
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, G.B. BONINO, ANTONIA
MORELLI BERTOLUZZA

Spettri ultrarossi di strati sottili iso—orientati di acido ortoborico H_3BO_3

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 49 (1970), n.3-4, p.
215-222.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_49_3-4_215_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Spettri ultrarossi di strati sottili iso-orientati di acido ortoborico* H_3BO_3 (*). Nota (**) di ALESSANDRO BERTOLUZZA, G. B. BONINO e ANTONIA MORELLI BERTOLUZZA, presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY — Orthoboric H_3BO_3 thin films are prepared by a new technique consisting in vaporizing and condensing the orthoboric acid directly on the windows of an i.r. cell under vacuum.

The i.r. spectra of the thin films are reported and their iso-oriented nature is indicated by the lack of the absorption i.r. bands due to O—H and BO_3 out-of-plane vibrations.

Some considerations on thin film structure are then stated.

Nel programma di ricerche di spettrometria ultrarossa sulle proprietà dei materiali solidi in relazione alla loro struttura e impiego, ci siamo già occupati della preparazione di strati sottili dei componenti il sistema H_3BO_3 — B_2O_3 [1] e delle modificazioni strutturali superficiali che essi subiscono in presenza di vapori di sostanze diverse [2, 3, 4]. Sull'argomento abbiamo in corso e in programma altre indagini sia sperimentali che teoriche.

In questa breve Nota desideriamo riferire su un nuovo aspetto di queste ricerche, che riguarda la preparazione e le proprietà strutturali, dedotte per via spettroscopica, di strati sottili iso-orientati di acido ortoborico H_3BO_3 , materiale da cui si preparano per via termica e nelle condizioni precedentemente descritte [1], strati sottili di acido metaborico ortorombico HBO_2 III e di anidride borica vetrosa B_2O_3 .

PARTE SPERIMENTALE

Strati sottili policristallini di H_3BO_3 erano inizialmente da noi ottenuti [1-4] per deposizione su dischi di salgemma di acido ortoborico da sospensioni in *n*-esano di polveri policristalline del materiale, finemente macinato in un vibratore con capsula a palle d'agata.

Gli spettri u.r. degli strati mostravano spesso un marcato abbassamento di trasparenza — dovuto a diffusione da parte dei granuli — da 2 a 5 μ accompagnato da effetto Christiansen della intensa banda a $\sim 3 \mu$. Tutto ciò rendeva assai laboriosa la preparazione di uno strato sottile in cui tali inconvenienti fossero in gran parte eliminati.

(*) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche — Contratto di Ricerca 69.00164-14.163 (a nome prof. G. B. Bonino).

(**) Pervenuta all'Accademia il 10 luglio 1970.

Siamo ora riusciti a preparare, secondo una nuova tecnica, strati sottili iso-orientati dello stesso materiale (prodotto Merck per analisi), uniformi per quanto riguarda la trasparenza di fondo su tutto lo spettro ultrarosso tradizionale e completamente esenti da effetto Christiansen. Tale tecnica consiste nel far condensare sulle finestre di una apposita cella in vetro Pyrex a tenuta di vuoto [1], vapori di acido ortoborico H_3BO_3 ottenuti per riscaldamento della polvere finemente suddivisa e posta all'interno della cella entro una cavità circondata da una intercapedine in cui vien fatto circolare un fluido siliconico riscaldato elettricamente.

Le condizioni di esperienza che devono essere controllate ai fini della preparazione di buoni strati sottili del materiale riguardano in particolare il vuoto nella cella, la velocità di riscaldamento e il grado di macinazione della polvere.

Gli strati sottili i cui spettri u.r. si riportano in questa Nota sono stati ottenuti con un vuoto di 10^{-1} – 10^{-2} mmHg ⁽¹⁾, con una velocità di riscaldamento iniziale rapida (fino a 50–60° C) e quindi più lenta ($\sim 30^\circ$ C/h) e utilizzando polveri del materiale finemente macinate.

DISCUSSIONE

Lo spettro u.r. di H_3BO_3 è largamente descritto in letteratura [5–13] sia per quanto riguarda il materiale sotto forma di cristallo singolo, sia sotto forma di emulsione in Nujol o esaclorobutadiene, sia sotto forma di dispersione in KBr.

Ai fini delle nostre indagini però, che sono intese a mettere spettroscopicamente in evidenza le modificazioni strutturali che strati sottili dei materiali componenti il sistema H_3BO_3 – B_2O_3 subiscono in presenza di vapori di sostanze diverse, nessuna delle tecniche di preparazione dei campioni sopra accennate era utilizzabile.

