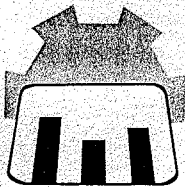


ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΣ ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΣ ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΕΝΩΣΗ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Α Θ Η Ν Α

4, 5, 6, ΔΕΚΕΜΒΡΗ 1989

ΕΘΝΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΕΡΕΥΝΩΝ

ΔΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΥΠΕΡΙΟΝΤΙΚΩΝ ΒΟΡΙΚΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΕΣ RAMAN ΚΑΙ ΜΕΣΟΥ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Γ.Δ.ΧΡΥΣΙΚΟΣ και Ε.Ι.ΚΑΜΙΤΣΟΣ

Κέντρο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας,
Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών,
Βασ.Κωνσταντίνου 48, Αθήνα 116 35

Η συστηματική μελέτη βορικών γυαλιών αλκαλίων, $xM_2O.(1-x)B_2O_3$, με φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου, συνοψίζεται με σκοπό ναδειχθεί η εξάρτηση της δομής του βορικού πλέγματος από το είδος και το γραμμομοριακό κλάσμα του ιοντικού τροποποιητή. Η μελέτη επεκτείνεται σε συστάσεις που στερούνται εκτεταμένου ομοιοπολικού πλέγματος ($x > 0.50$) και επιχειρεί την διαλεύκανση των ιδιομορφιών των διαγραμμάτων υαλώσεως με βάση τα δομικά δεδομένα.

A systematic investigation of alkali borate glasses, $xM_2O.(1-x)B_2O_3$, by Raman and infrared spectroscopic techniques, is employed to deduce the alkali and x dependence of the glass-network structure. The study is extended to those high alkali content glasses ($x > 0.50$) which are lacking percolating covalency, and attempts to elucidate the cation dependence of the glass forming diagrams on a structural basis.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η ταχεία ψύξη τήγματος ομοιοπολικών οξειδίων (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 κτλ.) αποτελεί την γενική μέθοδο παρασκευής τους στη μορφή του άμορφου στερεού (γυαλιού). Το θερμοδυναμικά μετασταθές, αλλά κινητικά μακροβιότατο προϊόν της διαδικασίας αυτής διατηρεί την τάξη βραχείας έκτασης (short range order) του αντίστοιχου κρυστάλλου, αλλά στερείται περιοδικότητας (long range order). Η προσθήκη ιοντικών οξειδίων στο τήγμα οδηγεί στην παρασκευή δυαδικών γυαλιών του τύπου: $xM_nO.(1-x)A_pO_q$, όπου M: αλκάλιο, αλκαλική γαία, άργυρος κλπ. και A: Si, B, Ge, P, κλπ. Η προσθήκη αυτή προσδίδει στο τήγμα χαρακτηριστικά ιοντικής αγωγιμότητας τα οποία γενικά διατηρούνται στην άμορφη στερεά κατάσταση (1). Με τον τρόπο αυτό μπορούν να παρασκευαστούν γυαλιά που περιέχουν κατιόντα λιθίου, νατρίου ή αργύρου και χαρακτηρίζονται ως υπεριοντικοί αγωγοί (fast ionic conductors) επειδή εμφανίζουν ιοντικές αγωγιμότητες της τάξης των $10^{-3}-10^{-1} S.cm^{-1}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι υψηλές τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας συνδυάζονται με την ενδογενή στα γυαλιά ιστροπία, την σταθερότητα των υλικών σε δραστικά χημικά περιβάλλοντα και υψηλές θερμοκρασίες, και την σχετική ευκολία παρασκευής τους σε ποικιλία επιθυμητών μορφών. Τα χαρακτηριστικά αυτά φέρουν τα υπεριοντικά αγώγιμα γυαλιά στο στόχαστρο

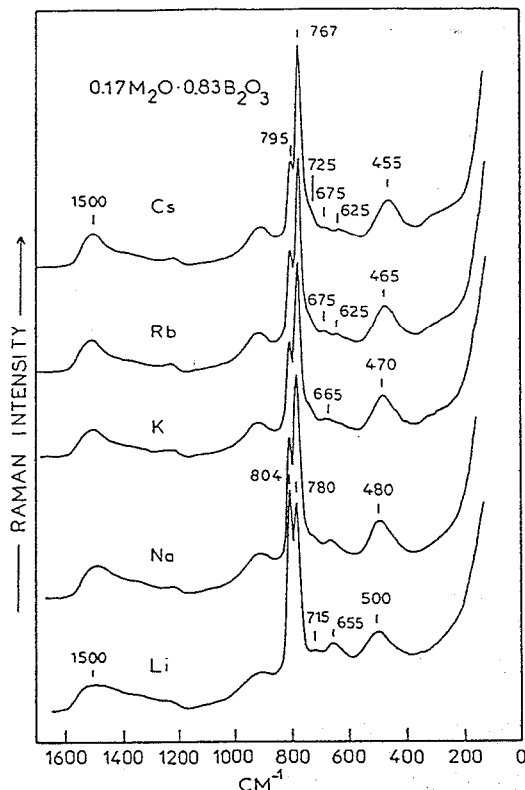
της εφαρμοσμένης έρευνας που αφορά στερεούς ηλεκτρολύτες μπαταριών νέου τύπου, αισθητήρια κτλ. Παράλληλα τροφοδοτούν την βασική έρευνα που ασχολείται με την διαλεύκανση της δομής των γυαλιών και τις πειραματικές συνθήκες που μπορούν να οδηγήσουν στην υάλωση τηγμάτων με το υψηλότερο δυνατό ποσοστό ιοντικού οξειδίου και την βέλτιστη αγωγιμότητα.

