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: 17 maggio 2021

CC BY SA

Classi di vetri
❖classi di vetri
Vetro di silice
Vetro di B_2O_3
Bibliografia
Quesiti

Classi di vetri

cc BY SA

classi di vetri

- Vetri ossidi

CC BY SA

classi di vetri

- Vetri ossidi
  - monocomponente: vetro di silice e vetro di $\mathrm{B_2O_3}$.

CC BY SA

classi di vetri

- Vetri ossidi
  - monocomponente: vetro di silice e vetro di $\mathrm{B_2O_3}$.
  - con modificatori di reticolo.

CC BY SA

classi di vetri

- Vetri ossidi
  - monocomponente: vetro di silice e vetro di $\mathrm{B_2O_3}$.
  - con modificatori di reticolo.
  - con più formatori di reticolo.

CC BY SA

classi di vetri

- Vetri ossidi
  - monocomponente: vetro di silice e vetro di $\mathrm{B_2O_3}$.
  - con modificatori di reticolo.
  - con più formatori di reticolo.
- Vetri non-ossidi:

CC BY SA

classi di vetri

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

CC BY SA

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;

CC BY SA

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.

CC BY SA

Vetro di silice
❖ struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro
❖ forme cristalline della silice
❖ forme cristalline della silice
❖ natura del legame $\mathrm{Si} - \mathrm{O}$
❖ 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
❖ struttura calcolata: mo
❖ s on MD: distanze
❖ struttura calcolata con

Vetro di silice

CC BY SA

struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro

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

CC BY SA

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

CC BY SA

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
- $\rightarrow$ Le interazioni a breve raggio sono le stesse

CC BY SA

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
- $\rightarrow$ 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

CC BY SA

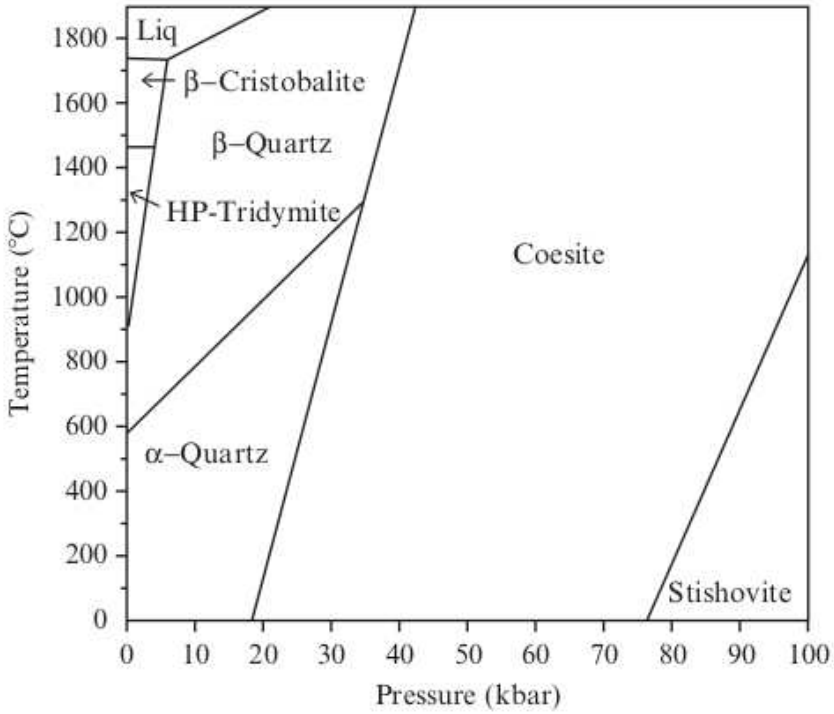
struttura cristallina come guida per un modello strutturale del vetro

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

CC BY SA

forme cristalline della silice

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

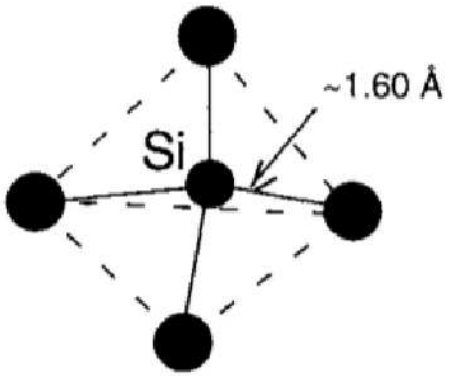


A pressione e temperatura ambiente, la forma stabile è il **quarzo-α**

CC BY SA

forme cristalline della silice

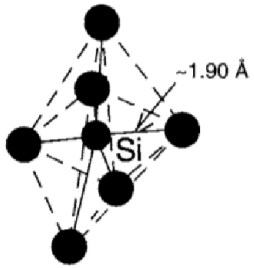
In tutte queste forme, tranne la stishovite, la geometria di coordinazione del silicio è tetraedrica (SiO_4):



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

$$SiO_{4/2}$$

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



CC BY SA

natura del legame $\mathrm{Si}-\mathrm{O}$

Il legame $\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ ha carattere **prevalentemente covalente**

- Ad esempio, si è calcolato (con calcoli *ab initio*) che in $\mathrm{SiO_2}$ fusa la carica presente sui due atomi è

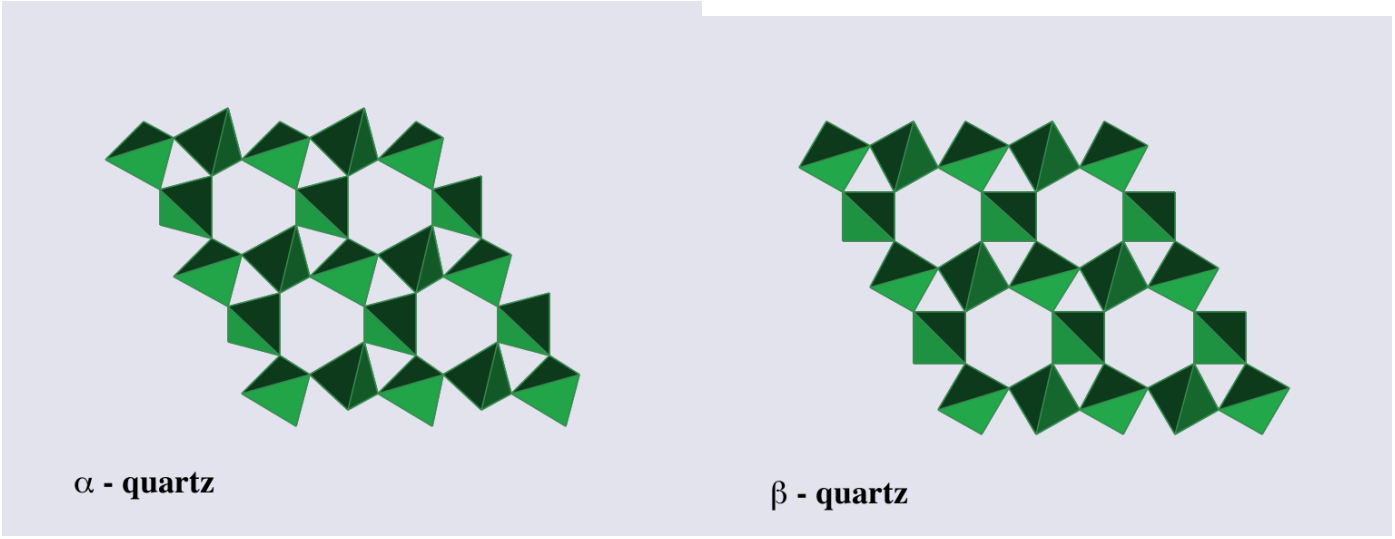
	carica [7]
Si	+2.76 e
O	-1.38 e

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

La natura covalente del legame $\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ è in accordo anche col fatto che gli O hanno coordinazione 2: si *legano* a due atomi di Si.
(In composti con geometria $\mathrm{SiO_{6/3}}$ il legame è più ionico).

CC BY SA

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



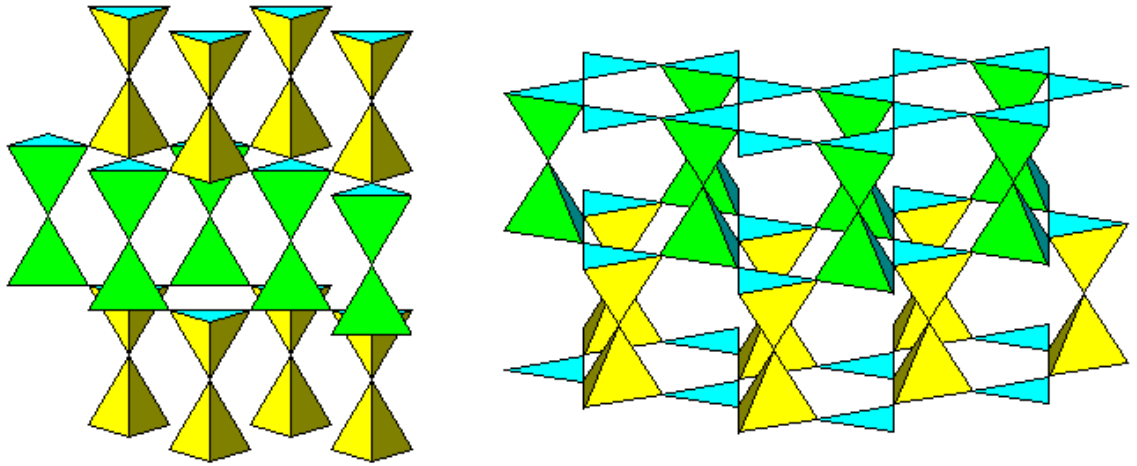
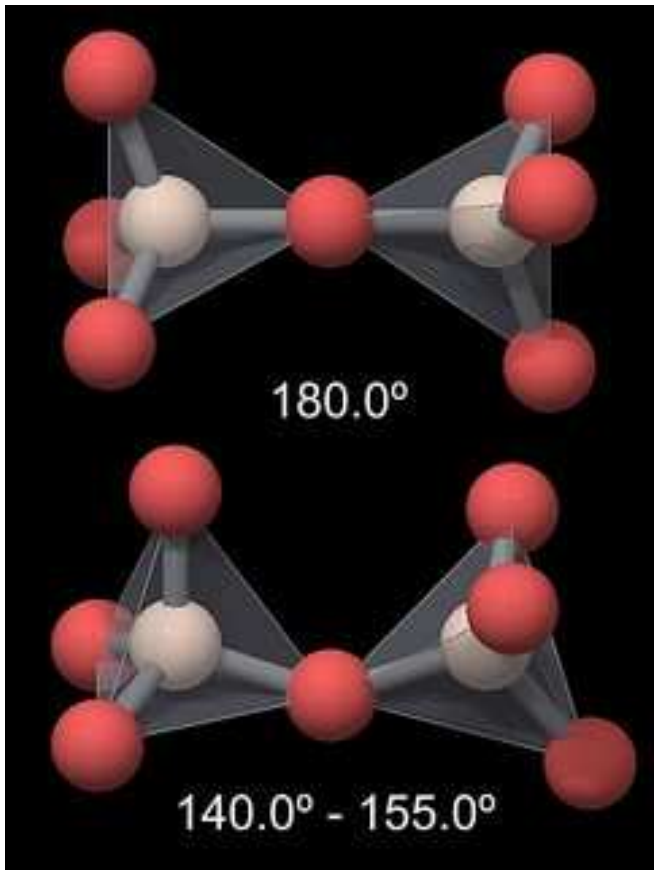


