
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIOVANNI BATTISTA BONINO, ALESSANDRO BERTOLUZZA

**Ricerche sulla struttura di particolari materiali
vetrosi**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 54 (1973), n.6, p. 939–943.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_6_939_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Ricerche sulla struttura di particolari materiali vetrosi* (*). Nota di GIOVANNI BATTISTA BONINO e ALESSANDRO BERTOLUZZA, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — A series of vibrational Raman and i.r. spectroscopic researches on inorganic glasses based on $B_2O_3(B_2O_3, B_2O_3 \cdot xH_2O, xB_2O_3 \cdot Na_2O)$, $As_2O_3(As_2O_3, xAs_2O_3 \cdot Na_2O, xAs_2O_3 \cdot K_2O)$ and $P_2O_5(Na_2O \cdot P_2O_5, xNa_2O \cdot P_2O_5)$ is here resumed and discussed.

Vitreous B_2O_3 has a structure containing $B_3O_3(O)_3$ rings, where the boron atoms are trigonally coordinated with oxygen. The structure of As_2O_3 glass is mostly of the claudetitic type (formed by double indefinite chains) while the Graham salt ($Na_2O \cdot P_2O_5$) structure is of the linear polymeric type.

An addition of alkaline oxide to glasses gives in the $Na_2O-B_2O_3$ system an initial anomalous behaviour (boric anomaly), consisting in the transformation of the boron centers from trigonal to tetrahedral form. Subsequently a demolition of the structure with the opening of the B—O—B bonds takes place.

In the case of As_2O_3 and $Na_2O \cdot P_2O_5$, the alkaline oxide addition allows a regular demolition of the structure, so that these glasses do not present the typical boric anomaly.

Lo studio della struttura dei materiali vetrosi ha ricevuto in questi ultimi anni un notevole impulso.

G. M. Bartenev [1] ha mostrato come alcune proprietà meccaniche dei materiali vetrosi inorganici — come ad esempio l'elasticità, la reologia — dipendono non soltanto dal meccanismo molecolare di deformazione, dalla viscosità e dai difetti, ma anche dalla loro struttura.

Inoltre, lo studio dei processi elettronici nei materiali non cristallini non può essere disgiunto, come hanno osservato N. F. Mott e E. A. Davis [2], dalla conoscenza della loro struttura.

In un materiale vetroso in cui è assente la periodicità reticolare — e quindi un ordine cristallino a lungo raggio — può sempre sussistere un ordine a corto raggio in alcune unità fondamentali che caratterizzano la struttura del vetro. Il modo con cui queste unità fondamentali si distribuiscono nella struttura del materiale è diverso da quello con cui si ordinano nel cristallo, assumendo nel primo caso una larga distribuzione dei parametri strutturali (che è all'origine della mancanza di periodicità), nel secondo caso un ordinamento regolare e prefissato.

Fra i metodi strutturali di indagine, quello spettroscopico vibrazionale ultrarosso si è rivelato assai indicato nello studio della struttura dei materiali vetrosi [3]. Recentemente anche la spettroscopia vibrazionale Raman,

(*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali, CNR, Genova.

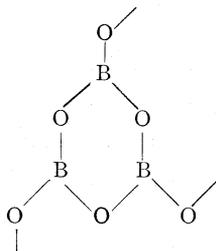
(**) Nella seduta del 19 giugno 1973.

potenziata dall'uso di sorgenti eccitatrici laser, è stata utilizzata con successo nello studio della struttura di questi materiali, permettendo tra l'altro di poter esaminare i materiali, allo stato massivo, in tutta la regione dello spettro vibrazionale.

In questa Nota verranno schematizzati i risultati da noi fino ad ora ottenuti in un programma di ricerche - tuttora in corso - riguardanti lo studio spettroscopico vibrazionale Raman laser e ultrarosso di materiali vetrosi inorganici e base di B_2O_3 [4, 5], As_2O_3 [6, 7] e P_2O_5 [8].

I materiali vetrosi a base di B_2O_3 studiati sono $B_2O_3 \cdot xH_2O$ ($x = 0,6$ e $0,4$) [4] e $x B_2O_3 \cdot Na_2O$ ($x = 2, 3, 4, 5, 6, 9$) [5].

Le nostre indagini spettroscopiche, ultrarosse su $B_2O_3 \cdot xH_2O$ e ultrarosse e Raman su $x B_2O_3 \cdot Na_2O$, eseguite in confronto con una serie di borati e poliborati di struttura nota, indicano la presenza di centri strutturali in cui il boro è coordinato trigonalmente con l'ossigeno nei vetri $B_2O_3 \cdot xH_2O$ e una prevalenza di tali centri nei vetri $x B_2O_3 \cdot Na_2O$ più ricchi in B_2O_3 . Al crescere della percentuale di Na_2O nella composizione dei vetri aumenta progressivamente il numero di centri di coordinazione tetraedrica per il boro. Inoltre, le nostre misure spettroscopiche sono compatibili con l'ipotesi, da noi avanzata, della presenza di centri strutturali $B_3O_3(O_3)$ nei vetri $B_2O_3 \cdot xH_2O$ e in quelli $x B_2O_3 \cdot Na_2O$ più ricchi in B_2O_3 .