Η προσθήκη ιοντικών οξειδίων στο τήγμα συνεπάγεται την χημική τροποποίηση του ομοιοπολικού πλέγματος, και τον εντοπισμό αρνητικού φορτίου σε περιοχές-υποδοχείς των εισαγομένων κατιόντων (anionic sites). Γενικά, οι χημικές αντιδράσεις που ευνοούνται στο τήγμα (και παγιδεύονται στην άμορφη κατάσταση) μπορούν να θεωρηθούν ως πυρηνόφιλες προσβολές ανιόντων οξυγόνου σε ηλεκτρονιόφιλα κέντρα του πλέγματος. Ειδικά, σε συστήματα δυαδικών πυριτικών γυαλιών $xM_nO \cdot (1-x)SiO_2$, τα οποία για ιστορικούς και άλλους λόγους έχουν μελετηθεί διεξοδικότερα, η τροποποίηση του πλέγματος εκδηλώνεται με την συστηματική καταστροφή γεφυρών Si-O-Si και τον σχηματισμό τερματικών δεσμών Si-O⁻. Οι αλλαγές αυτές συνεπάγονται την συστηματική μονοτονική μεταβολή με την σύσταση (x) ιδιοτήτων όπως η θερμοκρασία υάλωσης, T_g, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, α, η πυκνότητα, ρ, κ.ά.

Σε αντίθεση με τα πυριτικά γυαλιά, στα αντίστοιχα βορικά οι παραπάνω ιδιότητες εμφανίζουν έντονη απόκλιση από την μονοτονική εξάρτηση με το x, που εκδηλώνεται με εμφάνιση μεγίστων (T_g, ρ) ή ελαχίστων (α) σε περιοχή συστάσεων: x=0.20-0.30. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι οι μηχανισμοί τροποποίησης στα γυαλιά αυτά είναι ιδιαίτερα πολύπλοκοι, και πάντως "ανώμαλοι" σε σχέση με αυτούς που παρατηρούνται στα πυριτικά γυαλιά ("borate anomaly effect") (2). Για τον λόγο αυτό τα βορικά γυαλιά αποτέλεσαν αντικείμενο δομικής μελέτης η οποία εντάθηκε όταν ανακαλύφθηκε ότι στις τάξεις τους εντάσσονται μερικοί από τους ενδιαφέροντες τεχνολογικά υπεριοντικούς αγωγούς. Συνοπτικά, προηγούμενες δομικές μελέτες που έγιναν κυρίως με δονητική φασματοσκοπία και πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό, έδειξαν ότι το πλέγμα των βορικών γυαλιών αποτελείται από τρίγωνα και τετράεδρα βορίου-οξυγόνου, τα οποία μπορούν να διατάσσονται σε καθορισμένες δομικές μονάδες (δακτύλιους, αλυσίδες κτλ.). Τόσο το είδος των βορικών πολυέδρων, όσο και η φύση των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στο πλέγμα βρέθηκαν να εξαρτώνται από το γραμμομοριακό κλάσμα, όχι όμως και το είδος του ιοντικού τροποποιητή (αλκαλίου) (2-5).

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η διεξοδική παρουσίαση της μελέτης δυαδικών βορικών γυαλιών αλκαλίων, $xM_2O \cdot (1-x)B_2O_3$, με φασματοσκοπίες υπερύθρου και Raman. Και οι δύο φασματοσκοπικές μέθοδοι παρέχουν συνεχή φάσματα (απορρόφησης και σκέδασης αντίστοιχα) στην περιοχή από 30 cm^{-1} έως περίπου 5000 cm^{-1} . Τα υπό μελέτη υλικά μπορούν να θεωρηθούν ως αποτελούμενα από ένα ομοιοπολικό πλέγμα δεσμών βορίου-οξυγόνου, σε αρνητικά φορτισμένες θέσεις του οποίου συγκρατούνται με ιοντικές αλληλεπιδράσεις οι κατιοντικοί φορείς φορτίου. Λόγω του ιοντικού χαρακτήρα, οι δονήσεις κατιόντος-πλέγματος είναι γενικά ενεργές σε χαμηλότερες συχνότητες απ' ότι αυτές του βορικού σκελετού. Έτσι ο τεχνητός διαχωρισμός του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος σε μέσο και άπω υπέρυθρο ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$ και $400-30 \text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα), χρησιμοποιείται ευρύτατα στην παρουσίαση και αποτίμηση των δονητικών φασμάτων ιοντικών γυαλιών. Η εργασία αυτή εστιάζεται στην μελέτη του βορικού πλέγματος συναρτήσει της σύστασης, ενώ οι αλληλεπιδράσεις κατιόντος-πλέγματος στα ίδια άμορφα συστήματα αποτελούν το θέμα παράλληλης παρουσίασης στα πλαίσια του ίδιου συνεδρίου (6).

Η παρασκευή των δυαδικών γυαλιών με γενικό τύπο $xM_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ γίνεται με τήξη μείγματος υπολογισμένων ποσοτήτων άνυδρων ανθρακικών



Εικόνα 2: Φάσματα Raman πενταβορικών γυαλιών αλκαλίων, $0.17M_2O \cdot 0.83B_2O_3$.