Figura 1: tridimite, in due diverse rappresentazioni

CC BY SA

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]

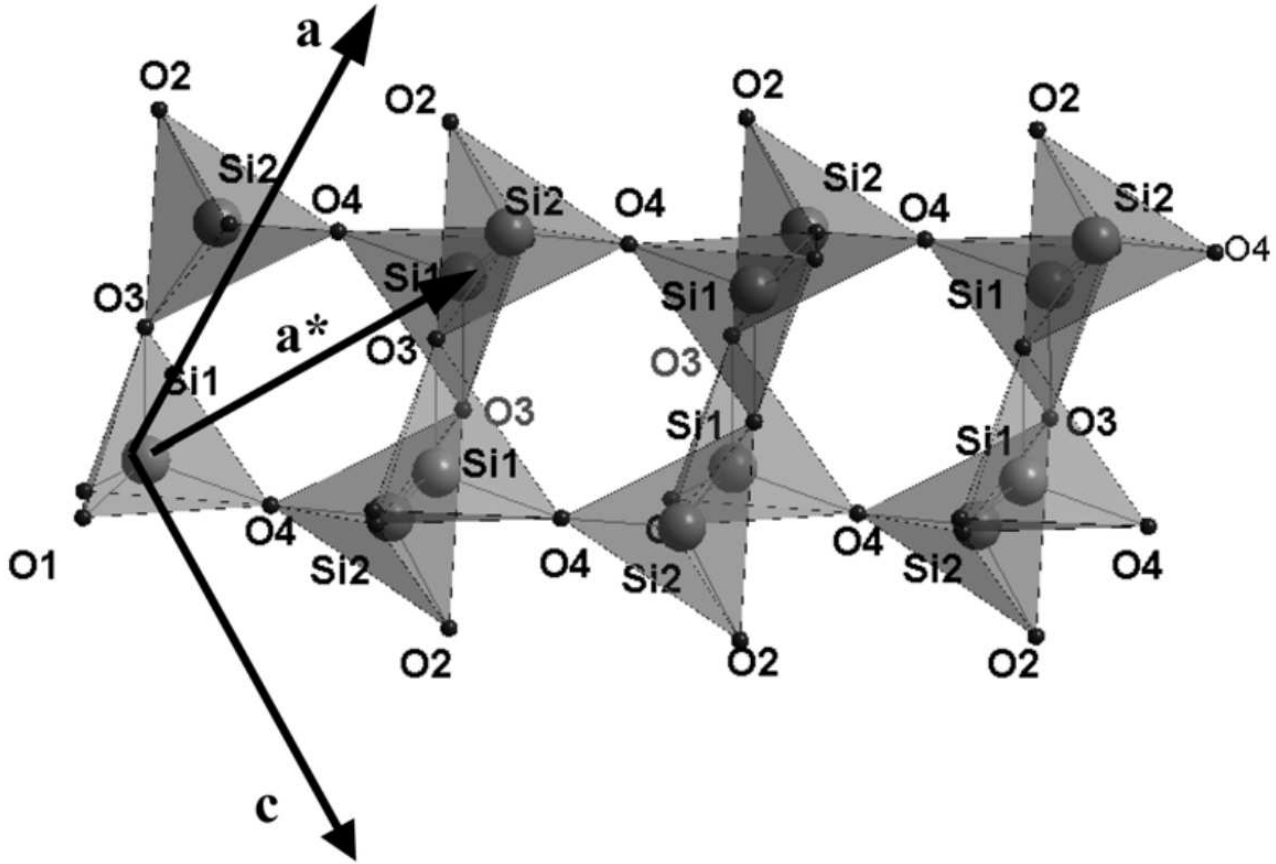
CC BY SA

Nella coesite ci sono diversi angoli $\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}$; 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)
Si_1 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 (°):		110.41 (1)
$<O_1–Si_1–O_3$	112.36	109.28 (2)
$<O_1–Si_1–O_4$	111.32	1.612 (1)
$<O_1–Si_1–O_5$	115.52	109.81 (1)
$<O_3–Si_1–O_4$	105.49	110.38 (2)
$<O_3–Si_1–O_5$	106.18	108.03 (2)
$<O_4–Si_1–O_5$	105.22	108.90 (2)
$V_{tet.}$(Å^3)	2.21	2.16 (2)
Si_2 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)

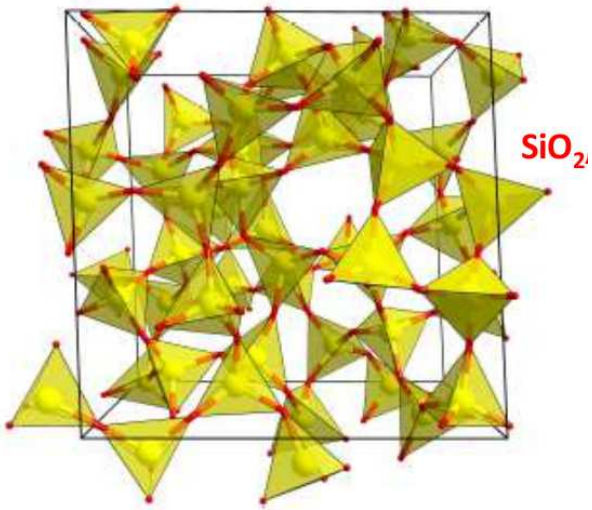
[a]Geisinger et al. (1987)

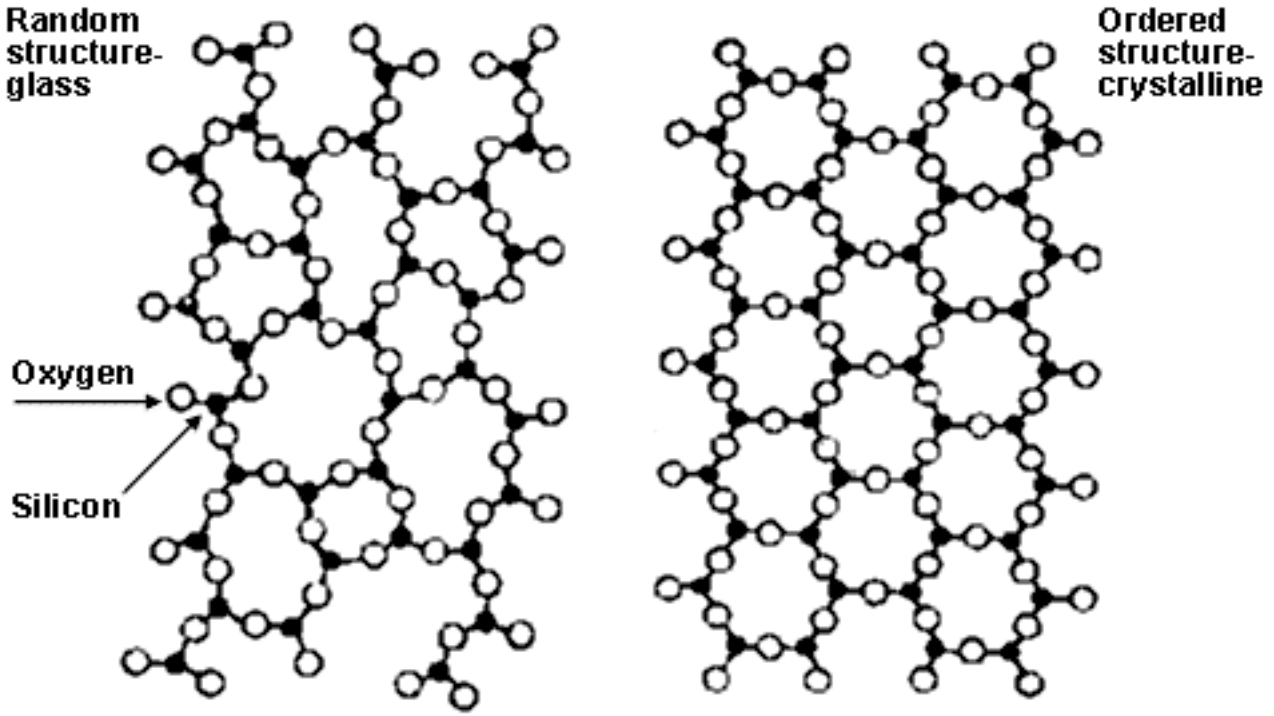


CC BY SA

tetraedri in strutture ordinate e disordinate

- Le considerazioni precedenti ($\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ e $\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ fissi, $\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}$ variabile) mostrano che nella silice cristallina è presente un'***unità base*, rigida, costituita dal tetraedro** $\mathrm{SiO}_{4/2}$; 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 $\mathrm{SiO}_{4/2}$, ma i tetraedri sono legati tra loro in modo disordinato:



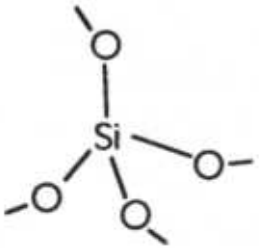


(Note: the fourth oxygen for each tetrahedra is not shown)

CC BY SA

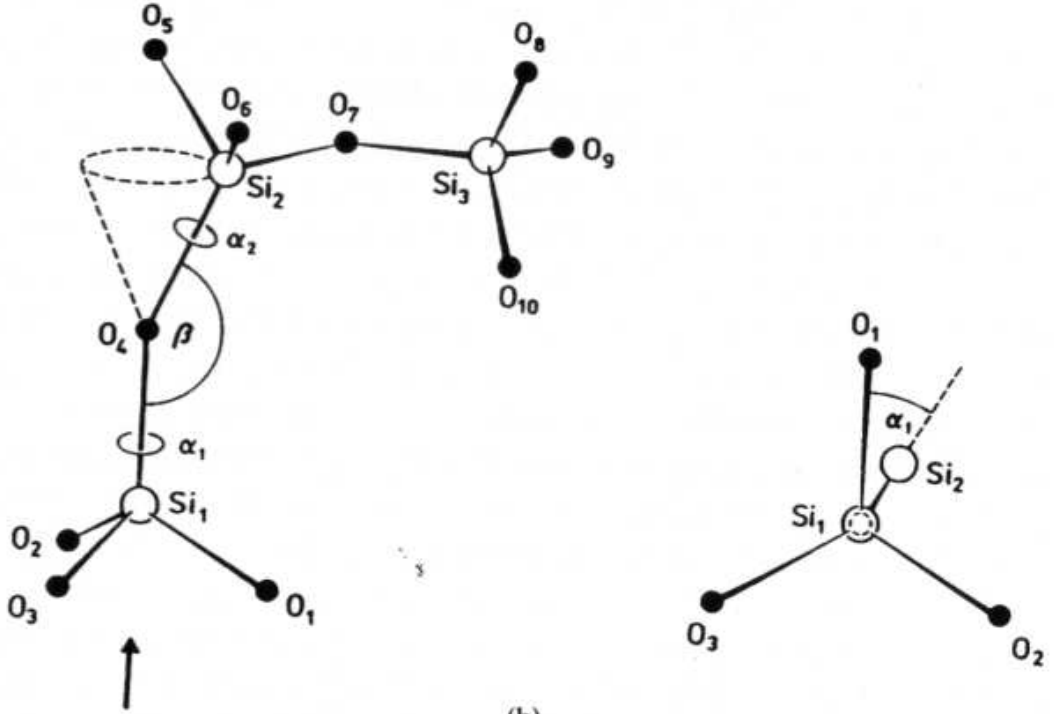
struttura nel vetro di silice: diversi range

