] Wim J Malfait, Werner E Halter, and Rene Verel. 29 si nmr spectroscopy of silica glass: T 1 relaxation and constraints on the si–o–si bond angle distribution. *Chemical Geology*, 256(3):269–277, 2008.
- [7] B. Mysen and P. Richet. *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure (Developments in Geochemistry)*. Elsevier Science, 2005. ISBN 0444520112.
- [8] J.F. Shackelford and R.H. Doremus. *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*. Springer, 2008. ISBN 9780387733623.
- [9] J. E. Shelby. *Introduction to Glass Science and Technology, 2nd edition*. The Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 0-85404-639-9.
- [10] A. K. Soper. *J. Phys. Condens. Matter*, 23, 2011. doi: 10.1088/0953-8984/23/36/365402.
- [11] A. K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, 1994. ISBN 0-12-714970-8.
- [12] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, and I. Ebbsjö. Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlations. *Phys. Rev. B*, 41: 12197–12209, Jun 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.41.12197. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.12197>.
- [13] A. C. Wright and M. F. Thorpe. Eighty years of random networks. *physica status solidi (b)*, 250(5):931–936, 2013. ISSN 1521-3951. doi: 10.1002/pssb.201248500. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201248500>.



[Classi di vetri](#)

[Vetro di silice](#)

[Vetro di \$B_2O_3\$](#)

[Bibliografia](#)

[Quesiti](#)



Quesiti

1. *Descrivere la struttura della silice vetrosa*
2. *Differenza tra strutture dei vetri SiO_2 , BO_3 , POO_3 (quest'ultimo è descritto in una prossima lezione)*
3. *Confronto tra struttura di vetri ossidi e non-ossidi*
4. *Si può descrivere la struttura del vetro B_2O_3 sulla base di un'unità strutturale elementare?*
5. *Perché è difficile stabilire la presenza di strutture boroxol nel vetro di boro con metodi diffrattometrici?*