



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»**

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΒΟΡΙΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ
ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ Ga_2O_3**

ANTONEΛA ANANIAΔOY

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Εσώφυλλο:

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Κεραμικά και Πορώδη Υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΒΑΘΜΙΑ

.....Επιβλέπων

.....

- 1. Καρακασίδης Μιχαήλ**, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
- 2. Αγαθόπουλος Συμεών**, Αναπληρωτής Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων
- 3. Παπαγιάννης Δημήτριος**, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προηγμένα Υλικά».

Κρίνεται απαραίτητο να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Καταρχάς, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή του ΤΜΕΥ κ. Μ. Καρακασίδη για την υπόδειξη του θέματος, την καθοδήγηση και την άριστη συνεργασία. Επίσης, ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σ. Αγαθόπουλο και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δ. Παπαγιάννη του ΤΜΕΥ.

Οφείλω να ευχαριστήσω τον Επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Ι. Κούτσελα για τους υπολογισμούς των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Ευχαριστώ θερμά την Υποψήφια Διδάκτορα Χριστίνα Γιώτη για τη συνεχή καθοδήγηση και υποστήριξη κατά τη διάρκεια διπλωματικής εργασίας, τόσο στα πειράματα όσο και σε θεωρητικά ζητήματα. Επίσης, ευχαριστώ την Υποψήφια Διδάκτορα Κυριακή Τσίρκα για τις μετρήσεις Raman, την κα. Χ. Παπαχριστοδούλου για τις μετρήσεις XRD του συστήματος που μελέτησα και όλα τα μέλη του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών για τη βοήθειά τους.

Το μεγαλύτερο «ευχαριστώ» το οφείλω στην οικογένειά μου και ιδιαίτερα τους γονείς μου, για την αμέριστη στήριξή τους – υλική και ηθική – καθ' όλα τα χρόνια των σπουδών μου και για τη συμπαράστασή τους σε κάθε επιλογή μου. Τους αφιερώνω, λοιπόν, αυτή την προσπάθεια! Τέλος, ευχαριστώ όλους τους φίλους μου, που με ενθάρρυναν σε κάθε δύσκολη κατάσταση, κάνοντάς την ευκολότερη!

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η παρασκευή και μελέτη βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου με Ga_2O_3 , συστάσεων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$.

Σε πρόσφατη μελέτη, το τριαδικό σύστημα βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου, συστάσεων $x\text{SrO} \cdot (1 - x)[0.68\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.32\text{P}_2\text{O}_5]$, για $0.40 \leq x \leq 0.68$ παρουσίασε υψηλή χημική σταθερότητα. Σε άλλες μελέτες, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη Ga_2O_3 σε φωσφορικές υάλους ψευδαργύρου ενισχύει επίσης την χημική τους ανθεκτικότητα.

Μελέτες συστημάτων $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ και $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ έδειξαν ότι οι υάλιοι που περιέχουν στρόντιο παρουσιάζουν βιοενεργότητα. Επίσης, σύμφωνα με μελέτη του συστήματος $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$, οι υάλιοι οδηγούν στον σχηματισμό υδροξυαπατίτη κατά την παραμονή τους σε SBF, έχοντας παράλληλα αντιμικροβιακή δράση.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη του συστήματος $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ και η επίδραση του συνδυασμού SrO και Ga_2O_3 σε βοριοφωσφορικές υάλους ως προς την χημική ανθεκτικότητα και τη βιοενεργότητα. Πρέπει να σημειωθεί, ότι η βιοενεργότητα μιας υάλου προϋποθέτει σχετικά ενδιάμεσες τιμές χημικής ανθεκτικότητας καθώς, μία υάλος με πολύ υψηλή χημική ανθεκτικότητα δεν δύναται να παρουσιάζει βιοενεργότητα.

Το πρώτο κεφάλαιο, της εισαγωγής, ξεκινά με μια ιστορική αναδρομή των υάλων. Περιγράφονται βασικές έννοιες των υάλων, όπως η υαλώδης κατάσταση και γίνεται αναφορά στις δομικές προσεγγίσεις και τη θερμική συμπεριφορά των υάλων. Επιπλέον, αναλύονται οι δομές βορικών, φωσφορικών υάλων και υάλων γαλλίου. Τέλος, γίνεται μια συνοπτική αναφορά στα βιοϋλικά.

Το δεύτερο κεφάλαιο αφορά τη θεωρία των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για το σύστημα των υάλων που μελετήθηκε και της προσομοίωσης μοριακής δυναμικής. Περιγράφονται οι κανονικοί τρόποι δόνησης των μορίων και οι αρχές λειτουργίας των δονητικών φασματοσκοπιών IR και Raman.