- breve raggio (*range I,* < 2.5Å ; geometria interna del tetraedro):



(a)

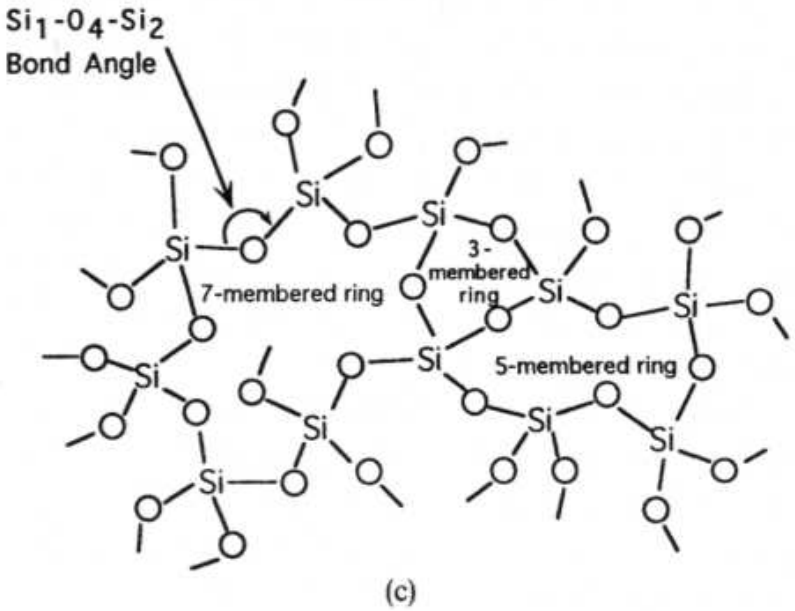
- breve-medio (*range II,* $2.5 \div 5.$Å ; posizione relativa di tetraedri adiacenti):



(b)

struttura nel vetro di silice: diversi range

- medio raggio (*range III*, $3 \div 10$Å) e oltre:



CC BY SA

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 $\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}$ (cfr. la visione lungo l’asse del legame $\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ centrale)

Il disordine è dovuto principalmente alla variazione di β, α_1, α_2; solo in parte, alla variazione delle lunghezze di legame $\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ e dell’angolo tetraedrico $\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}$

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

CC BY SA

lunghezze di legame e angolo tetraedrico (range I)

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

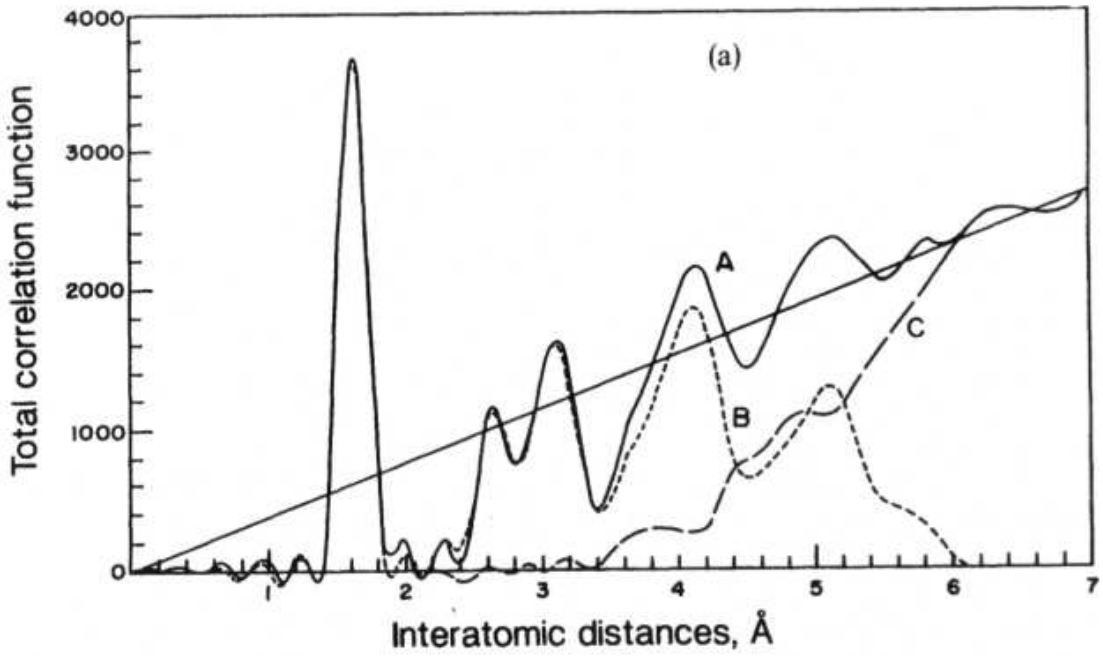


Table 5-1. Ionic Pair Distances in Vitreous Silica

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

CC BY SA

angoli di legame e torsionali (range II)

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

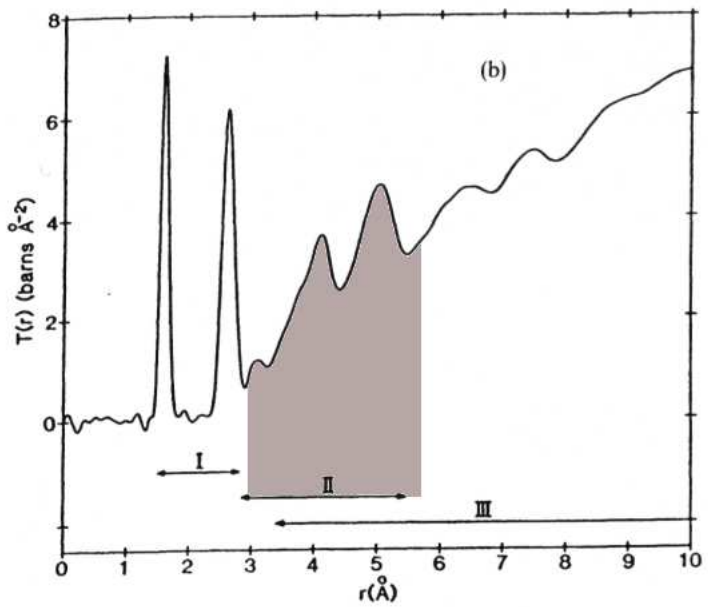


Table 5-1. Ionic Pair Distances in Vitreous Silica

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

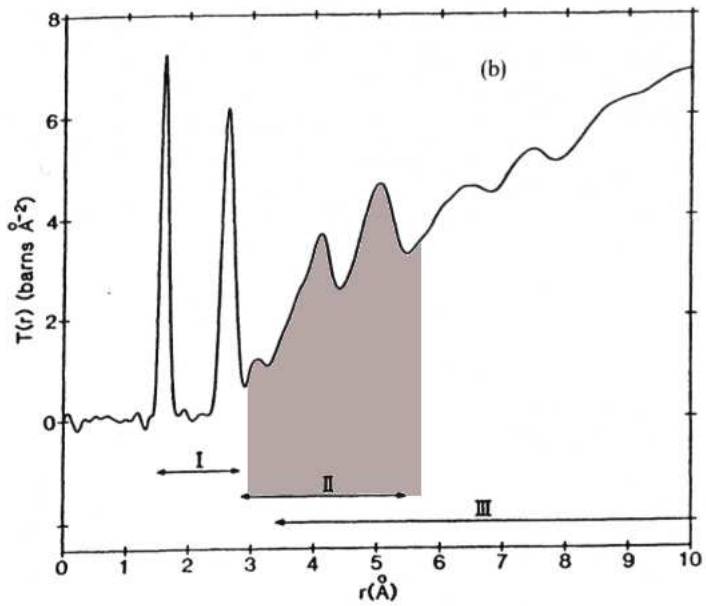
Struttura a breve-medio raggio (range II):

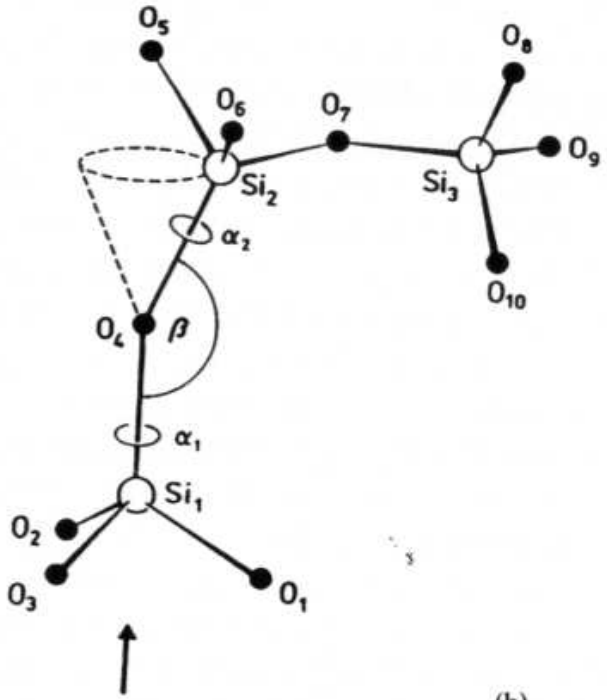
- *[atomi distanti 2 legami]* la distanza $Si_1 - Si_2$ intorno a 3Å (che misura l'apertura dell'angolo di legame β) ha distribuzione più larga di $O_1 - O_2$ (lato del tetraedro)
- *[3 legami]* intorno a 4Å si trova il picco $Si_1 - O_6$ (legato ad α_2) e $Si_2 - O_1$ (legato ad α_1)
- *[4 legami]*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

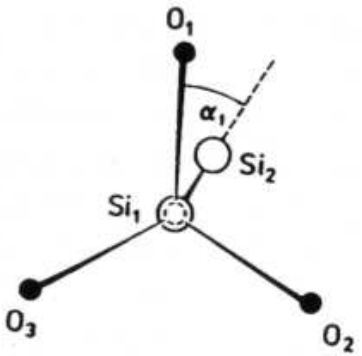
CC BY SA

angoli di legame e torsionali (range II)

Con scattering di neutroni si risolve meglio il secondo picco $\mathrm{O_1 - O_2}$:







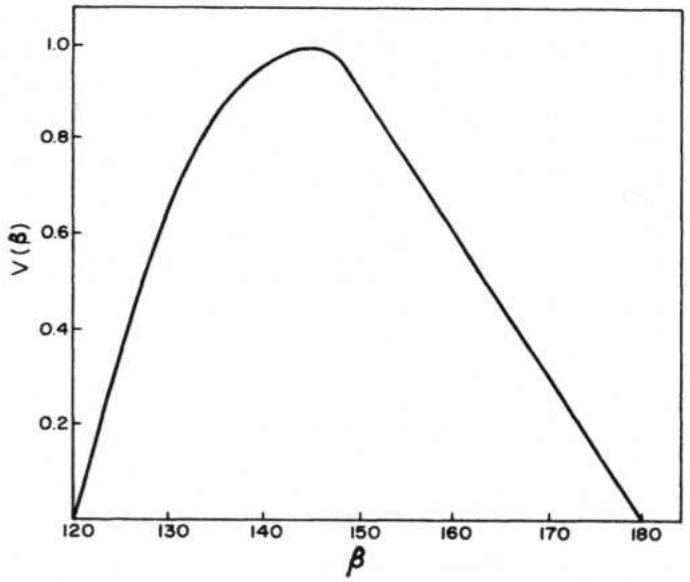
Struttura a breve-medio raggio (range II):

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

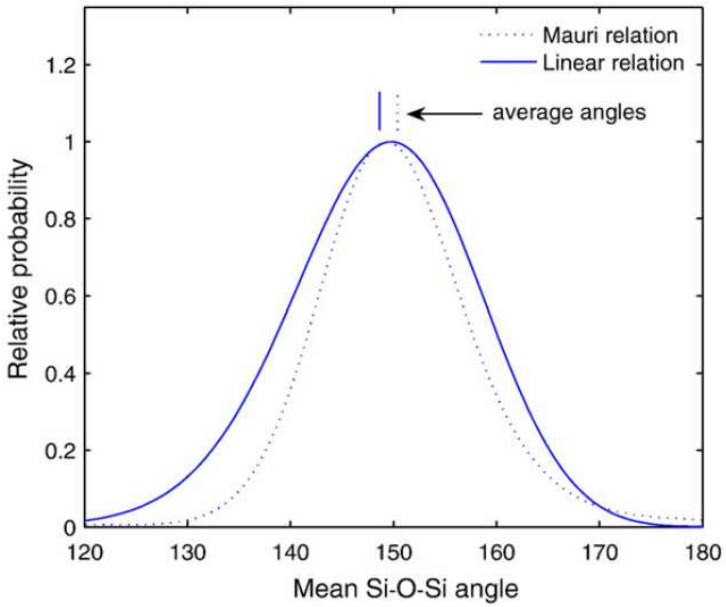
CC BY SA

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 $\sim 90^\circ$)

CC BY SA

struttura a medio raggio e distribuzione degli anelli

- È difficile ricavare informazione precisa sul peso relativo degli anelli a $3, 4, 5, \ldots$ tetraedri da dati diffrattometrici
  - nelle strutture cristalline non ci sono anelli < 5 [3]
- Spettro Raman del vetro o di $\mathrm{SiO_2}$ 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

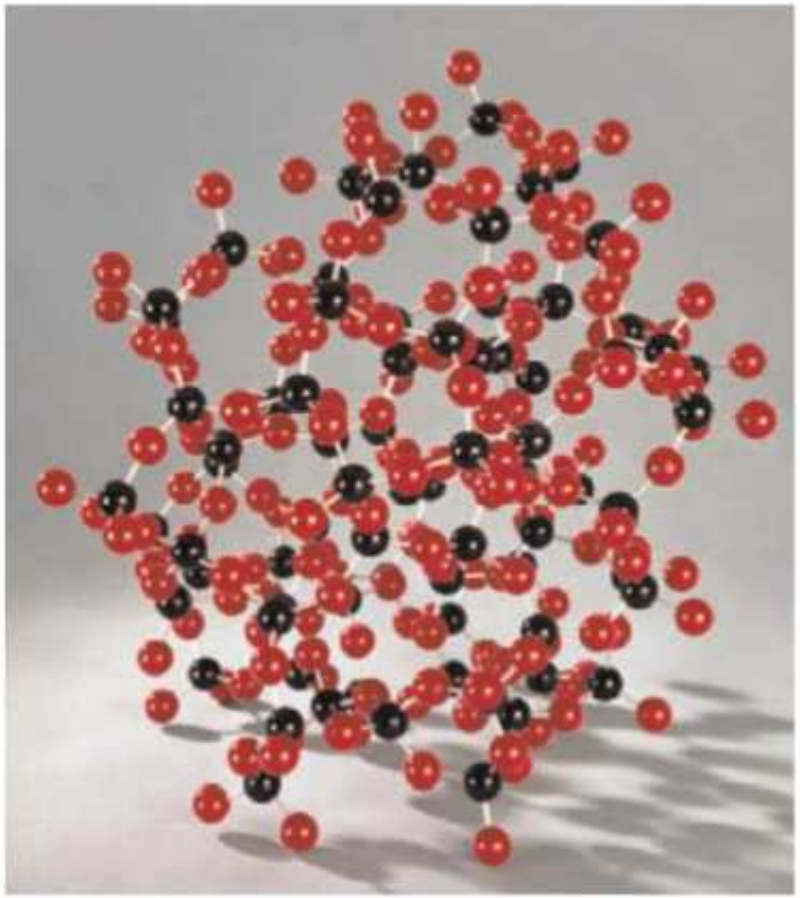
fig/Greaves-SiO2_raman_rings.eps

[3]

CC BY SA

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])



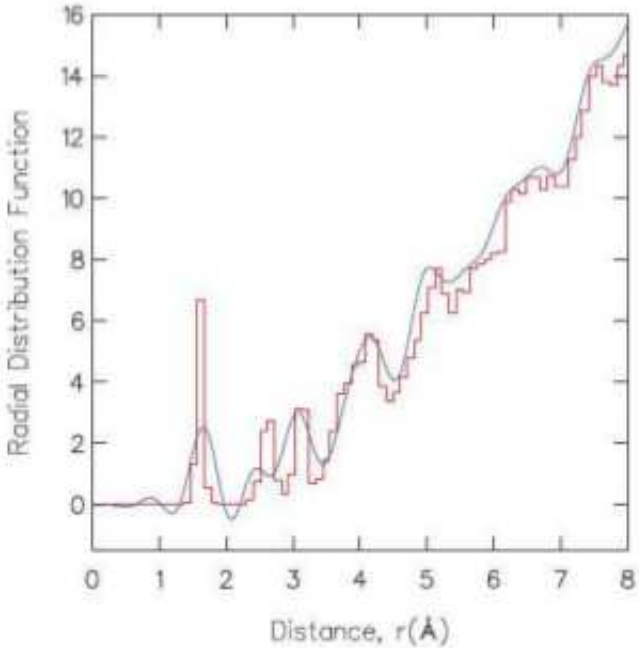
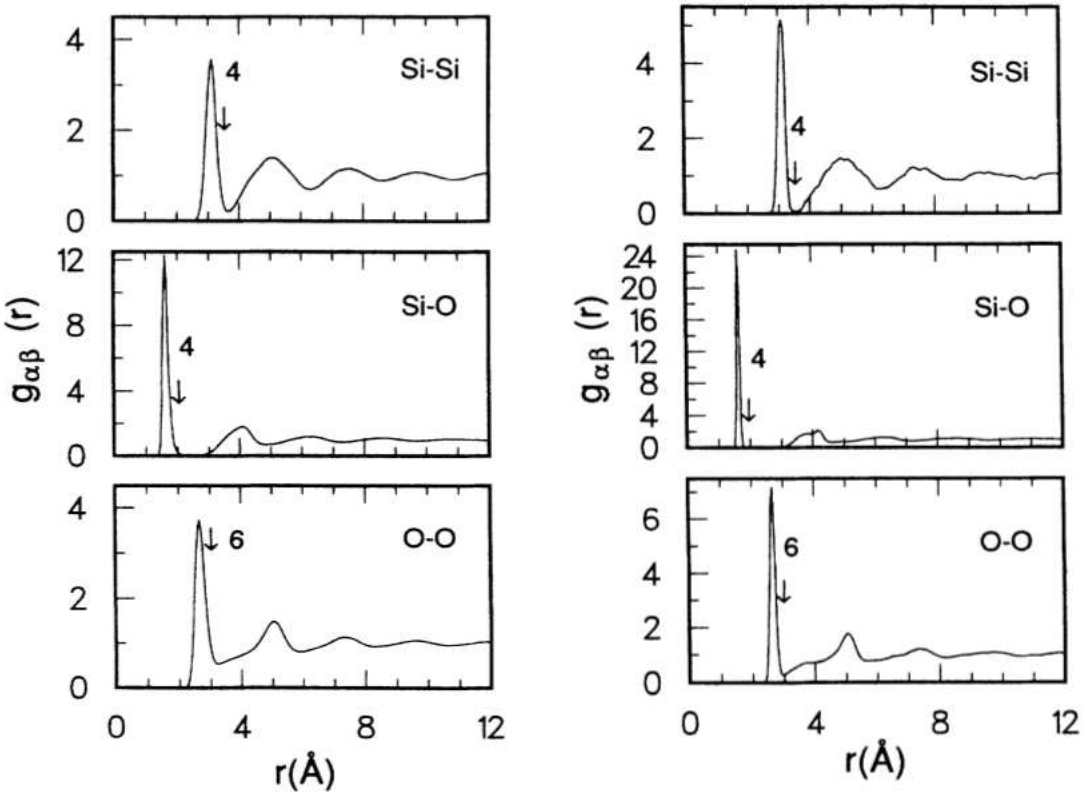


Figure 4 (online colour at: www.pss-b.com) A comparison of the relaxed [9] Bell and Dean [4] model (1980) for vitreous silica (red histogram) with X-ray data (blue curve). The histogram does not include thermal broadening, nor the experimental broadening in real space, whilst the X-ray data of Mozzi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

CC BY SA

struttura calcolata con MD: distanze

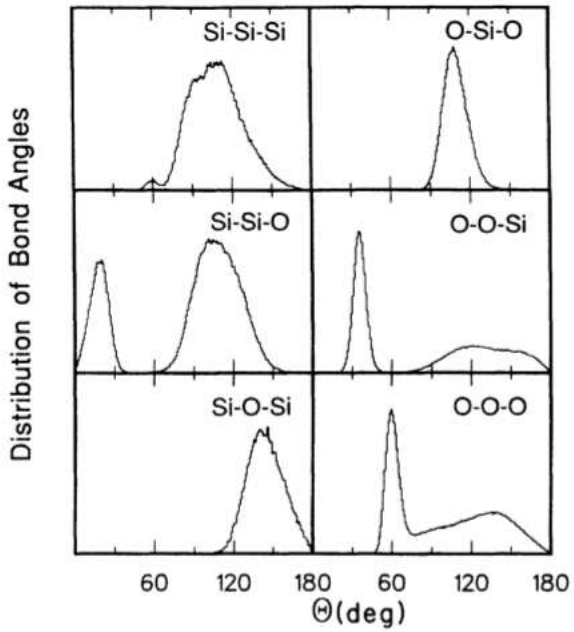
- Con simulazione MD è possibile risolvere molti dettagli della struttura. SiO_2 è stata simulata[12] sia nel fuso (sx, $2500K$) che nel vetro (dx, $310K$)
- Le frecce indicano i numeri di coordinazione. N.B. $n.c.\,(OO) = 6$ (due tetraedri uniti per un vertice)