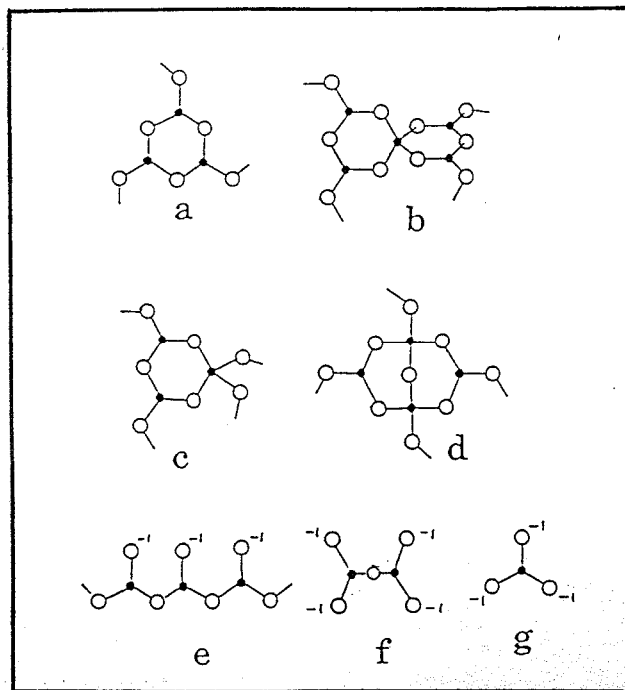
γυαλιών χαμηλών, μέσων και υψηλών περιεχομένων σε M_2O με φασματοσκοπία Raman, αναμένεται να διαλευκάνει τις ιδιομορφίες του διαγράμματος υαλώσεως.

A. Πενταβορικά Γυαλιά ($0.17M_2O \cdot 0.83B_2O_3$)

Τα φάσματα Raman των γυαλιών με $x=0.17$, που αντιστοιχούν στην πενταβορική σύσταση, παρουσιάζονται στην Εικόνα 2. Η προφανέστερη φασματική διαφοροποίηση του άμορφου πενταβορικού λιθίου από το αντίστοιχο του καυσίου αφορά την ένταση της κορυφής των 804 cm^{-1} η οποία προοδευτικά ελαττώνεται με αύξηση της κατιοντικής ακτίνας. Η ταινία αυτή έχει μελετηθεί συστηματικά στο φάσμα του άμορφου B_2O_3 , και αποδίδεται στην όλως συμμετρική δόνηση αναπνοής του βοροξολικού δακτυλίου. Με βάση τις ίδιες μελέτες, η γειτονική της ταινία (Li: 780 cm^{-1} , Cs: 767 cm^{-1}) αποδίδεται σε παρόμοια δόνηση δακτυλίου που φέρει ένα ή περισσότερα βόρια σε τετραεδρική συμμετρία.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ασθενής ταινία των 715 cm^{-1} στο φάσμα του άμορφου $0.17Li_2O \cdot 0.83B_2O_3$, η οποία εμφανίζεται προοδευτικά ενισχυμένη και σε υψηλότερες συχνότητες στα αντίστοιχα γυαλιά Na, K, Rb, και Cs. Αποδίδεται σε δόνηση μεταβορικών αλυσίδων που αποτελούνται από τρίγωνα βορίου-οξυγόνου με δύο γεφυρωμένα και ένα αγεφύρωτο οξυγόνο, $[B\phi_2O^-]_n$, (Εικόνα 3). Άν λάβουμε υπ όψη ότι:

α) όλα τα γυαλιά των οποίων τα φάσματα συγκρίνονται στην Εικ.2 χαρακτηρίζονται από σταθερό λόγο O/B και άρα φέρουν στο πλέγμα τους το



Εικόνα 3: Χαρακτηριστικές δομικές μονάδες βορικών πλεγμάτων: βοροξολικός δακτύλιος (a), πενταβορική μονάδα (b), τριβορική (c), διβορική (d), μεταβορική αλυσίδα (e), πυροβορική (f) και ορθοβορική (g).

ίδιο συνολικό αρνητικό φορτίο,

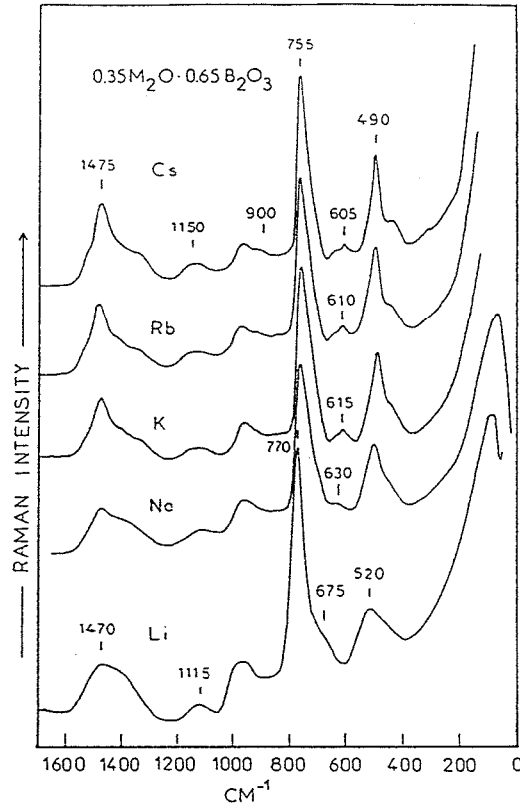
β) η παρουσία συσσωματωμάτων (clusters) M_2O πρέπει να αποκλειστεί και ότι

γ) όλα τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα αποκλείουν την ύπαρξη στα γυαλιά αυτά μονάδων με περισσότερα αρνητικά φορτία ανά άτομο βορίου, π.χ. πυροβορικές ($B_2O_5^{4-}$) και ορθοβορικές μονάδες, (BO_3^{3-}), (Εικ.3) συμπεραίνουμε ότι το αρνητικό φορτίο εισάγεται στο πλέγμα με μονάδες του γενικού τύπου " BO_2^- " και ότι η συστηματική αύξηση των αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνων, $(B\emptyset_2O^-)_n$, με το μέγεθος του αλκαλίου συνεπάγεται την ταυτόχρονη ελάττωση του αριθμού των ισομερών τους τετραεδρικών μονάδων ($B\emptyset_4^-$).