Tale ipotesi, che è stata suggerita dall'attribuzione della banda a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (presente negli spettri Raman dei vetri) alla oscillazione totalsimmetrica di valenza dei legami B—O dell'anello esatomico, trova una conferma in recenti studi di raggi X su B_2O_3 vetroso [9] e su $9 B_2O_3 \cdot Cs_2O$ cristallino [10]: le strutture di questi materiali contengono, infatti, prevalentemente anelli esatomici $B_3O_3(O_3)$.

Tali anelli sono responsabili dell'anisotropia diamagnetica riscontrata da V. V. Tarasov e L. V. Semenov in B_2O_3 vetroso [11] (1). L'aggiunta dell'ossido alcalino nella composizione del vetro comporta una graduale diminuzione dell'anisotropia diamagnetica, che scompare quando la percentuale di Na_2O nei vetri $x B_2O_3 \cdot Na_2O$ è del 22% ($x = 3,5$). Il fenomeno, che si inter-

(1) Questi Autori hanno proposto per B_2O_3 vetroso una struttura polimerica a doppie catene di anelli $B_3O_3(O_3)_3$, che riesce a spiegare alcune proprietà del vetro, quali la dipendenza del calore specifico C_p dalla temperatura, le proprietà meccaniche - viscosità, elasticità -, la bassa temperatura di vetrificazione, la possibilità del vetro di essere tirato sotto forma di fibre sottili alla fusione [1].

preta ammettendo una graduale trasformazione della coordinazione di almeno uno degli atomi di boro degli anelli dal tipo trigonale a quello tetraedrico (in modo da interrompere il flusso di elettroni negli orbitali p perpendicolari ai legami σ), è evidenziabile negli spettri Raman da noi ottenuti per i materiali in esame dalla graduale diminuzione dell'intensità della banda a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (tipica degli anelli $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O})_3$, che non è più osservabile passando dal vetro di composizione $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ a quello di composizione $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$). Contemporaneamente compare negli spettri la banda a più bassi numeri d'onda ($775\text{--}785 \text{ cm}^{-1}$), tipica degli stessi anelli contenenti uno o più atomi di boro tetracoordinati.

La graduale trasformazione della coordinazione del boro dal tipo trigonale a quello tetraedrico, passando da B_2O_3 vetroso ai vetri $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ che si arricchiscono gradualmente in Na_2O fino al valore x di circa 4, costituisce il fenomeno strutturale che è alla base delle proprietà anomale (ad esempio il coefficiente di espansione lineare) presentate dai vetri, e che è noto col termine di « anomalia borica » [5].

Per quanto riguarda As_2O_3 vetroso (e quindi i vetri $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}$), il problema della struttura di questo materiale appariva assai dibattuto e controverso nella letteratura scientifica, quando ci siamo interessati dell'argomento.

Diversi fattori influivano sulla questione, primo tra i quali il fatto che As_2O_3 cristallino può esistere in due modificazioni polimorfe, arsenolite (solido molecolare costituito da unità dimere As_4O_6) e claudetite (solido covalente costituito da catene indefinite a zig-zag), delle quali la prima risultava molto più studiata della seconda, causa le difficoltà sperimentali che si presentano nella sintesi della seconda specie ⁽²⁾. Inoltre le misure di raggi X concordavano nell'assegnare ad As_2O_3 vetroso una struttura di tipo claudetitico, mentre quelle vibrazionali u.r. e Raman (per lo più eseguite confrontando As_2O_3 vetroso con l'arsenolite) propendevano per una struttura di tipo arsenolitico [6]. Particolare attenzione doveva essere inoltre riservata nella registrazione degli spettri u.r. di questo materiale, utilizzando sia la tecnica del disco pressato di alogenuro alcalino sia quella dell'emulsione in Nujol e Tripen su finestre di alogenuri alcalini, in quanto avevamo osservato una certa reattività fra As_2O_3 e gli alogenuri alcalini, specie in presenza di umidità [12].

Essendo riusciti a preparare in laboratorio un campione di claudetite, è stato possibile eseguire un'analisi vibrazionale Raman e u.r. di As_2O_3 vetroso in confronto ad entrambe le modificazioni cristalline del triossido [6].

Le nostre misure si accordano con l'ipotesi di una struttura per As_2O_3 vetroso di tipo prevalentemente claudetitico, però si osserva in Raman, nel tempo, una graduale trasformazione del materiale vetroso (preparato sotto forma di lamina sottile) dalla struttura di tipo claudetitico verso quella di

(2) La quasi totalità delle misure strutturali della letteratura riguardanti la claudetite sono state ottenute su campioni di origine mineralogica.

tipo arsenolitico. È significativo ricordare che delle due modificazioni polimorfe di As_2O_3 cristallino, l'arsenolite è quella stabile a più bassa temperatura.