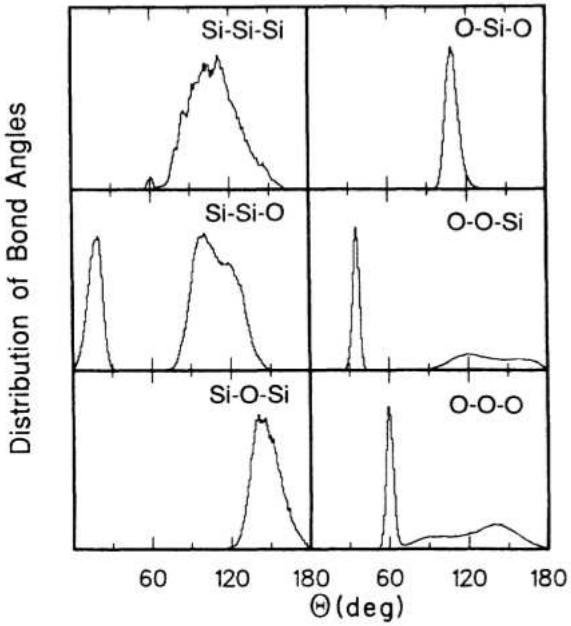
CC BY SA

struttura calcolata con MD: angoli di legame

Confronto della distribuzione degli angoli:



fuso $(2500K)$



vetro $(310K)$
L'angolo $\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}$ nel vetro è $142^\circ \pm 34^\circ$
L'angolo $\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ è $109.6^\circ \pm 10^\circ$ (tetraedro)

CC BY SA

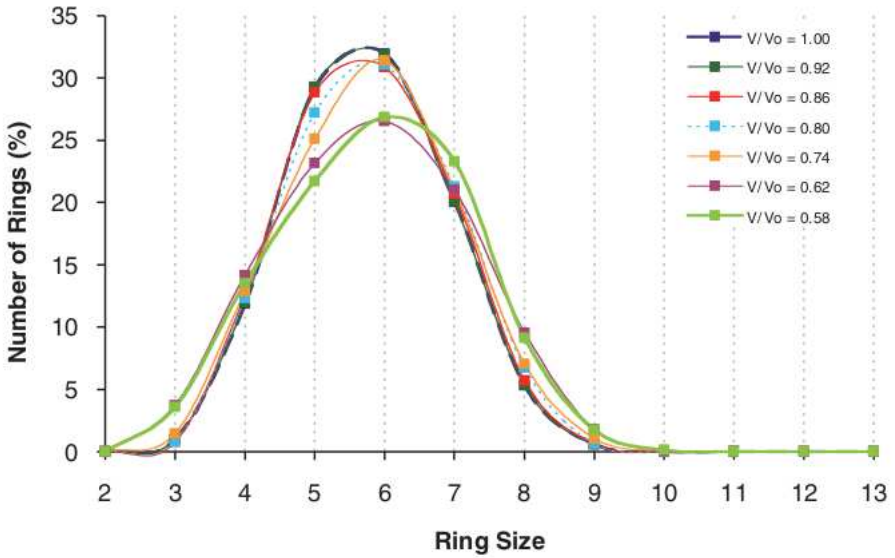
struttura calcolata con MD: anelli

- 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
	5.6	IHP*	this study
3	5.0	MD	Soules (1979)
	0.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	5.6	ILP	this study
	7.4	Covalent	this study
	12.0	IHP*	this study
4	11.0	MD	Soules (1979)
	19.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	20.4	ILP	this study
	28.7	Covalent	this study
	50.0	IHP*	this study
5	24.0	MD	Soules (1979)
	28.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	20.4	ILP	this study
	16.7	Covalent	this study
	23.1	IHP*	this study
6	61.0	MD	Soules (1979)
	53.0	CRN	Bell and Dean (1971)
	57.9	ILP	this study
	40.7	Covalent	this study
	8.3	IHP*	this study
7	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.
* $\rho = 3.617$ g/cm³.



CC BY SA

Riassunto: vetro di silice

- Il vetro di silice è un reticolo costituito da unità, tetraedri $\mathrm{SiO}_{\frac{4}{2}}$, 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 $\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ e angolo tetraedrico $\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}$, 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 $B_2O_3 - I$
❖ 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

CC BY SA

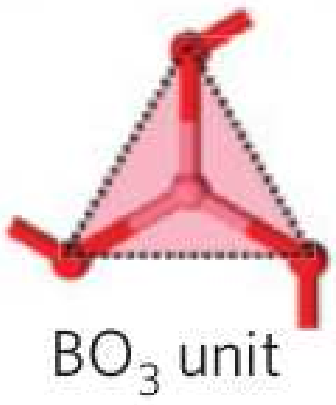
ossido di boro $\mathrm{B_2O_3}$

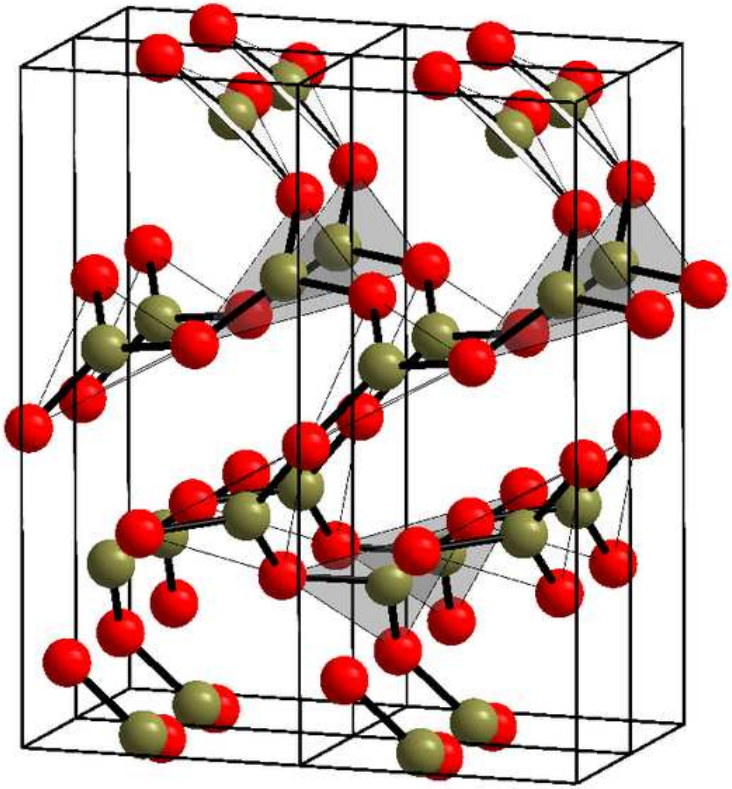
- L'ossido di boro(III), $\mathrm{B_2O_3}$, si comporta in modo molto diverso da $\mathrm{SiO_2}$:
  - in condizioni standard forma molto facilmente un vetro, ma non un cristallo, nemmeno a velocità di raffreddamento basissime (*anomalia di cristallizzazione*); non è diffuso in natura come minerale
  - non ci sono polimorfi formati da una stessa unità base (come il tetraedro $\mathrm{SiO_{4/2}}$) 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. $\rho = 2.55\ \mathrm{g/cm^3}$ contro 1.84 del vetro)

CC BY SA

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)

CC BY SA

struttura di $B_2O_3 - I$

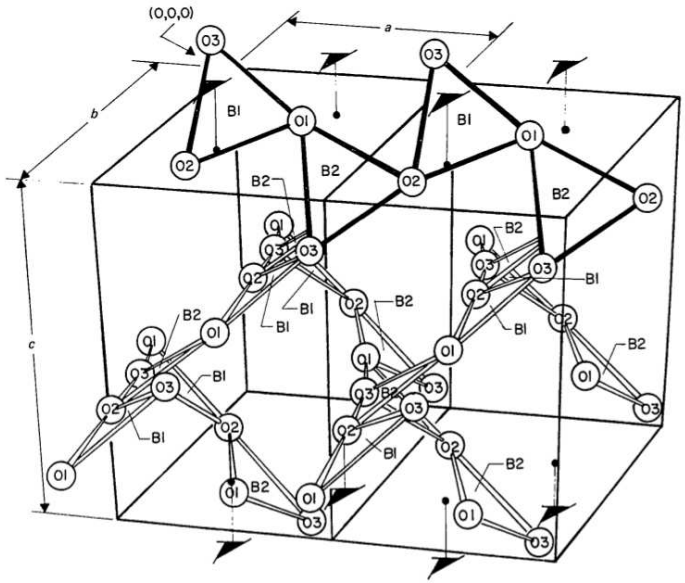


Fig. 4. Two unit-cells of the B_2O_3 I structure.

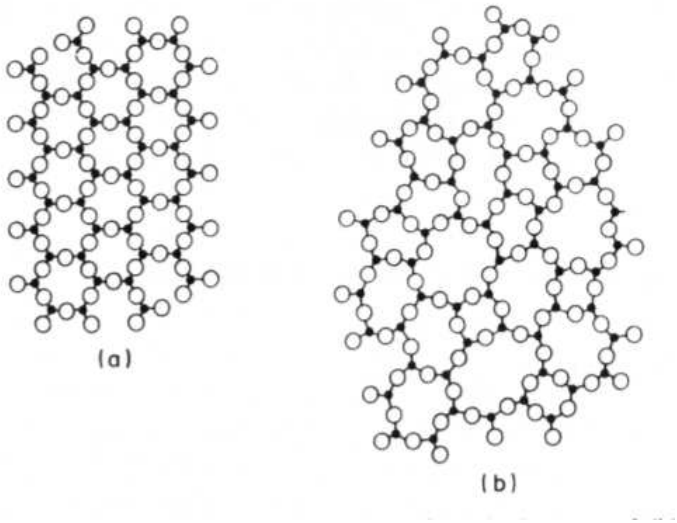
$B - O$	1.372 Å
$O - O$	2.372 Å
$B - O - B$	$128° \div 133°$
$O - B - O$	$114° \div 126°$

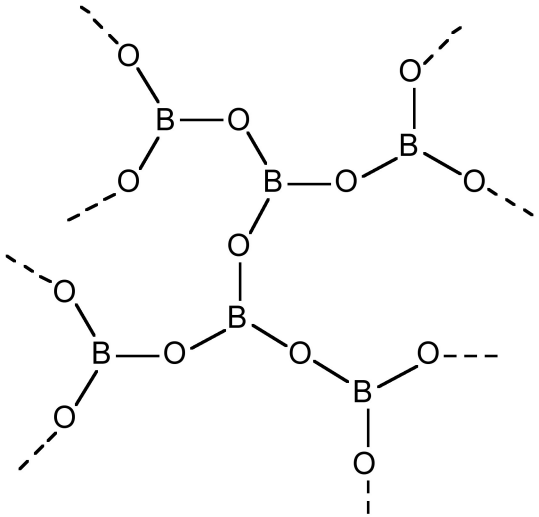
- Le distanze tra i primi vicini sono uguali a quelle di altri composti (es. borati)
- I triangoli $BO_{3/2}$ sono leggermente distorti. N.B.: formano un **reticolo tridimensionale**.