Η δομική διαφοροποίηση των βορικών γυαλιών αλκαλίων με πολύ χαμηλά περιεχόμενα σε M_2O ($x=0.17$) με βάση τα φάσματα Raman είναι ενδεικτική της ευαισθησίας της μεθόδου αυτής. Μετρήσεις ^{11}B NMR, οι οποίες μπορούν να παρέχουν άμεση ποσοτική εκτίμηση του κλάσματος τετραεδρικών ατόμων βορίου στο γυαλί (N_4), αδυνατούν να διακρίνουν την εξάρτηση της δομής από το είδος του αλκαλίου σε τόσο χαμηλές τιμές του x (3,7).

B. Διβορικά Γυαλιά ($0.35M_2O \cdot 0.65B_2O_3$)

Οι συνέπειες της αύξησης του x στη δομή του βορικού πλέγματος και η τυχόν εξάρτησή τους από το είδος του αλκαλίου μπορούν να φανούν στην Εικόνα 4, όπου παρουσιάζονται τα φάσματα Raman γυαλιών με σύσταση $0.35 M_2O \cdot 0.65 B_2O_3$. Κοινό χαρακτηριστικό των φασμάτων είναι η εξαφάνιση



Εικόνα 4: Φάσματα Raman βορικών γυαλιών αλκαλίων κοντά στην διβορική στοιχειομετρία $0.35M_2O \cdot 0.65B_2O_3$.

της χαρακτηριστικής ταινίας των βοροξολικών δακτυλίων (804 cm^{-1}), και η εμφάνιση ισχυρών κορυφών στην περιοχή $770\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ που υποδηλώνουν την ύπαρξη εξαμελών δακτυλίων με ένα ή δύο τετράεδρα βορίου. Η προσεκτική μελέτη των φασμάτων αποδεικνύει την ύπαρξη συστηματικών αλλαγών της δομής συναρτήσει του κατιόντος. Επιλεκτικά αναφέρουμε την ενίσχυση της ταινίας των 1475 cm^{-1} από το Li προς το Cs και την παράλληλη εμφάνιση των ασθενικών αλλά σαφώς διακριτών ταινιών στην περιοχή $630\text{--}605 \text{ cm}^{-1}$, στα φάσματα των γυαλιών Na, K, Rb και Cs. Οι παραπάνω κορυφές έχουν αποδοθεί σε χαρακτηριστικές δονήσεις των μεταβορικών δακτυλίων και η αύξησή τους από το Li προς το Cs υποδεικνύει την τάση των μεγαλύτερων αλκαλίων να ευνοούν, και σε αυτή την σύσταση, τριγωνικές δομές με αγεφύρωτα οξυγόνα αντί τετράεδρα.

Η συγκριτική μελέτη Raman των βορικών γυαλιών με χαμηλό περιεχόμενο σε οξείδιο του αλκαλίου, ($x < 0.50$) έχει επεκταθεί και σε συστάσεις άλλες από αυτές που παρουσιάζονται εδώ. Η λεπτομερής ανάλυση των φασμάτων έχει γίνει σε άλλες δημοσιεύσεις (6-9), τα τελικά συμπεράσματα των οποίων μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

α) Τα βορικά γυαλιά παρουσιάζουν σαφή εξάρτηση της δομής τους από το είδος του αλκαλίου, για οποιαδήποτε σταθερή τιμή του x ($0 < x < 0.50$). Σε κάθε περίπτωση τα γυαλιά λιθίου και καισίου μπορούν να θεωρηθούν σ' αυτή την περιοχή συστάσεων ως ακραία παραδείγματα πλεγματικής τροποποίησης, ενώ αυτά των νατρίου, καλίου και ρουβιδίου παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά.

β) Το καισίο ευνοεί τον πρόωρο σχηματισμό τριγωνικών βορίων με αγεφύρωτα οξυγόνα για μικρές τιμές του x , ενώ το λίθιο προκαλεί τον σχηματισμό τετραέδρων με γεφυρωμένα οξυγόνα.

γ) Ο σχηματισμός μονάδων που περιέχουν τετράεδρα BO_4^- σε άμεση γειτονία ευνοείται από το Li^+ και όχι από το Cs^+ .

δ) Συγκριτικά, το Cs^+ προκαλεί την καταστροφή των βοροξολικών δακτυλίων σε μικρότερες περιεκτικότητες αλκαλίου, χ, απ' ότι το Li^+ .

Τα παραπάνω έρχονται σε άμεση αντίθεση με τα προϋπάρχοντα δομικά δεδομένα που στηρίχτηκαν σε μελέτες NMR και ESR και υποστήριξαν την άποψη ότι η τροποποίηση του βορικού πλέγματος είναι συνάρτηση μόνο της περιεκτικότητας σε M_2O και όχι του είδους του αλκαλίου. Πολύ πρόσφατα, τα

βορικά γυαλιά αλκαλίων μελετήθηκαν ξανά με τεχνική ^{11}B NMR υψηλής διακριτικής ικανότητας, και η εξάρτηση της δομής τους από το είδος του κατιόντος M^+ επιβεβαιώθηκε, σε συμφωνία με τα ευρήματα της μελέτης Raman (7).