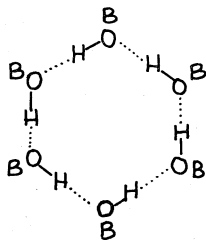
Strati sottili di acido ortoborico H_3BO_3 orientati a caso sono stati ottenuti per la prima volta da D. F. Hornig e R. C. Plumb [11] usando una tecnica molto diversa dalla nostra, consistente nel far depositare su una finestra riscaldata di CaF_2 o $AgCl$ l'acido ortoborico di una soluzione (90 % alcool etilico e 10 % acqua), in modo che il solvente evaporasse completamente.

Lo spettro u.r. di uno strato sottile di H_3BO_3 riportato da questi Autori a 25° C differisce sostanzialmente da quello tipico di H_3BO_3 (emulsione in Nujol) e dallo spettro u.r. di H_3BO_3 ottenuto in strato sottile secondo la nostra tecnica, per quanto riguarda l'assorbimento nell'intorno degli 800–700 cm^{-1} (Tabella I).

In questa zona spettrale D. F. Hornig e R. C. Plumb riscontrano infatti una banda piuttosto intensa e larga a 750 cm^{-1} , corrispondente alla intensa

(1) Sotto condizioni di vuoto più spinto, si osserva dagli spettri u.r., inizialmente, la formazione di B_2O_3 vetrosa; in condizioni opposte, di minor vuoto, la sublimazione di H_3BO_3 è impedita e il materiale spesso si trasforma termicamente nei componenti il sistema H_3BO_3 – B_2O_3 di cui si è detto in [1].

e larga banda a 824 cm^{-1} osservata ad esempio da D. H. Bethel e N. Sheppard [9] sulla emulsione in Nujol di H_3BO_3 , e la attribuiscono alla oscillazione di deformazione fuori del piano dei legami BO—H formanti nella struttura dell'acido [14-18] anelli esagonali del tipo



Un assorbimento in questa zona è invece praticamente assente nello spettro u.r. di uno strato sottile di H_3BO_3 da noi preparato secondo la tecnica ora descritta (Tabella I e fig. 1 a), mentre è ben visibile nello spettro u.r. tipico e meno intenso di uno strato sottile preparato secondo il procedimento descritto nelle note precedenti [1-4] (fig. 1 b). Si osserva soltanto nello spettro di fig. 1 a un assorbimento fra $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, assai debole se si tien conto delle intensità delle altre bande dello spettro, con un massimo più pronunciato a $\sim 715\text{ cm}^{-1}$.

TABELLA I.
Spettri u.r. di H_3BO_3 .

Strato sottile orientato a caso [11]	Emulsione in Nujol di H_3BO_3 policristallino [9]	Strato sottile iso-orientato
3205 cm^{-1}	3200 cm^{-1}	3206 cm^{-1}
2490	2505	2653
2348		2498
2225	2280	2337
2090	2105	2253
2030	2042	2088
1990	2008	2027
		1997
		(1925)
		(1750)
1670		1611
1493	1450	1445
1220		1223
1196	1197	1194
1110		(1117)
		(1047)
		946
886	882	883
750	824	(788)
		715

(Fra parentesi le bande assai deboli dello spettro).