CC BY SA

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.





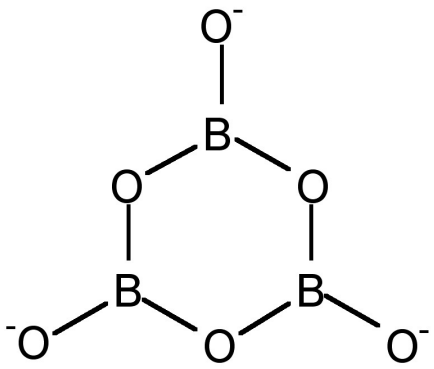
Invece,
pur essendo vero che le possibilità di ramificazione del triangolo $BO_{3/2}$ sono inferiori a quelle di $SiO_{4/2}$, esso può *comunque* formare un reticolo tridimensionale disordinato!
Naturalmente le
forze che tengono unito un tale reticolo sono più deboli che nel vetro di SiO_2 e questo si riflette nel fatto che **nel vetro di** B_2O_3 **la** $T_g = 260°C$ (cfr. vetro di silice $T_g = 1100°C$)

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

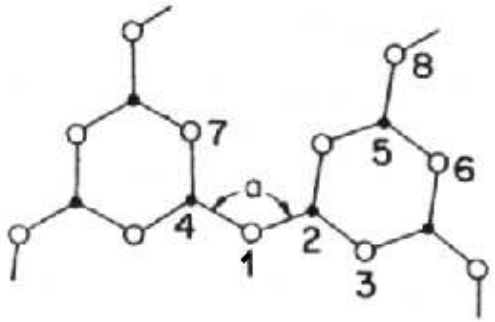
CC BY SA

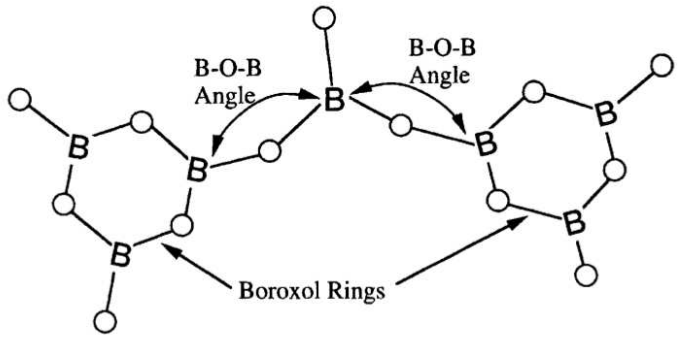
l'anello boroxol

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 $\mathrm{BO}_{3/2}$:





La flessibilità della struttura nel vetro è data dalla variazione degli angoli $\mathrm{B-O-B}$

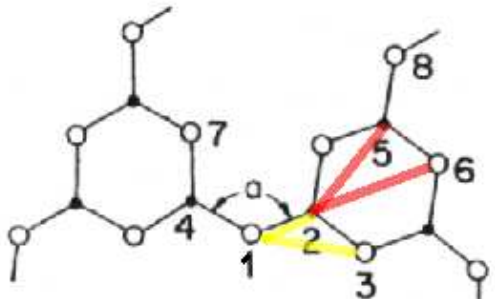
cc BY SA

scarsa evidenza sperimentale della struttura del vetro

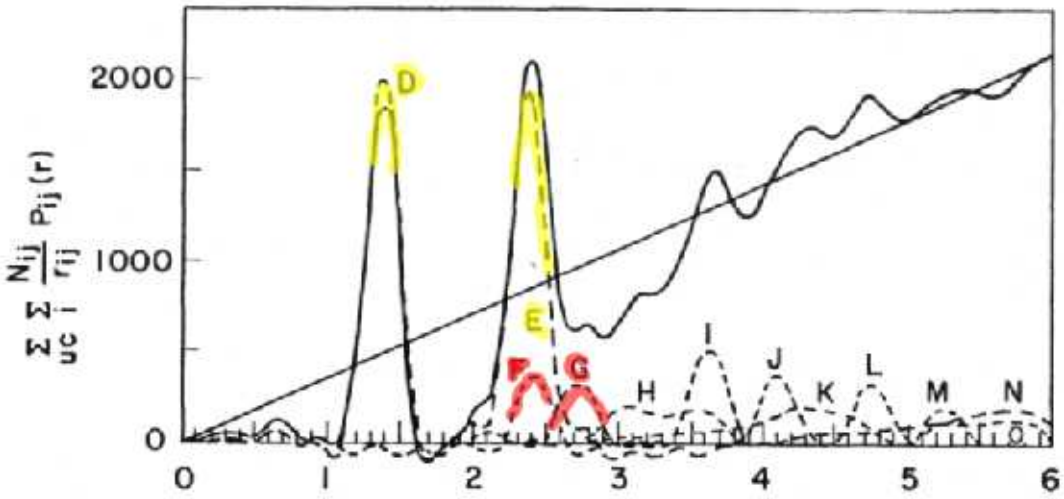
In XRS si evidenziano i picchi relativi ai **primi vicini**; gli altri sono sovrapposti[1]

Table 5-2. Ion Pair Distances in Vitreous B_2O_3

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



N.B. la distanza $2-4$ è $\neq 2-5$!

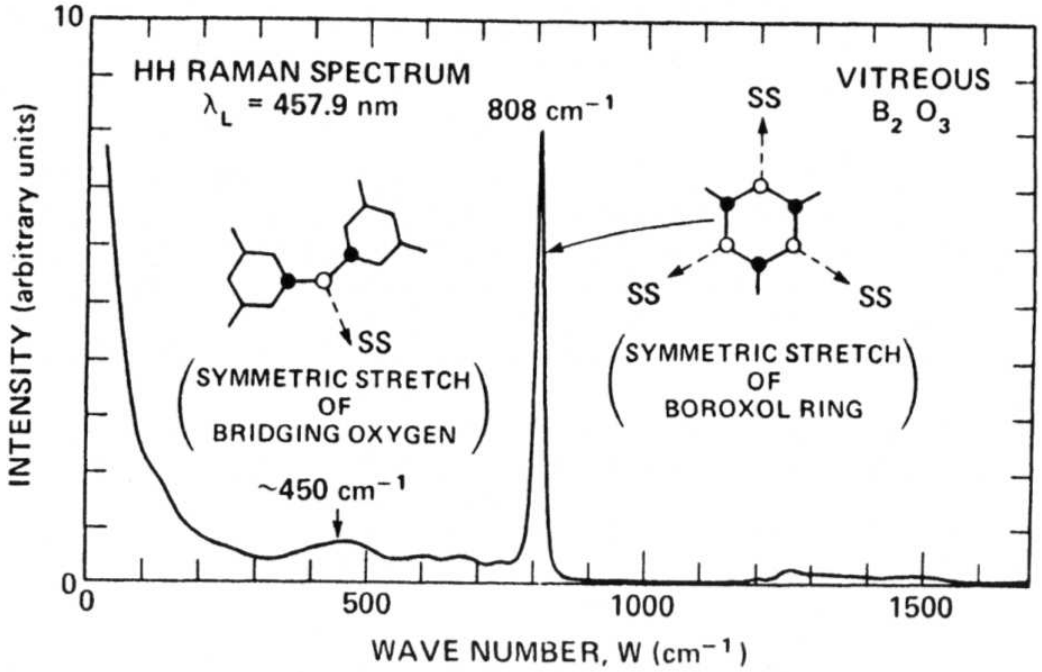


Per la struttura a **breve-medio raggio**, gli autori degli studi XRS ipotizzano la presenza dell'anello boroxol, cui sarebbero dovuti i picchi nascosti, ma l'evidenza è debole.
I primi picchi $\mathrm{B}-\mathrm{O}$ e $\mathrm{O}-\mathrm{O}$ riflettono la struttura del triangolo; i picchi segnati in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

CC BY SA

evidenza sperimentale per il boroxol

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



CC BY SA

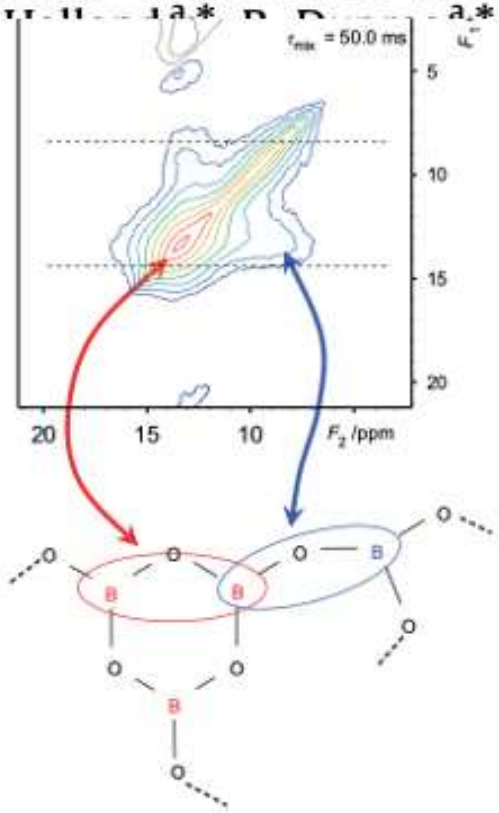
angoli di legame da NMR

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



A B S T R A C T

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 $120.0 \pm 0.7°$ with a small standard deviation, $\sigma_R = 3.2 \pm 0.4°$, 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 $B_{ring}–O–B_{non\text{-}ring}$ angle of $135.1 \pm 0.6°$ and $\sigma_{NR} = 6.7 \pm 0.4°$. 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.