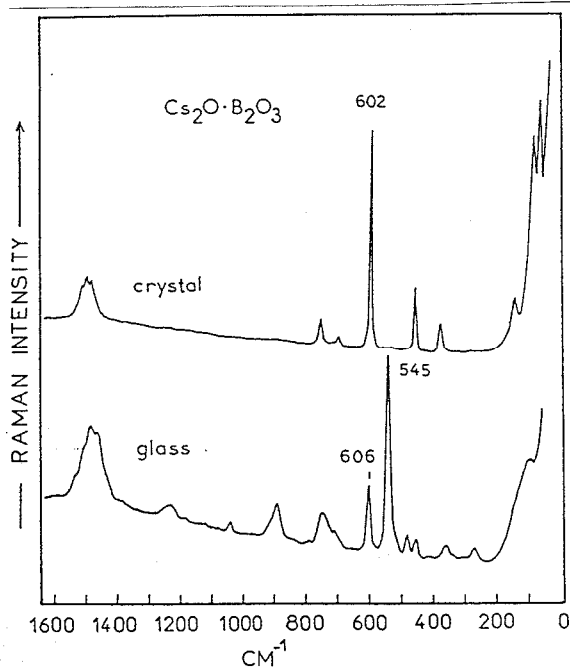
Γ. Μεταβορικά Γυαλιά ($0.50\text{M}_2\text{O} \cdot 0.50\text{B}_2\text{O}_3$)

Η εξάρτηση της δομής των βορικών γυαλιών από το είδος του αλκαλιού-τροποποιητή έχει ακραίες συνέπειες στην ικανότητα υάλωσης των μεταβορικών τμημάτων ($x=0.50$). Οι θερμοδυναμικά σταθερές κρυσταλλικές μορφές τους σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι η μεταβορική αλυσίδα, $(\text{B}\phi_2\text{O}^-)_n$, για το λίθιο

και ο μεταβορικός δακτύλιος για τα υπόλοιπα αλκάλια, $(\text{B}\phi_2\text{O}^-)_3$. Με βάση τα παραπάνω, η ικανότητα του λιθίου να σχηματίζει γυαλί με μεταβορική στοιχειομετρία θα έπρεπε κατ' αρχήν να αναμένεται, εφ' όσον η μεταβορική αλυσίδα διατηρεί την εκτεταμένη ομοιοπολικότητά της στο τήγμα, αλλά παγιδεύεται με γρήγορη ψύξη σε ποικιλία διαμορφώσεων μακριά από τη θέση ισορροπίας. Αντίθετα, οι ευκίνητοι απομονωμένοι μεταβορικοί δακτύλιοι που χαρακτηρίζουν τα υπόλοιπα αλκάλια έχουν ελάχιστους χρόνους απόκρισης στις αλλαγές της θερμοκρασίας, και η ψύξη του τήγματος με όλες τις γνωστές σήμερα τεχνικές οδηγεί αναπόφευκτα σε κρυστάλλωση. Το γεγονός ότι το μεταβορικό καίσιο μπορεί να παρασκευαστεί ως άμορφο στερεό κατέδειξε ότι η παραπάνω θεώρηση είναι υπεραπλουστευτική, και οδήγησε στην συστηματική δομική μελέτη των βορικών γυαλιών αλκαλίων με φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου.

Το άμορφο μεταβορικό λίθιο, για παράδειγμα, χαρακτηρίζεται από δομή που διαφέρει σημαντικά από αυτή του αντίστοιχου κρυσταλλικού. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα Raman υποδεικνύουν την ύπαρξη εξαμελών βορικών δακτυλίων με τετράεδρα, καθώς και διβορικών και πυροβορικών μονάδων. Οι μεταβορικές αλυσίδες που χαρακτηρίζουν το κρυσταλλικό του αντίστοιχο συμμετέχουν σε μικρό ποσοστό στο άμορφο πλέγμα (6,9).

Παρόμοια, με βάση τα φάσματα Raman της Εικόνας 5, το άμορφο μεταβορικό καίσιο διαφοροποιείται αισθητά από το αντίστοιχο κρυσταλλικό. Η ύπαρξη μεταβορικών δακτυλίων στο πλέγμα του τελευταίου σηματοδοτείται από σειρά ταινιών σκέδασης, από τις οποίες η ισχυρότερη (602 cm^{-1}) έχει αποδοθεί στην όλως συμμετρική δόνηση έκτασης του δακτυλίου (10). Το φάσμα του άμορφου υλικού παρουσιάζει ταινίες σε παρόμοιες συχνότητες, που υποδηλώνουν ότι οι μεταβορικοί δακτύλιοι συμμετέχουν στο πλέγμα του. Η ισχυρότερη όμως κορυφή του φάσματος (545 cm^{-1}) είναι χαρακτηριστική τετραεδρικών δομών, $\text{B}\phi_4^-$, οι οποίες δεν συμμετέχουν στον σχηματισμό δακτυλίων (11). Προφανώς η ύπαρξη των παραπάνω μονάδων με γεφυρωμένα οξυγόνα εξασφαλίζει την εκτεταμένη ομοιοπολικότητα του πλέγματος του μεταβορικού καισίου στο τήγμα και δυσχεραίνει την κρυστάλλωσή του.

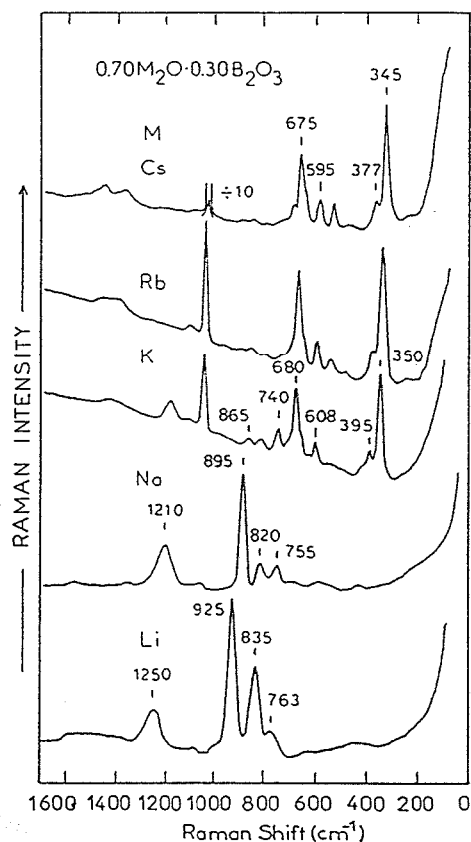


Εικόνα 5: Φάσματα Raman κρυσταλλικού και άμορφου μεταβορικού καισίου.