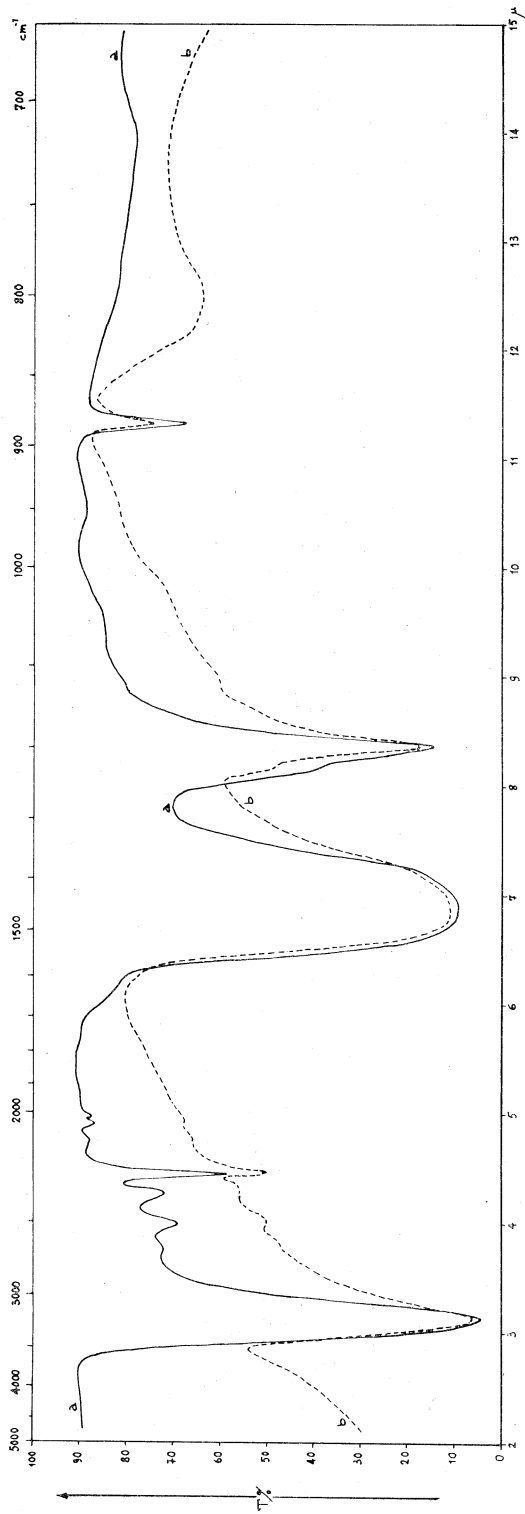


Fig. 1. - Spettri u.r. di H_3BO_3 : a) Strato sottile iso-orientato (su finestre di KBr); b) Strato sottile di policristallino (su finestra di NaCl).

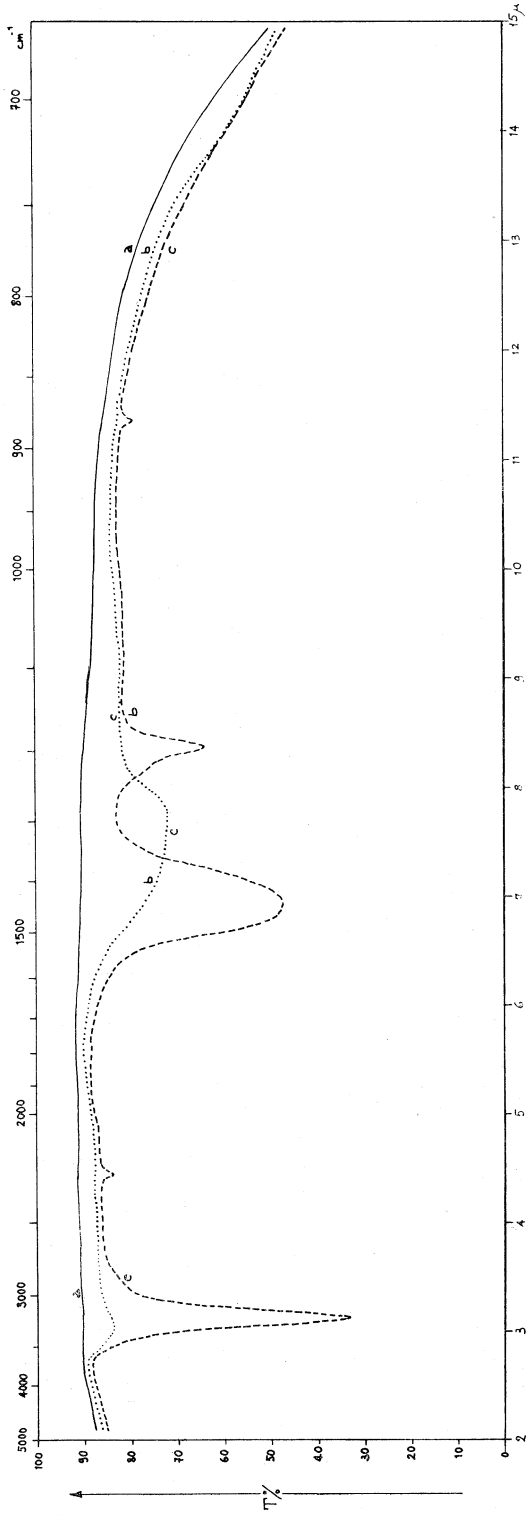


Fig. 2. — Spettri u.r. di H_3BO_3 : a) Finestre di NaCl della cella; b) Primi prodotti di condensazione sulle finestre, ottenuti secondo la tecnica descritta; c) Prodotti di idratazione del campione dello spettro b). (Lo spettro c) è stato ottenuto subito dopo la registrazione dello spettro b) immettendo vapor acqueo nella cella).