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται θεωρητικά στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υάλων που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, διατυπώνεται η Αρχή του Αρχιμήδη, η οποία εφαρμόζεται για τον υπολογισμό της πυκνότητας των υάλων. Επίσης, γίνεται λόγος για την ικανότητα των υάλων να αντιστέκονται στη διάβρωση (χημική ανθεκτικότητα). Τέλος,

γίνεται αναφορά στη βιοενεργότητα, σε ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου και στον υδροξυαπατίτη.

Στο τέταρτο κεφάλαιο (πειραματικό μέρος), περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες για την παρασκευή των υάλων και του SBF, για τις μετρήσεις πυκνότητας και τη μελέτη χημικής ανθεκτικότητας και βιοενεργότητας των υάλων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, αρχικά, παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση παλαιότερων μελετών φωσφορικών, βορικών υάλων και υάλων γαλλίου. Έπειτα, ακολουθεί η ανάλυση της δομής του εξεταζόμενου συστήματος από τα φάσματα Raman και IR, καθώς και με υπολογισμούς προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Η μελέτη μοριακής δυναμικής (MD) έδειξε ενδιαφέροντα αποτελέσματα για το κοντινό περιβάλλον των στοιχείων των υάλων σε γενική συμφωνία με τα αποτελέσματα των τεχνικών Raman και IR. Υπολογίστηκαν αποστάσεις δεσμών, γεωμετρίες και αριθμοί σύνταξης και μελετήθηκαν οι τάσεις δημιουργίας ή καταστροφής των διαφόρων μονάδων που αποτελούν το υαλώδες δίκτυο της κάθε υάλου.

Στο έκτο και τελευταίο κεφάλαιο μελετώνται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των υάλων, όπως πυκνότητα, μοριακός όγκος, ταχύτητα διάλυσης, η χημική ανθεκτικότητα και η βιοενεργότητα. Ως αποτέλεσμα της συγκεκριμένης μελέτης, προκύπτει ότι οι συστάσεις των βοριοφωσφορικών υάλων που αξιολογήθηκαν δεν παρουσίασαν σημαντικές ενδείξεις βιοενεργότητας ενώ, παράλληλα, και η χημική ανθεκτικότητα κυμάνθηκε σε χαμηλές τιμές. Η αντικατάσταση του P_2O_5 από το Ga_2O_3 επηρέασε αρνητικά τις τιμές της χημικής ανθεκτικότητας και οδήγησε σε δομικές ανακατατάξεις στο υαλώδες δίκτυο, που ευνοούν τις αντιδράσεις υδρόλυσης και διάλυσης του υλικού στο απεσταγμένο νερό.

ABSTRACT

The present master thesis deals with the preparation and study of strontium borophosphate glasses with Ga_2O_3 , and compositions $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, for $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$.

In current study, the ternary system of strontium borophosphate glasses with compositions $x\text{SrO} \cdot (1 - x)[0.68\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.32\text{P}_2\text{O}_5]$, for $0.40 \leq x \leq 0.68$ showed high chemical stability. In other studies, was found that the addition of Ga_2O_3 in zinc phosphate glasses improves also their chemical durability.

Studies in the system of $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{KO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ showed that the glasses containing strontium were bioactive. Also, according the study of $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ system, the glasses occur to the formation of hydroxyapatite during their stay in SBF, having at the same time antibacterial effect.

The purpose of this master thesis was the study of $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ system and the effect of SrO and Ga_2O_3 combination in borophosphate glasses on chemical durability and bioactivity. It is notable, that the bioactivity of a glass requires intermediate values of chemical durability, as a glass with high chemical durability is not possible to present bioactivity.

The first chapter, the introduction, starts with a historical flash of glasses. Basic concepts of glasses are described, such as the glassy state and a reference is made for the structural approaches and the thermal behavior of glasses. Furthermore, borate, phosphate and gallate glass structures are described. Finally, a brief report is made to bio-materials.

The second chapter concerns the theory of the characterization techniques used for the glass system studied and the molecular dynamics simulation. The normal modes of vibration of the molecules and the principles of IR and Raman vibration spectroscopy are described.

The third chapter refers theoretically to the physical and chemical properties of the glasses studied. Specifically, the Archimedes Principle is formulated, which is applied for the calculation of glass density. Moreover, the ability of glass to resist of corrosion (chemical durability) is referred. Finally, reference is made to bioactivity, calcium phosphate compounds and hydroxyapatite.

In the fourth chapter (experimental part), experimental procedures for the preparation of glass and SBF, for density measurements and the study of chemical resistance and bioactivity of the glasses are described.