Σημειώνεται ότι οι τετραεδρικές, BO_4^- , και τριγωνικές, BO_2O^- , μορφές είναι ισομερείς και ότι η κινητική της ισομερείωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας μπορεί να μελετηθεί *in situ* με φασματοσκοπία Raman (11).

Δ. Γυαλιά Υψηλών Περιεχομένων σε Αλκάλιο ($0.70\text{M}_2\text{O} \cdot 0.30\text{B}_2\text{O}_3$)

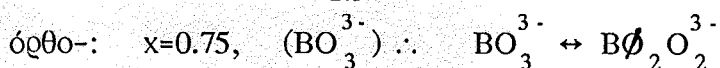
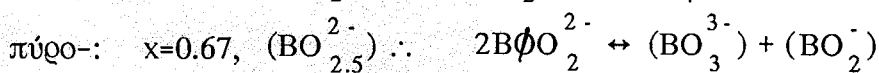
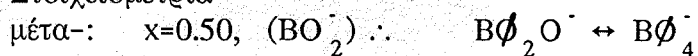
Με βάση τα προηγούμενα ευρήματα που αφορούν την δομή των άμορφων μεταβορικών πλεγμάτων και τον συσχετισμό τους με την ευκολία ναλώσεως, η δομική μελέτη γυαλιών με ακόμα υψηλότερα περιεχόμενα σε M_2O αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεων των συστημάτων $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ περιέχουν δύο χαρακτηριστικές κρυσταλλικές ενώσεις, την πυροβορική ($x=0.67$) και την ορθοβορική ($x=0.75$). Το πλέγμα της πρώτης αποτελείται από διμερή $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, όπου τα βόρια είναι τριγωνικά και φέρουν δύο τελικά και ένα γεφυρωμένο οξυγόνο, ενώ της δεύτερης αποτελείται από μεμονωμένα τρίγωνα BO_3^{3-} . Τα φάσματα των γυαλιών $0.70\text{M}_2\text{O} \cdot 0.30\text{B}_2\text{O}_3$, όπου $\text{M}=\text{Li}$ ή Na , (Εικόνα 6) είναι ενδεικτικά της συνύπαρξης πυροβορικών (Li : $835-$ και 1250 cm^{-1} , Na : $820-$ και 1210 cm^{-1}) και ορθοβορικών μονάδων (Li : 925 cm^{-1} , Na : 895 cm^{-1}). Παρά την έλλειψη εκτεταμένης ομοιοπολικότητας, η κρυστάλλωση φαίνεται να αποφεύγεται εξ' αιτίας της ύπαρξης μικρού αριθμού δακτυλίων με ένα ή περισσότερα τετράεδρα (Li : 763 cm^{-1} , Na : 755 cm^{-1}) καθώς και λόγω των σχετικά ισχυρών ιοντικών αλληλεπιδράσεων των κατιόντων με τις μονάδες του πλέγματος. Όσο η ακτίνα του κατιόντος αυξάνει, οι παραπάνω χαρακτηριστικές κορυφές Raman ελαττώνονται συστηματικά σε ένταση και συχνότητα. Νέες χαρακτηριστικές κορυφές εμφανίζονται στους $675-$ και 350 cm^{-1} , οι οποίες στο φάσμα του άμορφου $0.70\text{K}_2\text{O} \cdot 0.30\text{B}_2\text{O}_3$ φαίνονται να συνυπάρχουν με τις ταινίες που χαρακτηρίζουν τις πυροβορικές και ορθοβορικές μονάδες, ενώ κυριαρχούν στα



Εικόνα 6: Φάσματα Raman βορικών γυαλιών αλκαλίων με σύσταση $0.70M_2O \cdot 0.30B_2O_3$.

φάσματα των αντίστοιχων γυαλιών καισίου και ρουβιδίου. Οι κορυφές αυτές αποδόθηκαν σε δονήσεις έκτασης τετραέδρων με δύο γεφυρωμένα και δύο αγεφύρωτα οξυγόνα, $B\phi_2O_2^{3-}$ (11). Τέτοια πολύεδρα έχουν την ορθοβορική στοιχειομετρία και παρατηρούνται για πρώτη φορά σε βορικά πλέγματα. Η υάλωση των βορικών γυαλιών αλκαλίων με υψηλά περιεχόμενα τροποποιητή ($x > 0.50$) φαίνεται να οφείλεται στην δυνατότητα "αποθήκευσης" του απαιτούμενου εντροπικού πλεονάσματος σε μείγματα προϊόντων και αντιδρώντων των παρακάτω αντιδράσεων:

