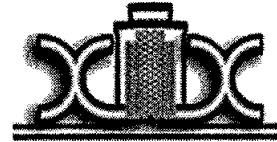


**ΧΙΧ ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
& ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**



Θεσσαλονίκη 21 – 24 Σεπτεμβρίου 2003

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

*Επιμέλεια Έκδοσης
Χρ. Β. Λιούτας, Επίκ. Καθηγητής*

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2004



ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΒΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ

Χ.Π.Ε. Βαρσάμης, Α. Βεγίρη, Ε.Ι. Καμίτσος

Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Βασιλέως
Κωνσταντίνου 48, 11635 ΑΘΗΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παρουσιάζονται χαρακτηριστικές δομικές και δυναμικές ιδιότητες ιοντικών βορικών υαλών του τύπου $xM_2O-(1-x)B_2O_3$ ($M^+=Li, Cs$), που προέκυψαν από μεθόδους μοριακής δυναμικής, σε συνάρτηση με τη χημική σύσταση (x, M) και τη θερμοκρασία. Η δομή τοπικής έκτασης του βορικού πλέγματος, εκφρασμένη με τα γραμμομοριακά κλάσματα των βορικών τετραεδρικών και τριγωνικών μονάδων, παρουσιάζει εξάρτηση τόσο από το περιεχόμενο της ύαλου σε αλκαλικό οξείδιο (x) και τη θερμοκρασία, όσο και από το είδος του αλκαλίου (M). Η διερεύνηση της φύσης των πλεγματικών θέσεων υποδοχής των κατιόντων έδειξε την ύπαρξη δύο διακριτών τύπων θέσεων αποτελούμενες από γεφυρωμένα και τερματικά άτομα οξυγόνου (θέσεις nb, non-bridging) ή μόνο από γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου του βορικού πλέγματος (θέσεις b, bridging). Κατιόντα που καταλαμβάνουν θέσεις των τύπων αυτών χαρακτηρίζονται ως M^{nb} και M^b , αντίστοιχα, και παρουσιάζουν διαφορές στις δυναμικές τους ιδιότητες τόσο σε μικρούς όσο και σε μεγάλους χρόνους. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι οι δονήσεις των κατιόντων στις πλεγματικές θέσεις ισορροπίας είναι ενεργές στην περιοχή του άπω υπερύθρου, με τα κατιόντα M^{nb} να δείχνουν σαφή μετατόπιση προς υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με αυτά του τύπου M^b . Επιπλέον, η κινητικότητα των κατιόντων διαμέσου θέσεων τύπου nb παρουσιάζεται αυξημένη (κατά περίπου 50%) σε σχέση με την μέση κινητικότητα όλων των μεταλλοκατιόντων.

Λέξεις Κλειδιά:

Ιοντικές ύαλοι, μοριακή δυναμική, δομικές-δυναμικές ιδιότητες υαλών

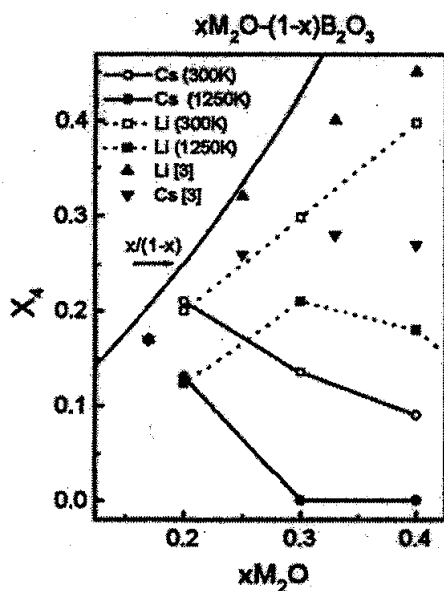
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Λόγω έλλειψης περιοδικότητας του υαλώδους πλέγματος, η μελέτη των ιοντικών υαλών με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τη διερεύνηση των δομικών και δυναμικών τους ιδιοτήτων. Στα πλαίσια αυτά, παρουσιάζεται η δομική και δυναμική μελέτη βορικών υαλών $xM_2O-(1-x)B_2O_3$ ($M=Li, Cs$) σε συνάρτηση με τη χημική σύσταση (x, M) και τη θερμοκρασία. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο NVE σε συλλογές ≈ 512 σωματιδίων σε κυβικό κουτί με περιοδικές οριακές συνθήκες και διαστάσεις που προκύπτουν από πειραματικές τιμές πυκνότητας των υπό μελέτη υαλών. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων είναι τύπου Born-