Nel caso dei materiali vetrosi a base di $\text{As}_2\text{O}_3(x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ e $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$) l'indagine Raman e u.r. [7] ha permesso di stabilire come l'aggiunta dell'ossido alcalino comporti una graduale trasformazione della struttura di As_2O_3 vetroso dal tipo claudetico verso quella polimerica lineare tipica degli arseniti alcalini.

Il fenomeno risulta diverso da quanto riscontrato nel caso di B_2O_3 (dove l'aggiunta dell'ossido produce dapprima un cambiamento del numero di coordinazione del boro e solo successivamente una demolizione della struttura con apertura dei legami B—O—B) e avviene soltanto con apertura dei legami As—O—As. Non è prevista, pertanto, per questi vetri l'anomalia tipica degli analoghi vetri a base di B_2O_3 .

Infine, per quanto riguarda vetri a base di P_2O_5 (sale di Graham $(\text{NaPO}_3)_x$ e i vetri oligofosfati sodici $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) le nostre indagini Raman e u.r. (estese fino a 200 cm^{-1}) [8] eseguite in confronto con polifosfati a struttura ciclica e lineare nota, hanno confermato la struttura polifosfatica lineare al sale di Graham e evidenziato nei vetri oligofosfati sodici una analoga struttura polimerica lineare, però con lunghezza di catena via via decrescente all'aumentare di x . Caratteristico è negli spettri Raman il netto cambiamento che si osserva per $x \geq 1,250$. In questo intervallo di composizione sussiste una stretta analogia fra gli spettri Raman dei vetri oligofosfati e quelli dei polifosfati sodici a basso numero di atomi di fosforo. Si è potuto così confermare per via spettroscopica vibrazionale l'ipotesi che all'aumentare della percentuale dell'ossido alcalino nella composizione dei vetri oligofosfati avvenga una rottura delle catene con formazione di polifosfati di peso molecolare via via inferiore. Si osserva, anche in questo caso, un comportamento molto simile a quello riscontrato per i materiali vetrosi $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ e $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$, ma diverso da quello tipico e anomalo di $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

I vetri a base di P_2O_5 possono essere tirati alla fusione sotto forma di fibre sottili con proprietà chimico fisiche specifiche e possiedono inoltre proprietà di semiconduttori in presenza di ossidi di elementi di transizione. In entrambi i casi la lunghezza e la struttura delle catene assumono una grande importanza nella interpretazione di queste proprietà.

Abbiamo in corso su questi argomenti una serie di esperienze, che si estendono anche ai vetri a base di As_2O_3 e B_2O_3 , nel senso di verificare se le corrispondenze di struttura comportano anche analogie nelle proprietà chimico fisiche di questi materiali.

Si ringrazia vivamente il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician» e del Centro Raman dell'Università di Bologna, per l'ospitalità concessa e per le apparecchiature messe a disposizione presso il Centro di Spettroscopia Raman.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. M. BARTENEV, *The Structure and Mechanical Properties of Inorganic Glasses*, Wolters-Noordhoff Publ., Groningen 1970.
- [2] N. F. MOTT e E. A. DAVIS, *The Electronic Processes in Non Crystalline Materials*, Oxford 1972.
- [3] *Discussion of the Faraday Society*, 70 (1970).
- [4] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI e R. SIMONI, « *Annali di Chim.* », 62, 150 (1972).
- [5] A. BERTOLUZZA, B. RIGHETTI e S. SCHIAVINA, *Ricerche sui vetri del sistema Na₂O—B₂O₃*, in corso di stampa sui « *Rend. Accad. Naz. Lincei* ».
- [6] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI BERTOLUZZA e C. FAGNANO, « *Rend. Accad. Naz. Lincei* », 52, 923 (1972).
- [7] A. BERTOLUZZA, A. M. MARINANGELI e R. SIMONI, *Ricerche sui vetri del sistema Na₂O—As₂O₃ e K₂O—As₂O₃*, in corso di stampa sui « *Rend. Accad. Naz. Lincei* ».
- [8] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI BERTOLUZZA e C. FAGNANO, *Indagini vibrazionale Raman e ultrarossa di vetri polifosfati sodici: sale di Graham e vetri oligofosfati*, in corso di stampa sui « *Rend. Accad. Naz. Lincei* ».
- [9] R. L. MOZZI e B. E. WARREN, « *J. Applied Crystallografy* », 3, 251 (1970).
- [10] J. KROGH-MOE e M. IHARA, « *Acta Cryst.* », 23, 427 (1967).
- [11] V. V. TARASOV e L. V. SEMYENOV, « *Optical-Mechanical industryno.* », 10, 42 (1962).
- [12] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI BERTOLUZZA e C. FAGNANO, « *Rend. Accad. Naz. Lincei* », 52, 728 (1972).