Στοιχειομετρία



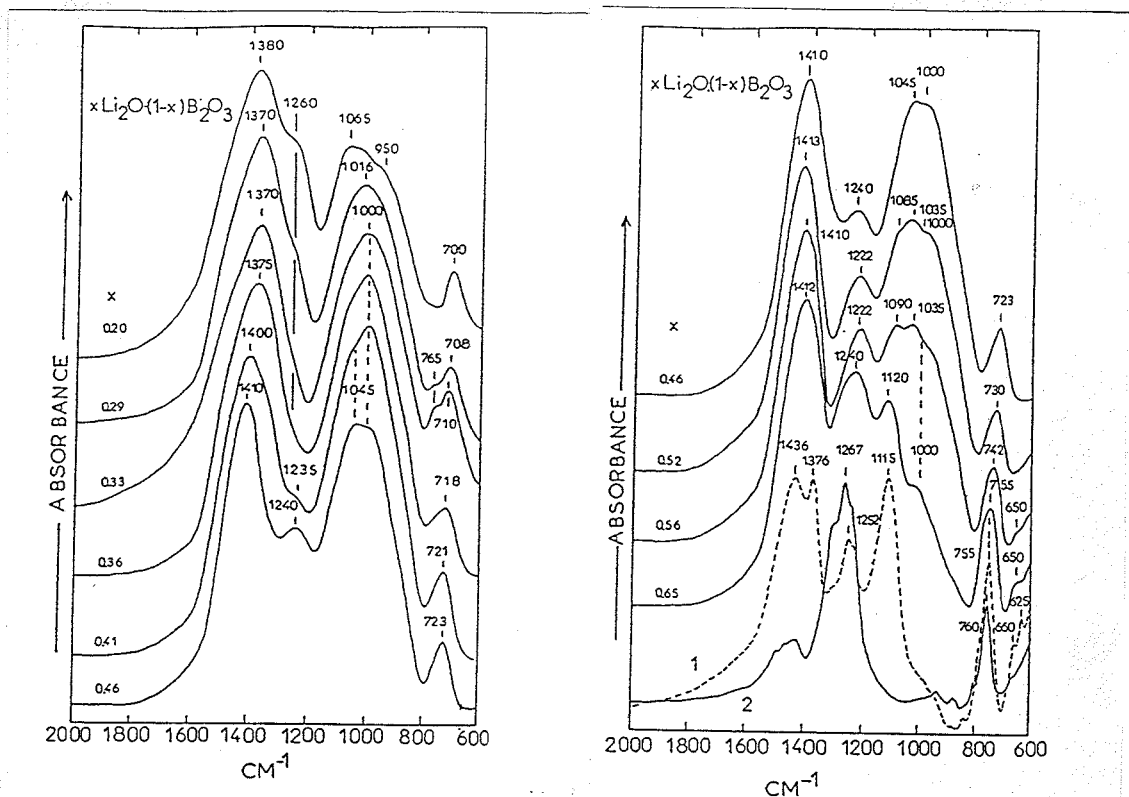
Τα μεγαλύτερα των αλκαλίων (Cs, Rb) ευνοούν την μετατόπιση των ισορροπιών προς τα δεξιά, πράγμα που συνεπάγεται πλέγματα με εκτεταμένη ομοιοπολικότητα. Το λίθιο και το νάτριο σαφώς ευνοούν απομονωμένες μονάδες με υψηλή πυκνότητα φορτίου, και το κάλιο επιδεικνύει ενδιάμεση συμπεριφορά.

3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Η παρουσίαση των δομικών χαρακτηριστικών των βορικών γυαλιών αλκαλίων στις παραπάνω παραγράφους στηρίχτηκε στην αποτίμηση των

φασμάτων Raman. Η περιορισμένη έκταση της ανακοίνωσης αυτής δεν επιτρέπει την εξίσου λεπτομερειακή παρουσίαση των φασμάτων μέσου υπερόθρου. Η μέθοδος έχει σημαντική συνεισφορά στη δομική μελέτη γυαλιών, κυρίως λόγω της συμπληρωματικότητας των κανόνων επιλογής και της ιδιαίτερα ανεπτυγμένης σύγχρονης οργανολογίας (φωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier, μετασχηματισμός φασμάτων κατοπτρικής ανακλάσεως κατά Kramers-Kronig, κτλ.). Σε κάθε περίπτωση η αποτίμηση των φασμάτων Raman υποβοηθείται ή εξαρτάται από την παράλληλη αποτίμηση των φασμάτων υπερόθρου.

Τα φάσματα υπερόθρου των βοριικών γυαλιών λιθίου ($x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, $0.20 < x < 0.65$) παρατίθενται στη Εικόνα 7 με σκοπό να δειχθεί πληρέστερα η



Εικόνα 7: Φάσματα υπερόθρου βοριικών γυαλιών λιθίου ($0.20 < x < 0.65$), και κρυσταλλικών πυροβορικού (1) και ορθοβορικού λιθίου (2).

συστηματική τροποποίηση του βορικού πλέγματος συναρτήσει του x . Τα φάσματα χαρακτηρίζονται από επικαλυπτόμενες και όχι πάντα διακριτές ταινίες, το εύρος των οποίων υποδηλώνει την συνύπαρξη μονάδων με συναφείς δομές στο πλέγμα. Η απλούστερη δυνατή προσπάθεια μελέτης τους στηρίζεται στο γεγονός ότι οι τριγωνικές μονάδες βορίου-οξυγόνου έχουν ενεργές δονήσεις έκτασης σε συχνότητες υψηλότερες από αυτές των τετραεδρικών (τρίγωνα: $1100-1450 \text{ cm}^{-1}$, τετράεδρα: $800-1100 \text{ cm}^{-1}$). Έτσι τα φάσματα υπερόθρου παρέχουν κατ' αρχήν την δυνατότητα εκτίμησης του ποσοστού τετραεδρικών βορίων στο πλέγμα, με βάση την σχετική απορρόφηση των παραπάνω φασματικών περιοχών. Στην Εικ.7, για παράδειγμα, η σχετική ένταση της κορυφής που αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης τετραέδρων (1000 cm^{-1}) μεγιστοποιείται στην περιοχή συστάσεων $x=0.35-0.40$, σε συμφωνία με τα ευρήματα της πρόσφατης ανεξάρτητης μελέτης των ίδιων υλικών με τεχνικές

^{11}B NMR (7).

Οι προπάθειες λεπτομερέστερης αποτίμησης των φασματοσκοπικών δεδομένων υπερύθρου υποβοηθούνται από την σύγκριση άμορφων και κρυσταλλικών υλικών με κοινή στοιχειομετρία. Η Εικόνα 7 περιλαμβάνει τα φάσματα των κρυσταλλικών πυροβορικού και ορθοβορικού λιθίου, με βάση τα οποία η παρουσία των αντίστοιχων δομικών μονάδων στα άμορφα πλέγματα υψηλού x επιβεβαιώνεται, σε συμφωνία με τα συμπεράσματα της μελέτης Raman.