Mayer-Huggins με επιπρόσθετο αρμονικό όρο για τις γωνίες O-B-O για την καλύτερη σταθεροποίηση των βορικών μονάδων^{1,2}. Ως ολοκληρωτής χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Gear με βήμα 0.96 fs. Το αρχικό τήγμα θερμοκρασίας 6000 K ψύχθηκε στην τελική θερμοκρασία σε 5 κύκλους αποτελούμενους από ένα γρήγορο (2 ps) και ένα αργό στάδιο ψύξης (10 ps). Ο χρόνος ισορροπίας του τελικού σταδίου ήταν 30 ps ενώ οι ιδιότητες του συστήματος καταγράφηκαν για τα επόμενα 180 ps.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η δομή τοπικής έκτασης (short-range order, SRO) των υάλων $xM_2O-(1-x)B_2O_3$ προσδιορίστηκε από τις ακτινικές συναρτήσεις κατανομής (RDF) των ατόμων B-O των οποίων η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στις αποστάσεις πρώτων γειτόνων B-O σε τριγωνικές, $B\text{O}_3$, $B\text{O}_2^-$ και $B\text{O}_2^{2-}$, και τετραεδρικές βορικές μονάδες, $B\text{O}_4^-$ (όπου 0 συμβολίζει το γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου μεταξύ δύο ατόμων βορίου). Η παρουσία τριγωνικών και τετραεδρικών μονάδων επιβεβαιώνεται από τις συναρτήσεις κατανομής των γωνιών O-B-O με χαρακτηριστικές κορυφές στις 120° και 110° αντίστοιχα. Η ολοκλήρωση της πρώτης κορυφής των RDF(B-O) δίνει το μέσο αριθμό σύνταξης του βορίου, $\langle B(O) \rangle$, από τον οποίο υπολογίζεται το γραμμομοριακό κλάσμα των μονάδων $B\text{O}_4^-$, X_4 με τη σχέση $X_4 = \langle B(O) \rangle^{-3}$. Τα γραμμομοριακά κλάσματα των μονάδων $B\text{O}_4^-$, X_2 και $B\text{O}_2^{2-}$, X_1 , προκύπτουν από τον προσδιορισμό των τερματικών ατόμων οξυγόνου (NBO: non-bridging oxygen) και του αριθμού τους ανά τριγωνική βορική μονάδα². Ένα άτομο οξυγόνου χαρακτηρίζεται ως NBO όταν δεν βρίσκεται άτομο βορίου σε απόσταση μικρότερη των 2 Å, που αντιστοιχεί στο πρώτο ελάχιστο της



Σχ. 1: Γραμμομοριακά κλάσματα X_4 βορικών υάλων Li και Cs συναρτήσει της σύστασης και της θερμοκρασίας και πειραματικά δεδομένα NMR θερμοκρασίας δωματίου. Η καμπύλη $x/(1-x)$ είναι η τιμή X_4 όταν οι μονάδες $B\text{O}_4^-$ αποτελούν το μοναδικό είδος φορτισμένων βορικών μονάδων.

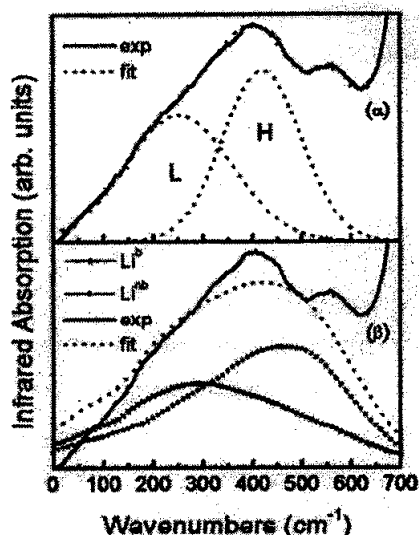
RDF(B-O) και το οποίο είναι σχεδόν ανεξάρτητο της σύστασης και της θερμοκρασίας. Οι υπολογισμένες τιμές των κλασμάτων X_4 για τις υάλους $xM_2O-(1-x)B_2O_3$ ($M=Li, Cs$) παρουσιάζονται στο Σχήμα 1 σε συνάρτηση με το x και τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται, οι υπολογισμένες τιμές X_4 σε θερμοκρασία δωματίου είναι μικρότερες από τα πειραματικά δεδομένα NMR³, και συστηματικά χαμηλότερες από την καμπύλη $x/(1-x)$, που αντιστοιχεί στην τιμή X_4^* στην περίπτωση που οι φορτισμένες μονάδες είναι μόνο τα τετράεδρα $B\text{O}_4^-$, για όλες τις θερμοκρασίες. Η πρώτη παρατήρηση οφείλεται στο γεγονός ότι οι προσομοιωμένες συστάσεις χαρακτηρίζονται από ρυθμούς ψύξης κατά πολύ μεγαλύτερους από εκείνους των εργαστηριακών συστάσεων, με συνέπεια η θερμοκρασία στη οποία "παγώνει" το τήγμα