In the fifth chapter, initially, a literature review of earlier studies of phosphate, borate glasses and gallate glasses is presented. Then, follows the analysis of the structure of the studied system using the Raman and IR spectra, and the molecular dynamics simulations results. The molecular dynamics study (MD) showed interesting results for the nearby environment of glass components in general agreement with the results of Raman and IR techniques. Bond lengths, geometries, and coordination numbers were calculated and trends in the creation or destruction of the various units that make up the vitreous of each glass were studied.

The sixth and final chapter investigates the physical and chemical properties of glasses, such as density, molecular volume, dissolution rate, chemical durability and bioactivity. As a result of this study, it appears that the compositions of the borophosphate glasses evaluated didn't show significant evidence of bioactivity, while the chemical durability ranged in low values. Substitution of P_2O_5 by Ga_2O_3 has adversely affected chemical resistance values and has led to structural rearrangements in the vitreous network, favoring the hydrolysis and dissolution reactions of the material in distilled water.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1	ΦΥΣΙΚΑ ΓΥΑΛΙΑ	1
1.2	ΤΑ ΓΥΑΛΙΑ ΑΝΑ ΤΟΥΣ ΑΙΩΝΕΣ	2
1.2.1	Ιστορική αναδρομή	2
1.2.2	Το γυαλί στη νέα εποχή	7
1.3	Η ΥΑΛΩΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	9
1.4	ΔΟΜΗ ΥΑΛΟΥ	10
1.4.1	Δομική προσέγγιση για το σχηματισμό υάλου	10
1.4.2	Μοντέλο συνεχούς τυχαίου δικτύου	13
1.5	ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΑΛΩΝ	15
1.6	ΒΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ.....	17
1.7	ΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ.....	21
1.7.1	Δομή φωσφορικών υάλων	21
1.7.2	Διαδικές φωσφορικές υάλοι.....	23
1.8	ΥΑΛΟΙ ΓΑΛΛΙΟΥ	24
1.9	ΒΙΟΪΛΙΚΑ	25
2.	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ	27
2.1	ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ & ΥΛΗΣ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	27
2.2	ΔΟΝΗΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	28
2.2.1	Μοριακές δονήσεις	28
2.2.2	Κανονικοί τρόποι δόνησης	29
2.2.3	Φασματοσκοπία IR	29
2.2.4	Φασματοσκοπία Raman.....	30
2.3	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ	32
3.	ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	37

3.1	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ.....	37
3.1.1	Υπολογισμός πυκνότητας.....	37
3.2	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ.....	37
3.3	ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ.....	38
3.3.1	Εισαγωγή.....	38
3.3.2	Ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου – Υδροξυαπατίτης.....	38
4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	41
4.1	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΑΛΩΝ.....	41
4.2	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ SIMULATED BODY FLUID (SBF).....	42
4.3	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΥΣΚΕΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	44
4.3.1	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).....	44
4.3.2	Φασματοσκοπία Raman.....	45
4.3.3	Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	45
4.4	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ.....	45
4.5	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	46
4.6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ.....	47
5.	ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΥΑΛΩΝ.....	49
5.1	Η ΥΑΛΟΣ P_2O_5 – ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΚΑΙ IR – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	49
5.2	Η ΥΑΛΟΣ B_2O_3 – ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΚΑΙ IR – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	50
5.3	ΔΥΑΔΙΚΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ...54	
5.3.1	Υαλοι $x Ga_2O_3 \cdot (1-x) P_2O_5$	54
5.3.2	Υαλοι $x SrO \cdot (1-x) P_2O_5$	56
5.4	ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ $SrO - B_2O_3 - P_2O_5 - Ga_2O_3$	59
5.4.1	Ανάλυση φασμάτων Raman.....	59
5.4.2	Ανάλυση φασμάτων IR.....	62

5.5	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ	65
5.5.1	Εισαγωγή	65
5.5.2	Προσδιορισμός παραμέτρων ατόμων	67
5.5.3	Προσδιορισμός δυναμικού.....	67
5.5.4	Προσδιορισμός συνθηκών προσομοίωσης	68
5.5.5	Αποτελέσματα προσομοιώσεων	69
6.	ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΑΛΩΝ.....	81
6.1	ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ – ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΟΓΚΟΙ.....	81
6.2	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	82
6.3	ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ	88
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	91
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	99