In alcune esperienze riguardanti la preparazione di strati sottili di H_3BO_3 condotte molto lentamente e direttamente nella cella sopradescritta montata sullo spettrometro, abbiamo potuto mettere in evidenza che i primi prodotti di condensazione sulle finestre interne della cella sono costituiti principalmente da piccole quantità di B_2O_3 vetrosa: comparivano infatti inizialmente negli spettri (fig. 2) gli assorbimenti di questo materiale, da noi identificati in una nota precedente [1], e cioè una larga banda con massimo principale a $\sim 1280 \text{ cm}^{-1}$, accompagnata da un meno intenso e largo assorbimento fra 710 e 720 cm^{-1} .

Immettendo vapor acqueo nella cella, B_2O_3 si trasformava quasi totalmente in H_3BO_3 e comparivano nello spettro u.r. (fig. 2) le bande di assorbimento di quest'ultima specie. Questo accorgimento è stato da noi usato, qualche volta, per diminuire negli strati sottili di H_3BO_3 il contenuto di B_2O_3 . Pertanto si può ragionevolmente attribuire il debole assorbimento a $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ dello spettro di fig. (1 a) a minime quantità di B_2O_3 formatasi nella preparazione dello strato sottile di H_3BO_3 (2).

Per spiegare l'assenza della banda propria delle oscillazioni di deformazione $\text{BO}-\text{H}$ fuori del piano nello spettro u.r. di uno strato sottile di H_3BO_3 da noi preparato, si può avanzare l'ipotesi che lo strato sottile di H_3BO_3 preparato secondo la nuova tecnica sia di tipo iso-orientato, cioè con i piani formati da unità $\text{B}(\text{OH})_3$ - fra loro interagenti con legami a idrogeno - disposti perpendicolarmente alla direzione di incidenza del raggio. In questo caso possono comparire nello spettro u.r. solo le bande di vibrazione nel piano; la vibrazione $\text{BO}-\text{H}$ fuori del piano, di simmetria A_{2u} nel gruppo C_{6h} degli anelli esagonali $(\text{BO}-\text{H})_6$ sopraindicati, diventa allora inattiva in u.r. e quindi non appare nello spettro.

A sostegno di questa ipotesi vi è l'osservazione spettroscopica che lo spettro u.r. di una sottile lamina di un monocristallo di H_3BO_3 (tagliato parallelamente ai piani contenenti le unità $\text{B}(\text{OH})_3$) sulla quale si faccia incidere la radiazione ultrarossa perpendicolarmente ai piani stessi, rivela un assai debole assorbimento fra 700 e 800 cm^{-1} [11] (3). Si osserva anche una stretta analogia, sia per quanto riguarda la forma, sia riguardo all'intensità delle bande, fra lo spettro u.r. dello strato sottile di H_3BO_3 da noi ottenuto e quello della sottile lamina di un monocristallo di H_3BO_3 registrato con radiazione incidente perpendicolarmente ai piani contenenti le unità $\text{B}(\text{OH})_3$: significativa in entrambi gli spettri è praticamente la scomparsa della banda a circa $640-650 \text{ cm}^{-1}$, di cui si è detto poco sopra.

(2) Abbiamo in corso altre indagini per verificare se il debole e largo assorbimento fra $700-800 \text{ cm}^{-1}$ possa essere attribuito anche a eventuali tracce di altri componenti nel sistema $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.

(3) Per un analogo ragionamento non dovrebbe apparire nello spettro nemmeno la banda a circa $640-650 \text{ cm}^{-1}$, che è ben visibile negli spettri u.r. di H_3BO_3 policristallino e che è stata attribuita alla deformazione fuori del piano dei gruppi BO_3 [11, 19-20]. Lo spettro u.r. del campione di fig. 1 a, registrato fra 15 e 25μ con lo stesso spettrometro ma utilizzando un prisma di CsBr , rivela infatti a 641 cm^{-1} un assai debole assorbimento.

L'indagine spettroscopica ultrarossa ha permesso pertanto di caratterizzare la struttura degli strati sottili di H_3BO_3 ottenuti con la nuova tecnica descritta (strati iso-orientati) mettendo nello stesso tempo in risalto le divergenze strutturali che sussistono fra questi strati sottili del materiale e quelli da noi preparati in precedenza (strati policristallini).