στη στερεά φάση να διαφέρει στις δύο περιπτώσεις. Το αποτέλεσμα είναι ότι στις προσομοιωμένες συστάσεις ευνοούνται οι τριγωνικές μονάδες με NBO σε σχέση με τις θερμοδυναμικά σταθερότερες μονάδες $B\text{O}_4^-$, όπως έχει δειχθεί θεωρητικά⁴ και πειραματικά^{5,6}. Η δεύτερη παρατήρηση συνηγορεί στη συνύπαρξη τετραέδρων $B\text{O}_4^-$ και τριγωνικών φορτισμένων μονάδων με NBO, $B\text{O}_2\text{O}^-$ και $B\text{O}_2^{2-}$ για $x \geq 0.2$. Μάλιστα, όσο αυξάνει το περιεχόμενο αλκαλικού οξειδίου το κλάσμα X_4 αποκλίνει εντονότερα από την καμπύλη $x/(1-x)$ με συνέπεια την περαιτέρω αύξηση του πληθυσμού των μονάδων $B\text{O}_2\text{O}^-$ και $B\text{O}_2^{2-}$. Τα δεδομένα του Σχήματος 1 δείχνουν σαφή εξάρτηση της πλεγματικής δομής από τη θερμοκρασία. Ειδικότερα, αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του κλάσματος των τετραέδρων $B\text{O}_4^-$ προς όφελος των κλασμάτων των μονάδων $B\text{O}_2\text{O}^-$ και $B\text{O}_2^{2-}$. Επιπλέον, για την ίδια σύσταση, υπάρχει και σημαντική εξάρτηση της δομής από το είδος του αλκαλίου, με τη δομή των ύαλων Cs να αποτελείται συστηματικά από μεγαλύτερο αριθμό τριγωνικών μονάδων με NBO. Το αποτέλεσμα αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι οι μονάδες $B\text{O}_2\text{O}^-$ και $B\text{O}_2^{2-}$ χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο σε σχέση με τα τετράεδρα $B\text{O}_4^-$ που απαιτείται για να ενσωματωθεί το μεγαλύτερο σε μέγεθος Cs στο υαλώδες πλέγμα.

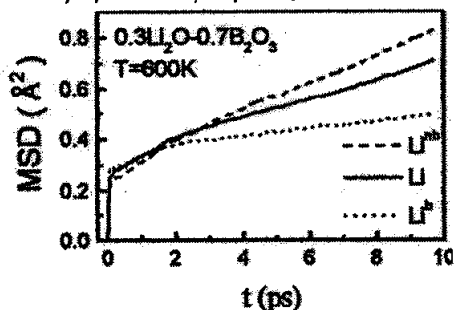
Στη συνέχεια, εστιάζουμε στη φύση και κατανομή των πλεγματικών θέσεων υποδοχής των κατιοντικών φορέων φορτίου που αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την κατανόηση του μηχανισμού ιοντικής αγωγιμότητας. Προηγούμενες μελέτες φασματοσκοπίας άπω υπερύθρου έδειξαν την ύπαρξη δύο τουλάχιστον διακριτών κατανομών για τις θέσεις υποδοχής των κατιόντων^{7,8}. Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής δείχνουν ότι είναι εφικτός ο διαχωρισμός των θέσεων υποδοχής των κατιόντων ανάλογα με το είδος των ατόμων οξυγόνου που τις απαρτίζουν. Ειδικότερα, υπάρχουν θέσεις όπου αποτελούνται μόνο από γεφυρωμένα (bridging) άτομα οξυγόνου (b-θέσεις) και θέσεις που έχουν και NBO άτομα οξυγόνου πλην των γεφυρωμένων (nb-θέσεις). Με παρόμοιο τρόπο, τα κατιόντα διαχωρίζονται σε M^b και M^{nb} , αν βρίσκονται σε χρόνο μεγαλύτερο του 80% του χρόνου προσομοίωσης σε b- και nb-θέσεις, αντίστοιχα. Η διάκριση αυτή των κατιόντων διαφαίνεται στις δυναμικές τους ιδιότητες σε μικρούς και μεγάλους χρόνους. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα δονητικών τους καταστάσεων, $\Phi(\omega)$, μπορεί να υπολογιστεί από το μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού των ταχυτήτων τους:

$$\Phi(\omega) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{v}_j(\omega) \cdot \vec{v}_j(0) \right\rangle$$

όπου $\vec{v}_j(t)$ η ταχύτητα του κατιόντος j στο χρόνο t και N ο συνολικός τους αριθμός. Τα υπολογισμένα φάσματα $\Phi(\omega)$ σε θερμοκρασία δωματίου για τα κατιόντα Li^b και Li^{nb} απεικονίζονται στο Σχήμα 2 για τη σύσταση $0.3\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{B}_2\text{O}_3$, σε σύγκριση με το αντίστοιχο πειραματικό φάσμα⁸ αναλυμένο σε συνιστώσες τύπου Gauss. Είναι φανερό ότι, τα φάσματα των κατιόντων Li^{nb} είναι σαφώς μετατοπισμένα προς υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με αυτά του τύπου Li^b , λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας φορτίου των θέσεων nb. Επίσης, τα αποτελέσματα



Σχ. 2: (α) Φάσμα άπω υπεράθρου της ύαλου $0.3\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{B}_2\text{O}_3$ σε $T=300\text{ K}$, αναλυμένο σε ταινίες Gauss (L, H). (β) Φάσματα $\Phi(\omega)$ για τα ιόντα Li^b και Li^{pb} στην ίδια σύσταση και θερμοκρασία και προσομοίωση του πειραματικού φάσματος.



Σχ. 3: Οι συναρτήσεις MSD για τα κατιόντα Li^b , Li^{pb} και όλα τα Li.

ερμηνεύουν την προέλευση των ταινιών H και L και δείχνουν ότι η συνιστώσα H προέρχεται κυρίως από τα κατιόντα Li^n , ενώ η ταινία L από τα κατιόντα Li^b .

Οι δυναμικές ιδιότητες των κατιόντων σε μεγάλους χρόνους διερευνήθηκαν με τον υπολογισμό του μέσου τετραγώνου των μετατοπίσεων τους (MSD) και του συντελεστή διάχυσης τους στο υαλώδες πλέγμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 3, όπου τα κατιόντα τύπου pb χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ευκινησία και συντελεστή διάχυσης. Το αποτέλεσμα αυτό εξηγείται με την τάση γεινίασης των ατόμων NBO και το μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο γύρω τους, παράγοντες που ευνοούν τη διάχυση των Li^b στο υαλώδες πλέγμα. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν για τις συστάσεις του Cs.

Η παρούσα εργασία εντάσσεται στο πλαίσιο του προγράμματος "Αριστεία" του ΙΘΦΧ "Νανοδομημένα ανόργανα και οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά" με χρηματοδότηση της ΓΓΕΤ.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 A.H. Verhoef and H.W. den Hartog, J. Non-Cryst Solids 182, 235 (1995).
- 2 C.P.E. Varsamis, A. Vegiri and E.L. Kamitsos, Phys. Rev. B 65, 104203 (2002).
- 3 J. Zhong and P.J. Bray, J. Non-Cryst. Solids 111, 67 (1989).
- 4 R.J. Araujo, J. Non-Cryst. Solids 58, 201 (1983).
- 5 J.F. Stebbins and S.E. Ellsworth, J. Am. Ceram. Soc. 79, 2247 (1996).
- 6 C.P. Varsamis, E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos, Phys. Rev. B 60, 3885 (1999).
- 7 E.L. Kamitsos, A.P. Patsis and G.D. Chryssikos, J. Non-Cryst. Solids 152, 246 (1993).
- 8 E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos, Solid State Ionics 105, 75 (1998).