Εικόνα 1.1. Αναπαράσταση δομής (α) κρυστάλλου A_2O_3 και (β) A_2O_3 υάλου.	12
Εικόνα 1.2. Μεταβολή του όγκου ενός τήγματος απλού υαλοσχηματιστή μαζί με εκείνο του κρυστάλλου. Ο ρυθμός ψύξης για την καμπύλη α είναι υψηλότερος από εκείνον για την καμπύλη β (σχηματικά).	16
Εικόνα 1.3. Η υπέρθεση των τροχιακών στο B_2O_3 : (1) σ-ηλεκτρόνια, (2) π-ηλεκτρόνια, (3) μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων.	18
Εικόνα 1.4. Διαφορετικές δομικές μονάδες που υπάρχουν σε βορικές υάλους αλκαλίων.	19
Εικόνα 1.5. Κλάσμα των ατόμων βορίου σε τετραεδρική συμμετρία (N_4) για τις βορικές υάλους αλκαλίων.	20
Εικόνα 1.6. Φωσφορικές τετραεδρικές δομές που μπορεί να υπάρχουν σε φωσφορικές υάλους.	22
Εικόνα 2.1. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα στην κλίμακα μήκους κύματος σε μέτρα.	27
Εικόνα 2.2. Διάγραμμα των διαδικασιών σκέδασης Rayleigh και Raman. Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση δόνησης n βρίσκεται κάτω με τις καταστάσεις αυξανόμενης ενέργειας πάνω από αυτή. Τόσο η χαμηλή ενέργεια (βέλη προς τα πάνω) όσο και η σκεδαζόμενη ενέργεια (βέλη προς τα κάτω) είναι πολύ μεγαλύτερες από την ενέργεια μιας δόνησης.	31
Εικόνα 2.3. Σχηματική απεικόνιση της πλήρωσης του χώρου του συστήματος με την επαναλαμβανόμενη κυψελίδα.	34
Εικόνα 2.4. Δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones.	35
Εικόνα 4.1. Μεταλλικές πλάκες ορείχαλκου για ψύξη με «splat-cooling».	42
Εικόνα 4.2. Πειραματική διάταξη για μετρήσεις πυκνότητας.	46
Εικόνα 5.1. Φάσματα Raman (πάνω) και απορρόφησης IR (κάτω) για την ύαλο P_2O_5	49
Εικόνα 5.2. Φάσματα IR για τις υάλους $xBaO \cdot (1-x)B_2O_3$ (αριστερά) και $xMgO \cdot (1-x)B_2O_3$ (δεξιά). (35).....	50
Εικόνα 5.3. Φάσματα Raman των υάλων $xBaO \cdot (1-x)B_2O_3$ για $0 \leq x \leq 0.33$ (αριστερά) και $0.40 \leq x \leq 0.47$ (δεξιά). (35).....	52
Εικόνα 5.4. Φάσμα Raman των υάλων $xMgO \cdot (1-x)B_2O_3$. (35).....	53
Εικόνα 5.5. Φάσματα Raman (αριστερά) και IR (δεξιά) για το κρυσταλλικό $Ga(PO_3)_3$ καθώς και για τις υάλους $xGa_2O_3 \cdot (1-x)P_2O_5$ (x =γραμμομοριακό κλάσμα των συστάσεων). (18) ..	56
Εικόνα 5.6. Φάσματα IR (αριστερά) και Raman (δεξιά) για τις υάλους $xSrO \cdot (1-x)P_2O_5$ (x =γραμμομοριακό κλάσμα των συστάσεων). (59).....	57
Εικόνα 5.7. Φάσματα Raman των υάλων $0.58SrO \cdot 0.14B_2O_3 \cdot (0.28-x)P_2O_5 \cdot xGa_2O_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$	60

Εικόνα 5.8. Φάσματα IR των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$	63
Εικόνα 5.9. Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής $G(r)$ (RDF) των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ για $(\alpha) x=0, (\beta) x=0.04$ και $(\gamma) x=0.24$	70
Εικόνα 5.10. Κατανομές αριθμών σύνταξης (CN) των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ για $(\alpha) x=0, (\beta) x=0.04$ και $(\gamma) x=0.24$ συναρτήσει των ενδοατομικών αποστάσεων.	76
Εικόνα 5.11. Κατανομές αριθμών σύνταξης (CN) για B, P, Ga) για $(\alpha) x=0, (\beta) x=0.04$ και $(\gamma) x=0.24$ συναρτήσει των ενδοατομικών αποστάσεων σε μεγέθυνση.	77
Εικόνα 5.12. Δομικά στιγμιότυπα των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ για $(\alpha) x=0, (\beta) x=0.04$ και $(\gamma) x=0.24$	79
Εικόνα 6.1. Εξάρτηση της πυκνότητας και του μοριακού όγκου των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ από το περιεχόμενο x σε Ga_2O_3	82
Εικόνα 6.2. Δομή φωσφορικών υάλων. Α) Στο P_2O_5 κάθε φωσφορικό τετράεδρο συνδέεται με άλλα τρία. Β) Η προσθήκη τροποποιητών προκαλεί διάσπαση των δεσμών και ο αριθμός των αγεφύρωτων οξυγόνων στην ύαλο αυξάνεται.	83
Εικόνα 6.3. Σχηματική απεικόνιση της γεφύρωσης φωσφορικών αλυσίδων από τα κατιόντα ασβεστίου.	84
Εικόνα 6.4. Τα δύο στάδια του μηχανισμού διάλυσης φωσφορικών υάλων σε υδατικό διάλυμα. Α) Αντίδραση ανταλλαγής ιόντων Β) διάρρηξη δεσμών P – O – P.	84
Εικόνα 6.5. Σχηματική αναπαράσταση της υδρόλυσης βορικών μονάδων (α) τριγωνικών και (β) τετραεδρικών.	85
Εικόνα 6.6. Εξάρτηση του λογαρίθμου ταχύτητας διάλυσης ($\log D_R$) των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ από το περιεχόμενο x του Ga_2O_3 . Τα δεδομένα αφορούν πειράματα σε θερμοκρασία δωματίου (RT).	87
Εικόνα 6.7. Φάσματα Raman των υάλων πριν και μετά την παραμονή τους στο SBF για 28 ημέρες.	89
Εικόνα 6.8. Φάσμα Raman της ύαλου πριν και μετά την παραμονή της στο SBF για 28 ημέρες. Παρατίθεται επίσης και το φάσμα του τεχνητού HA.	90