Prima di concludere questa breve Nota vorremmo ancora far notare come gli studi di raggi X [14, 15] e quelli di diffrazione neutronica [16] si accordino fra loro per quanto riguarda la struttura cristallina di H_3BO_3 ($D_3^{11}BO_3$) a strati ⁽⁴⁾ non proprio planari. I risultati di studi di diffrazione elettronica [17], che sono stati condotti su cristalli molto sottili di H_3BO_3 , differiscono invece sostanzialmente da quelli dei raggi X e della diffrazione neutronica, e il motivo di tali differenze non è stato ancora ben chiarito.

È stata avanzata l'ipotesi [18] che in cristalli molto sottili di H_3BO_3 gli strati siano esattamente complanari ⁽⁵⁾. Ciò potrebbe far sorgere la questione se la struttura dello strato sottile iso-orientato di H_3BO_3 da noi ottenuto corrisponda a quella proposta in base a misure di raggi X e di diffrazione neutronica, oppure a quella supposta da misure di diffrazione elettronica.

In relazione a questo fatto abbiamo in corso altre indagini che riguardano anche il concetto di parziale «coniugazione» elettronica dei legami boro-ossigeno nel piano superficiale dello strato sottile di H_3BO_3 tramite i legami a idrogeno superficiali $O-H \cdots O$, di cui si è detto in una nostra Nota precedente. Tale parziale coniugazione dovrebbe dipendere sostanzialmente dalla struttura cristallina assunta dallo strato sottile.

Il significato di queste indagini è di interesse per il programma di ricerche cui stiamo attendendo, riguardante le proprietà superficiali dei solidi in relazione alle loro modalità di preparazione e impiego.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician», per l'ospitalità loro concessa per la esecuzione di parte delle misure.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI e M. A. BERTOLUZZA MORELLI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», **44**, 140 (1968).
- [2] A. A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», **44**, 98 (1968).
- [3] G. B. BONJNO e A. BERTOLUZZA, X Congresso Europeo di Spettroscopia Molecolare - Spettroscopia Ottica dei Solidi, Liegi 29 settembre-3 ottobre 1969.

(4) Il termine «strato», comunemente usato per indicare un piano reticolare, non è da confondere con il termine «strato sottile» usato in questa Nota col significato di film.

(5) È interessante osservare a questo proposito come la banda dovuta all'oscillazione fuori del piano $BO-H$ cada a 830 cm^{-1} negli spettri di polveri policristalline di H_3BO_3 disperse in Nujol e a 750 cm^{-1} nello spettro di uno strato sottile dello stesso materiale ottenuto da D. F. Hornig e R. C. Plumb e da loro supposto orientato a caso (vedasi Tabella I).

- [4] G. B. BONINO e A. BERTOLUZZA, II Convegno sullo stato di avanzamento delle ricerche nel settore di Chimica Fisica dello Stato Solido e delle Superfici, C.N.R., Roma 20-21 Ottobre 1969.
- [5] M. K. SEN, «Indian J. Phys.», *11*, 9 (1937).
- [6] F. MATOSSI e H. BLUSCHKE, «Z. Physik», *108*, 295 (1938).
- [7] C. DUVAL e J. LECOMPTE, «Bull. soc. chim. France», *8*, 713 (1941).
- [8] F. A. MILLER e C. H. WILKINS, «Anal. Chem.», *24*, 1253 (1952).
- [9] D. H. BETHEL e N. SHEPPARD, «Trans. Faraday Soc.», *51*, 9 (1955).
- [10] R. R. SERVOSS e H. M. CLARK, «J. Chem. Phys.», *26*, 1176 (1957).
- [11] D. F. HORNIG e R. C. PLUMB, «J. Chem. Phys.», *26*, 637 (1957).
- [12] T. A. SIDEROV e N. N. SOBELEV, «Optika i Spektroskopija», *1*, 393 (1953).
- [13] J. GOUBEAU e D. HUMMEL, «Zt. fur Phys. Chem.», *20*, 1 (1959).
- [14] W. H. ZACHARIASEN, «Acta Cryst.», *7*, 305 (1954); vedasi anche:
- [15] W. H. ZACHARIASEN, «Z. Krist.», *88*, 150 (1934).
- [16] B. M. CRAVEN e T. M. SABINE, «Acta Cryst.», *20*, 214 (1966).
- [17] J. M. COWLEY, «Acta Cryst.», *6*, 522 (1953).
- [18] W. C. HAMILTON e J. A. IBERS, *Hydrogen bonding in solids*, W. H. Benjamin, New York 1968.
- [19] C. W. F. T. PISTORIUS, «J. Chem. Phys.», *31*, 1454 (1959).
- [20] R. OTTINGER e S. CYVIN, «Acta Chem. Scand.», *20*, 1389 (1966).