BY SA

angoli di legame: cfr NMR - calcoli

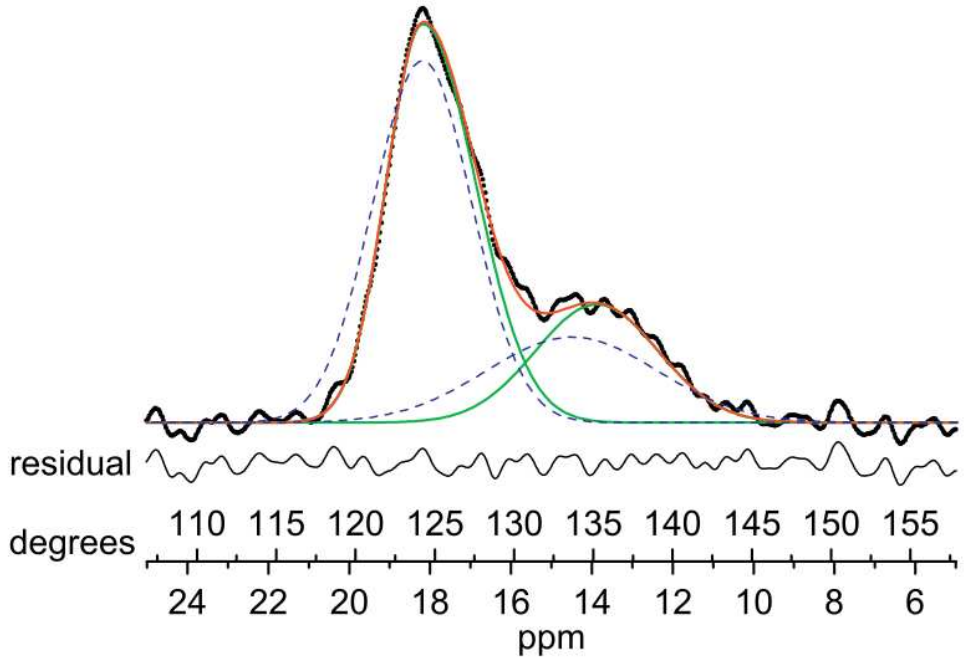
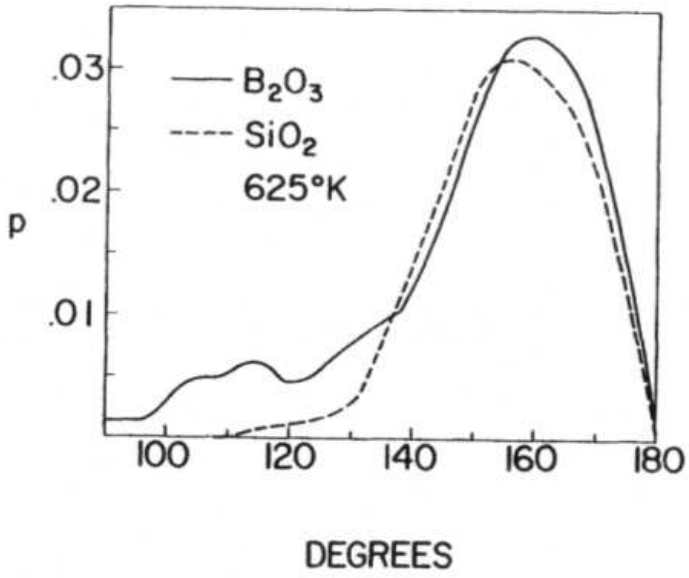


Fig. 6. Comparison of ^{11}B MQDOR shift and bond angle distributions for v-B_2O_3 with the simulation of Umari and Pasquarello [6]. The distributions of mean B–O–B



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)

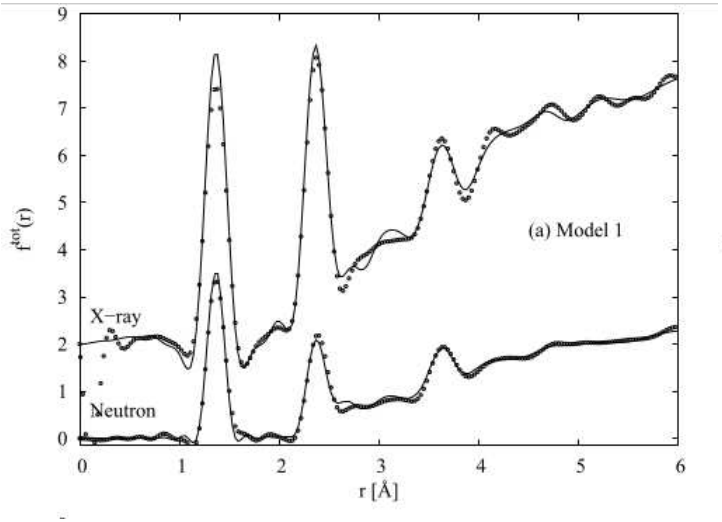
- Analoghe conclusioni su prevalenza di boroxol da simulazioni DFT (Zwanziger [15], Joo et al. [4])

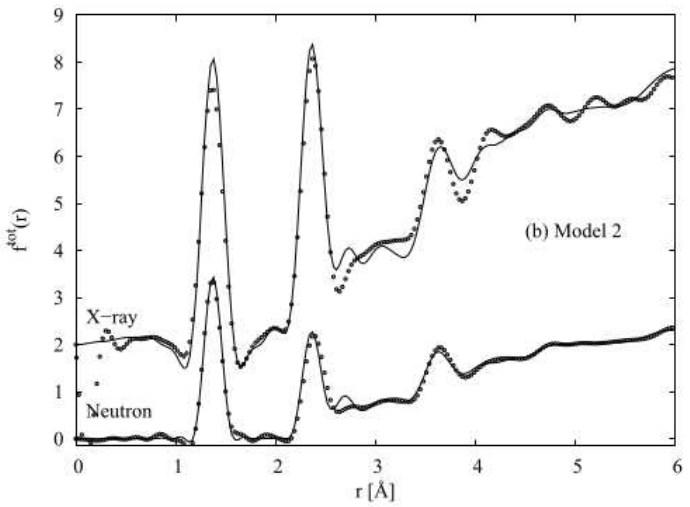
CC BY SA

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 modelli[2]:

  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)





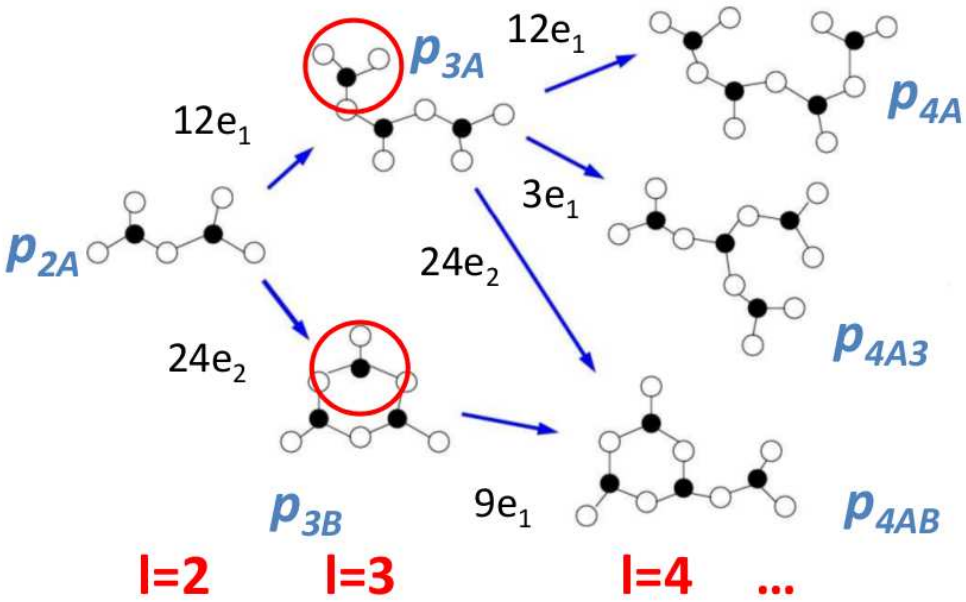
- ciò significa
  - che XRS e NS non permettono di stabilire univocamente la % di boroxol
  - che le alte % di boroxol indicate o ammesse da Raman, NMR, e *ab initio* [Ferlat 2008] sono plausibili

CC BY SA

[2] notare il picco $B_2 - O_6$ "trans-anello" a 2.7 Å, più pronunciato nel modello 2

bond model*: agglomerazione di cluster*

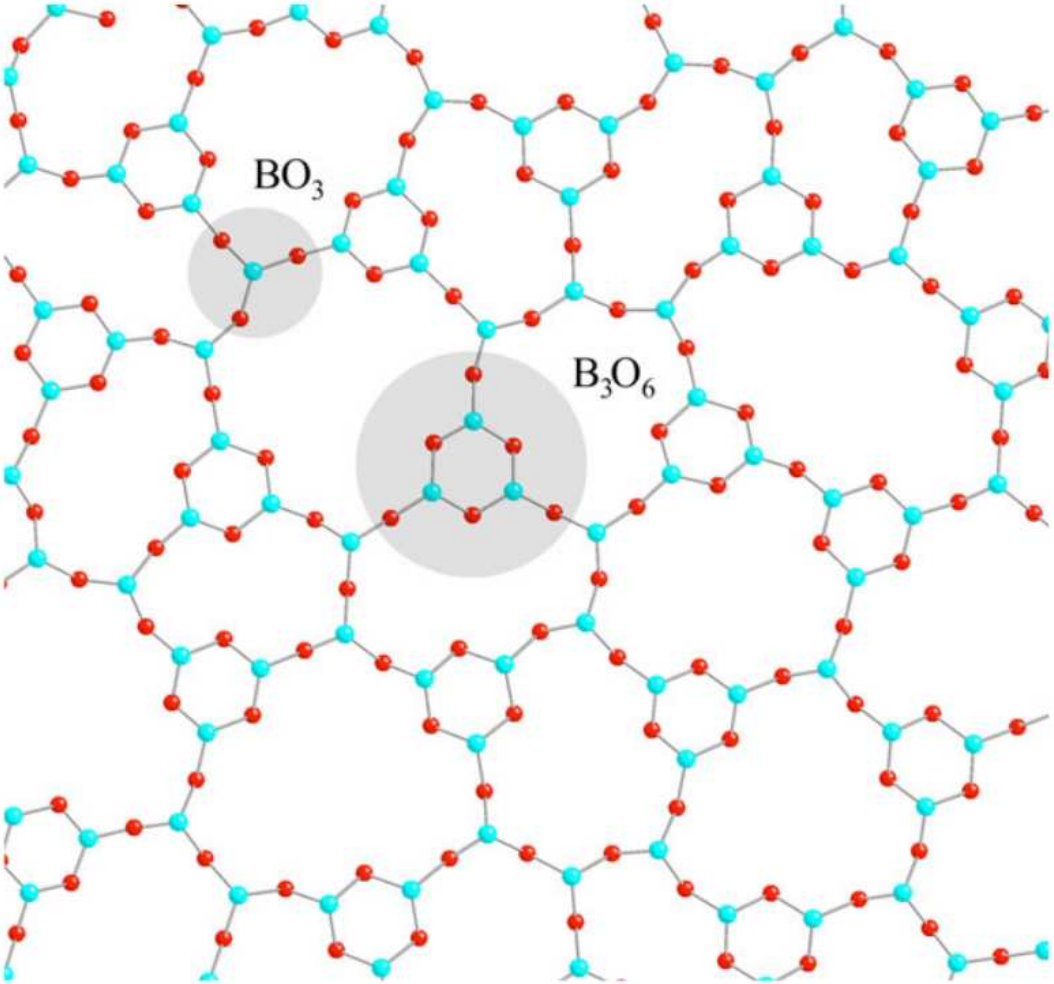
- Si può calcolare la probabilità di occorrenza di boroxol in cluster di l triangoli utilizzando come parametro l'energia di formazione del boroxol $E_2 - E_1$
- Dalla meccanica statistica si calcola il C_p ($e_1 = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$, $e_2 = ...$; i coefficienti sono le molteplicità)