Πίνακας 4.1. Συστάσεις και συνθήκες παρασκευής των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$.	42
Πίνακας 4.2. Αντιδραστήρια για την παρασκευή SBF (pH=7.4, 1L).	43
Πίνακας 4.3. Ιοντικές συγκεντρώσεις (mM) του SBF και του πλάσματος του ανθρώπινου αίματος.	44
Πίνακας 5.1. Οι συστάσεις των υάλων και οι αντίστοιχες ονομασίες τους.	66
Πίνακας 5.2. Διαστάσεις των κελιών προσομοίωσης.	66
Πίνακας 5.3. Φορτίο και μάζα ατόμων.	67
Πίνακας 5.4. Τιμές παραμέτρων δυναμικού Lennard-Jones.	68
Πίνακας 5.5. Συνθήκες προσομοίωσης.	68
Πίνακας 5.6. Κύριες ενδοατομικές αποστάσεις (Å) των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$.	71
Πίνακας 5.7. Κύριοι αριθμοί σύνταξης των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$.	78
Πίνακας 6.1. Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$.	81
Πίνακας 6.2. Πειραματικά δεδομένα χημικής ανθεκτικότητας των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot(0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$ για 1, 3 και 6 ημέρες σε απεσταγμένο νερό, σε θερμοκρασία δωματίου.	86

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΦΥΣΙΚΑ ΓΥΑΛΙΑ

Ενώ ο άνθρωπος κατασκεύασε γυαλιά για να ικανοποιήσει τις ανάγκες του και να εκφράσει τα συναισθήματά του, ορισμένα γυαλιά δημιουργήθηκαν επίσης στην φύση, αλλά με βίαιο τρόπο. Το ηφαιστειακό λιωμένο μάγμα από τα έγκατα της γης ψύχθηκε σχηματίζοντας γυαλιά. Έγινε γνωστό ότι τεράστιες μετεωρικές προσκρούσεις παραμόρφωσαν την επιφάνεια της γης δημιουργώντας λιωμένες λίμνες έξω από τον φλοιό της, οι οποίες σε επόμενες προσκρούσεις ξεχείλισαν και σχημάτισαν μικρότερα κομμάτια γυαλιού. Ο οψιδιανός (ή οψιανός) είναι ένα ηφαιστειακό αλουμινο-πυριτικό γυαλί που περιέχει οξείδια Na, K, Ca, Fe και ίχνη από οξείδιο του Mn. Τα γυαλιά οψιδιανού είναι εκατομμυρίων ετών και τα περισσότερα από αυτά πρέπει να έχουν κρυσταλλωθεί λόγω των αντίξοων και μεταβαλλόμενων καιρικών συνθηκών στην ιστορία της γης. Οι ιμπακτίτες είναι φυσικά γυαλιά που σχηματίστηκαν από αρχικά κρυσταλλικά υλικά, τα οποία μετατράπηκαν σε άμορφα από τις μετεωρικές προσκρούσεις. Τα γυαλιά που σχηματίστηκαν από τήγματα που υπέστησαν πρόσκρουση ονομάζονται «τεκτίτες» (ή τηκτίτες). Οι τεκτίτες έχουν συλλεχθεί από όλα τα μέρη του κόσμου, από την Αυστραλία, από κοιτάσματα βαθιά στη θάλασσα του Ινδικού ωκεανού, από την κεντρική Ευρώπη, από τη Λιβυκή έρημο κ.λπ. Είναι και αυτοί αλουμινο-πυριτικά γυαλιά με εξαίρεση την παρουσία MgO και μικρών ποσοτήτων TiO₂ όπως στους τεκτίτες της Αυστραλίας και της Ασίας. Οι τεκτίτες είναι τουλάχιστον 700,000 ετών. Μικρά κομμάτια τεκτιτών με διάμετρο μικρότερη από 1mm, που ονομάζονται μικρο-τεκτίτες «micro-tektites», είναι ευρέως διαδεδομένα στην επιφάνεια της γης και έχουν γενικά ανοιχτό κίτρινο-καφέ χρώμα. Η σύνθεση και η ομοιογένεια μερικών τεκτιτών από την Αυστραλία δείχνουν ότι μπορεί να είναι σεληνιακής προέλευσης. Δείγματα γυαλιού που συλλέχθηκαν από τη Λιβυκή έρημο έχουν χρώμα από απαλό κίτρινο έως κιτρινοπράσινο και περιέχουν 97% ή περισσότερο SiO₂. (1)