Οι υπολογιστικές δυνατότητες των σύγχρονων φωτομέτρων επιτρέπουν κατ' αρχήν την ανάλυση των φασμάτων σε συνιστώσες κορυφές. Παρά τις δυσκολίες που σχετίζονται με την επίλυση συστημάτων πολλών μεταβλητών, τα προκαταρκτικά αποτελέσματα παρέχουν την ημιποσοτική εκτίμηση του σχετικού κλάσματος κάθε χαρακτηριστικής δομικής μονάδας στο βορικό πλέγμα. Τα αποτελέσματα αυτά, τα οποία θα αποτελέσουν το θέμα μελλοντικής δημοσίευσης, εικονοποιούν επίσης την χαρακτηριστική εξάρτηση του πλέγματος από το είδος του ιοντικού τροποποιητή, M_2O .

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η ενεργότητα των βορικών γυαλιών στο υπέρυθρο δεν περιορίζεται στην περιοχή συχνοτήτων από $2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (Εικ.7). Οι δονήσεις των κατιόντων των αλκαλίων σε θέσεις του πλέγματος είναι ενεργές σε χαμηλότερες συχνότητες ($500\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) και αποτελούν το θέμα παράλληλης παρουσίασης στο ίδιο συνέδριο, λόγω της σημασίας τους στην κατανόηση της ιοντικής αγωγιμότητας των υλικών (6).

4. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στις παραπάνω ενότητες περιγράφηκε συνοπτικά η χρησιμότητα των δονητικών φασματοσκοπικών μεθόδων στην κατανόηση της δομής των βορικών γυαλιών αλκαλίων. Μεγάλος αριθμός άμορφων βορικών υλικών παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν με τεχνικές Raman και υπερύθρου. Η αποτίμηση των φασματοσκοπικών ευρημάτων επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των κύριων μονάδων που συμμετέχουν στο άμορφο βορικό πλέγμα. Η αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του ιοντικού οξειδίου του αλκαλίου συνεπάγεται τον σχηματισμό αρνητικά φορτισμένων βορικών μονάδων με ολοένα αυξανόμενη πυκνότητα φορτίου, οι οποίες σχηματίζουν τις θέσεις υποδοχής των κατιόντων αλκαλίων. Οι διεργασίες αυτές συνιστούν την χημική τροποποίηση του πλέγματος και αντανακλώνται στην ευκολία με την οποία τα αντίστοιχα τήγματα υαλώνονται. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξάρτηση της πλεγματικής τροποποίησης από το είδος του οξειδίου του αλκαλίου, η οποία δεν είχε ιδιαίτερα εκτιμηθεί σε δημοσιεύσεις προγενέστερες αυτών που συνοψίζονται εδώ. Τα φάσματα Raman και υπερύθρου υποδεικνύουν ότι τα μεγαλύτερα των αλκαλίων ευνοούν τον σχηματισμό βορικών μονάδων με χαμηλότερη πυκνότητα φορτίου απ' ότι το λίθιο και το νάτριο σε συμφωνία με τα ευρήματα της μελέτης άπυ υπερύθρου (6). Έτσι, εξηγείται το ότι γυαλιά χαμηλού περιεχομένου σε Li_2O ευνοούν τον σχηματισμό $\text{B}\Phi_4^-$ τετραέδρων με εντοπισμένο αρνητικό φορτίο, ενώ στα αντίστοιχα γυαλιά καισίου έχουν αυξημένη συμμετοχή τρίγωνα τύπου $\text{B}\Phi_2\text{O}^-$ τα οποία έχουν την δυνατότητα εκτοπισμού του φορτίου κατά μήκος του σκελετού μέσω π-αλληλεπιδράσεων. Όμοια, στα γυαλιά υψηλού περιεχομένου σε M_2O , η παρουσία του λιθίου ευνοεί τον σχηματισμό μικρών βορικών μονάδων με διπλό ή τριπλό αρνητικό φορτίο ανά βόριο, και οδηγεί σε τελείως αποπολυμερισμένα πλέγματα. Τα γυαλιά καισίου της αυτής στοιχειομετρίας χαρακτηρίζονται από πλέγματα τετραεδρικών βορίων με εκτεταμένη ομοιοπολικότητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M.D.Ingram, Phys.Chem.Glasses, 28, 215 (1987)
2. D.L.Griscom, in "Borate Glass: Structure, Properties and Applications", (L.D.Pye, V.D.Frechette and N.K.Kreidl, Eds.), Plenum, NY, 1978, p.11.
3. P.J.Bray and J.G. O' Keefe, Phys.Chem.Glasses, 4, 37 (1963).
4. J.Krogh-Moe, Phys.Chem.Glasses, 6, 46 (1965).
5. W.L.Konijnendijk, Philips Res.Rep.Suppl., No 1 (1975).
6. Ε.Ι.Καμίτσος και Γ.Δ.Χρυσιικός, παρουσίαση στο ίδιο συνέδριο.
7. P.J.Bray, J.Non-Cryst. Solids, 95-96, 45 (1987).
8. E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides and G.D.Chryssikos, Phys.Chem.Glasses, 28, 203 (1987).
9. E.I.Kamitsos, and M.A.Karakassides, Phys.Chem.Glasses, 30, 19 (1989).
10. E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides and G.D.Chryssikos, Phys.Chem.Glasses in press, (1989).
11. G.D.Chryssikos, E.I.Kamitsos and M.A.Karakassides, Phys.Chem.Glasses, in press, (1989).
12. T.W.Brill, Phil.Res.Rep.Suppl., No 2 (1962).
13. E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides, A.P.Patsis and G.D.Chryssikos, J.Non-Cryst.Solids, in press (1989).
14. G.D.Chryssikos, E.I.Kamitsos, A.P.Patsis and M.A.Karakassides, J.Non-Cryst.Solids, in press (1989).