- Per $l \to \infty$ 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

CC BY SA

conclusione: % boroxol ~ 75%

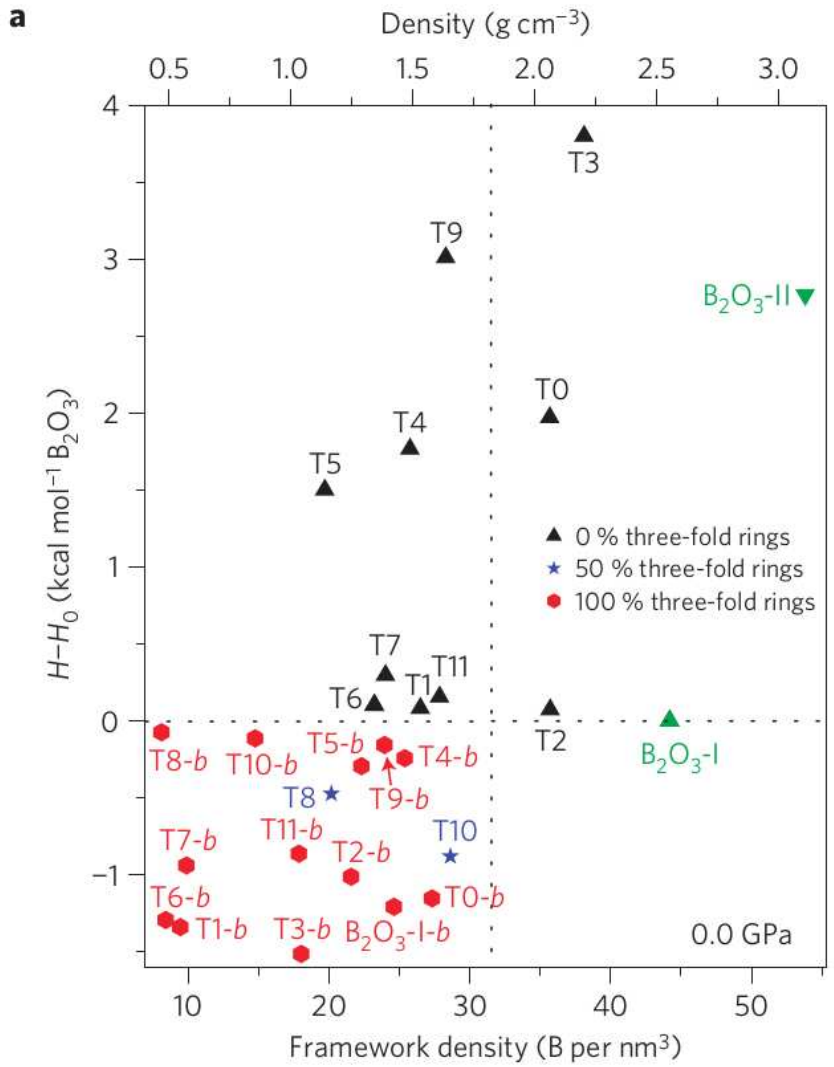


- Conclusione: $70\% - 80\%$ **del B è contenuto in anelli boroxol** (Wright [14])

CC BY SA

polimorfi "nascosti"?

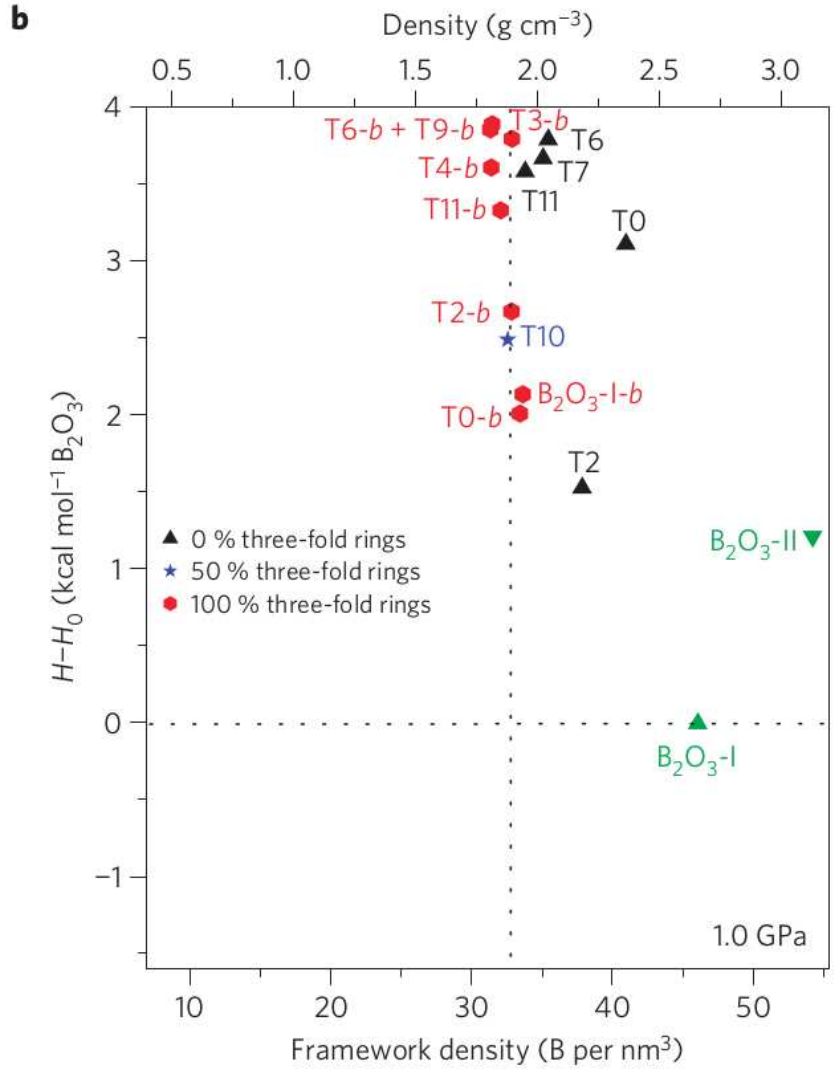
Un ulteriore argomento, indiretto, a favore della prevalenza degli anelli boroxol nel vetro è la recente scoperta (teorica) (Ferlat et al. [1]) di una serie di polimorfi del B_2O_3 (T*-b nella figura) in cui l'unità base è l'anello:



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"?

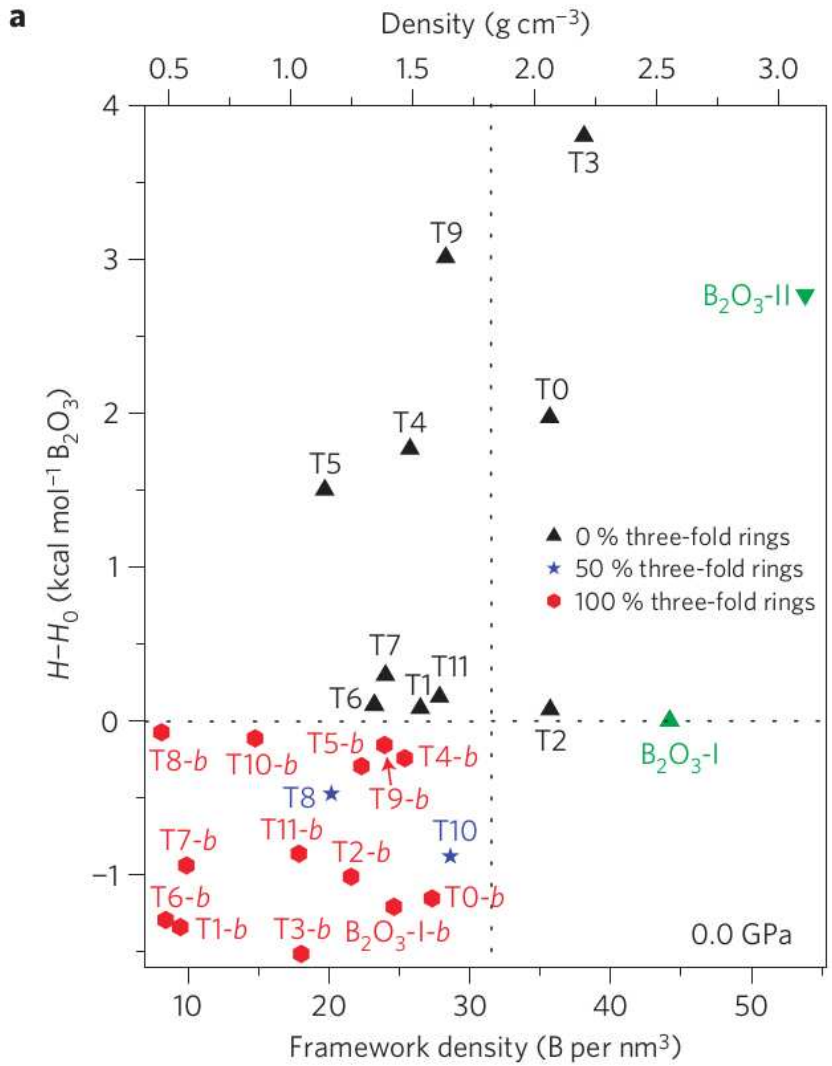
Un ulteriore argomento, indiretto, a favore della prevalenza degli anelli boroxol nel vetro è la recente scoperta (teorica) (Ferlat et al. [1]) di una serie di polimorfi del B_2O_3 (T*-b nella figura) in cui l'unità base è l'anello:



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 $0.4 \div 1.0\, GPa$ si favorisce struttura ad alta densità: $B_2O_3 - I$ (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 termostatistico 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

BY SA

Classi di vetri
Vetro di silice
Vetro di B_2O_3
Bibliografia
❖ Testi utilizzati
Quesiti

Bibliografia

CC BY SA

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. 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 SiO_2: 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.

[14] Adrian C. Wright. My borate life: An enigmatic journey. *International Journal of Applied Glass Science*, 6(1):45–63, 2015. ISSN 2041-1294. doi: 10.1111/ijag.12113. URL http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12113.

CC BY SA

Classi di vetri
Vetro di silice
Vetro di B_2O_3
Bibliografia
Quesiti

Quesiti

CC BY SA

1. *Descrivere la struttura della silice vetrosa*
2. *Differenza tra strutture dei vetri* $\mathrm{SiO}_{\frac{4}{2}}$, $\mathrm{BO}_{\frac{3}{2}}$, $\mathrm{POO}_{\frac{3}{2}}$ *(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* $\mathrm{B_2O_3}$ *sulla base di un'unità strutturale elementare?*
5. *Perché è difficile stabilire la presenza di strutture boroxol nel vetro di boro con metodi diffrattometrici?*

CC BY SA