1.2 ΤΑ ΓΥΑΛΙΑ ΑΝΑ ΤΟΥΣ ΑΙΩΝΕΣ

1.2.1 Ιστορική αναδρομή

Η τέχνη και η τεχνολογία του γυαλιού προηγήθηκαν κατά πολύ της επιστημονικής τους κατανόησης. Οι έρευνες του αρχαίου γυαλιού μας μεταφέρουν στην απαρχή του πολιτισμού. Φαίνεται, ότι το πρώτο γυαλί κατασκευάστηκε για πρώτη φορά στη Μεσοποταμία, στη δυτική Ασία. Βρέθηκαν αντικείμενα, που χρονολογούνται στο 4000 π.Χ., τα οποία είναι καλυμμένα με χρωματιστά σμάλτα που περιέχουν ενώσεις χαλκού. Τα γυάλινα αγγεία που βρέθηκαν στην Αίγυπτο κατασκευάστηκαν μεταξύ 16ου και 14ου αιώνα π.Χ.. Η μέθοδος που υιοθετήθηκε φαίνεται να ήταν η εξής: έλιωναν τα γυαλιά, εξέβαλλαν νήματα, τα τύλιγαν γύρω από άμμο ή πυρήνα αργίλου που συγκρατούνταν σε ράβδο σιδήρου και έλιωναν ξανά τις ίνες. Οι Αιγύπτιοι χρησιμοποίησαν πολλά χημικά μέσα για τον χρωματισμό των γυαλιών. Μοτίβα συνηθίζονταν να φτιάχνονται από τη συναρμολόγηση και την εκ νέου τήξη χρωματιστών γυαλιών. Η αιγυπτιακή υαλουργία παρήκμασε γύρω στον 11ο π.Χ. αιώνα ενώ είχε εξαπλωθεί στη Συρία, την Κύπρο και σε άλλες περιοχές της Μεσογείου. Η Συρία και η Παλαιστίνη αναδείχθηκαν στα μεγαλύτερα κέντρα υαλουργίας μετά το 1000 π.Χ. Οι Σύριοι και οι Παλαιστίνιοι κατασκεύασαν «core-formed» αγγεία χρησιμοποιώντας τις ίδιες τεχνικές και χρώματα με τους Αιγύπτιους, αλλά με διαφορετικά σχήματα. Επιπλέον, ανέπτυξαν την τεχνική του φουσητού γυαλιού. Η Μακεδονία και η Ελλάδα αναδείχθηκαν επίσης κέντρα υαλουργίας γύρω στο 400 π.Χ. Εκείνη την εποχή, είχαν αναπτυχθεί οι τεχνικές παρασκευής γυάλινων επιτραπέζιων σκευών όπως δοχεία, η χρήση λαμπερών χρωμάτων και η χρήση τόνων και τροχών λείανσης για την κατασκευή στολιδιών. Ακόμη, οι Έλληνες ανέπτυξαν τεχνικές «sandwiching» με τις οποίες στρώματα χρυσού παγιδούνταν μεταξύ καθάρων γυάλινων τμημάτων. Η τεχνική σχηματισμού του μωσαϊκού αναπτύχθηκε επίσης για να προσδώσει ειδικά εφέ χρώματος.

Η εμφάνιση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας μεταξύ 3ου και 2ου αιώνα π.Χ. οδήγησε στην υαλουργία στη Ρώμη και σε άλλα μέρη της Ιταλίας. Οι μέθοδοι που προσδίδουν διαφορετικά χρώματα και αυτές του φουσητού γυαλιού είχαν γίνει αρκετά δημοφιλείς από τότε. Μία από τις μεγάλες τεχνικές που κληροδοτήθηκε από αυτή την εποχή είναι η κατασκευή γυαλιών cameo. Αυτά κατασκευάζονται με επίστρωση ενός λευκού αδιαφανούς γυαλιού πάνω σε βάση χρωματιστού γυαλιού. Τμήματα του λευκού στρώματος αποκόπτονται σε μέρη για να εκτεθεί το χρώμα του γυαλιού της βάσης και το

απομένον λευκό γυαλί σκαλίζεται με την τεχνική κοπής πολύτιμων λίθων για να δώσει ένα ανάγλυφο.

Η ιστορία της υαλουργίας στην Κίνα και την Ινδία είναι χρονολογικά ασαφής. Υπάρχουν ενδείξεις από γυάλινα αντικείμενα που βρέθηκαν σε τάφους στην Ιαπωνία, την Κορέα και την Κίνα ότι το γυαλί χρησιμοποιούνταν από τον 6ο αιώνα. Η ανάλυση κινέζικου γυαλιού αποκαλύπτει ότι περιείχαν μόλυβδο και βάριο, τα οποία χρησιμοποιούνταν τον 2ο και 3ο αι. π.Χ., τη στιγμή που η χρήση τόσο του μολύβδου όσο και του βαρίου δεν ήταν ακόμη γνωστή στην περιοχή της Μεσογείου. Πολλές ανασκαφές σε ιστορικές τοποθεσίες στην Ινδία αποκαλύπτουν ότι υπήρχε ευρεία χρήση γυάλινων αντικειμένων ήδη από τον 5ο αιώνα π.Χ.. Αυτά τα γυαλιά επίσης περιείχαν μόλυβδο. Λογοτεχνικές μαρτυρίες αποκαλύπτουν ότι η αρχαιότητα των ινδικών γυαλιών πρέπει να είναι τόσο παλιά όσο και η Βεδική περίοδος (η χρήση της σανσκριτικής λέξης «Kacha» για το γυαλί βρέθηκε στο «Yajurveda» γύρω στο 1200 π.Χ. και στο «Shathapatha and Taithriya Brahmanas» γύρω στο 1000 π.Χ.). Η ανάλυση των γυαλιών από το Takshashila αποκαλύπτει ότι η προσθήκη οξειδίων Ca και Mg και της αλούμινας ήταν ευρέως γνωστή ακόμη και τον 6ο αιώνα π.Χ. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι γυάλινα βραχιόλια ήταν βασικά κοσμήματα των γυναικών Hindu ακόμη και στην προ-Βουδιστική περίοδο.

Οι επόμενες σημαντικές εξελίξεις έλαβαν χώρα στις περιοχές των Βυζαντινών (Ελληνική Αυτοκρατορία) και στις ισλαμικές χώρες. Μέχρι περίπου τον 7ο αιώνα μ.Χ. η υαλουργία φαίνεται να έχει ανθίσει στη Συρία και την Παλαιστίνη. Τα λεγόμενα γυαλιά Hedwig ανήκουν σε αυτή την περίοδο και χαρακτηρίζονται από έντονα ανάγλυφα που δημιουργούνται με κοπή από διαμάντια. Η Αραβική εισβολή εξαπλώνεται στις περισσότερες περιοχές της Ασίας και της Ευρώπης δίπλα στη Μεσόγειο, συμπεριλαμβανομένης και της Ισπανίας. Τον 9ο αι. μ.Χ., η Βαγδάτη αναδείχθηκε σε κέντρο υαλουργίας. Κατά τη διάρκεια των δύο αιώνων που ακολούθησαν, η Περσία έγινε μεγάλη παραγωγός λεπτών γυάλινων σκευών και αναπτύχθηκε η τεχνική λείανσης των γυάλινων επιφανειών. Η εκτεταμένη χρήση των σμάλτων και η κατασκευή επίχρυσων επιγραφών αποτελούν τις σημαντικές εξελίξεις αυτής της περιόδου. Μετά την κατάκτηση της Περσίας από τον Genghis Khan, η Συρία έγινε και πάλι ένα σπουδαίο κέντρο υαλουργίας τον 13ο αι. μ.Χ.. Αυτή είναι η περίοδος που τα διακοσμημένα φωτιστικά των τζαμιών της Δαμασκού έγιναν διάσημα. Όμως, στα τέλη του 14ου αι. μ.Χ. η άλωση της Δαμασκού από τις στρατιές του Τιμούρ οδήγησε στη μετανάστευση των Σύριων εργατών στη Σαμαρκάνδη (Ουζμπεκιστάν).

Από τότε, στην Ευρώπη, η ανεξάρτητη δημοκρατία της Βενετίας είχε αναδειχθεί σε ένα μεγάλο κέντρο υαλουργίας. Η κυριαρχία της στο γυαλί αντανακλάται σε τόσες εκφράσεις όπως «façon de Venise», που ήταν το σήμα κατατεθέν της κομψότητας και της ομορφιάς. Αυτή η αξιοσημείωτη ανάπτυξη οφείλεται, προφανώς, στην έκτακτη βοήθεια που έλαβαν οι υαλουργοί από την κυβέρνηση με μορφή φοροαπαλλαγών και κοινωνική αναγνώριση. Επιπλέον, όλοι οι υαλουργοί της Βενετίας εκείνη την εποχή εγκαταστάθηκαν στο νησί Μουράνο και ενθαρρύνθηκαν να αναπτύξουν σε επαγγελματική μυστικότητα την ακμάζουσα τέχνη τους στην υαλουργία. Υπήρξαν δύο σημαντικά επιτεύγματα κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Το ένα είναι η ανακάλυψη ότι η προσθήκη ασβέστη δημιουργεί πολύ φωτεινά και λαμπερά γυαλιά: τα γυαλιά μπορούσαν να μορφοποιηθούν για να αποκτήσουν αξιοσημείωτη λεπτότητα και μπορούσαν να κατασκευαστούν πολύ ελαφριά και καθαρά (σαν κρύσταλλοι) γυαλιά. Αυτά ήταν γνωστά ως «κρύσταλλα». Το δεύτερο ήταν η τεχνική σχηματισμού ice glass στην οποία το λιωμένο γυαλί, που ήταν συγκεντρωμένο στην άκρη ενός σωλήνα σιδήρου, βυθιζόταν αρχικά σε παγωμένο νερό, στιγμιαία και έπειτα το φυσούσαν έτσι, ώστε η εξωτερική του επιφάνεια να γίνει σαν ένα μεγεθυμένο δίκτυο από μικροσκοπικές ρωγμές. Αυτή η διαδικασία έδωσε μια αστραφτερή αμμοβολημένη εμφάνιση στα αντικείμενα. Άλλες τεχνικές εξελίξεις στη Βενετία περιλάμβαναν τον σχηματισμό των γυαλιών lattimo (γαλακτωδών λευκών) με την προσθήκη οξειδίου του ψευδαργύρου και την παρασκευή των γυαλιών calcedonio ως απομιμήσεις πολύτιμων και ημιπολύτιμων λίθων οι οποίες ήταν της μόδας στην Ευρώπη της Αναγέννησης. Λέγεται ότι δεν υπήρχε είδος πολύτιμης λίθου που να μην μπορούσε να αντιγραφεί από τον κλάδο των υαλουργών. Προς το τέλος του 16ου αιώνα, η παρασκευή γυαλιών άκμασε σε άλλα μέρη της Ευρώπης λόγω της μετανάστευσης πολλών καθολικών υαλουργών από την Ιταλία. Πρέπει να σημειωθεί, ότι η υποστήριξη της Εκκλησίας μέσω της ενθάρρυνσης της παραγωγής χρωματισμένων γυαλιών ήταν ένας πολύ ισχυρός παράγοντας στη διατήρηση των υαλουργών σε μέρη της Ευρώπης. Ήταν τόσο σημαντική, όσο αυτή που δόθηκε από τους κυβερνήτες του ισλαμικού κόσμου στους δικούς τους υαλουργούς. Σε αυτή την περίοδο οι εργάτες στην Αγγλία ανέπτυξαν την τεχνική παρασκευής waldglas (πράσινου ή κεχριμπαρένιου φιμέ γυαλιού). Οι πρόοδοι κατά τα επόμενα χρόνια στην Ευρώπη αφορούσαν περισσότερο τις τεχνικές, την ανάπτυξη των τοπικών και λαϊκών σχεδίων και αντικειμένων υαλουργίας προσιτών στις μεσαίες τάξεις. Η χρήση του νερόμυλου για τη χάραξη των γυαλιών αναπτύχθηκε στη Γερμανία και η χρήση του τροχού κοπής έγινε δημοφιλής για εργασίες σκαλίσματος. Επίσης, στη

Γερμανία παρασκευάστηκε γυαλί καλίου – ασβέστη, το οποίο ήταν πιο σκληρό από το κρύσταλλο και συνεπώς, ήταν καταλληλότερο για την εργασία με τροχούς χάραξης. Υπήρχαν συνεχείς βελτιώσεις στη χρήση της χαρακτηριστικής με διαμάντι από τους Ολλανδούς. Η ανάπτυξη του γυαλιού μολύβδου (γυαλί που περιέχει μόλυβδο) στη Βρετανία από τον G. Ravenscroft το οποίο θα μπορούσε να ανταγωνιστεί τη λαμπρότητα των κρυσταλλών ανήκει επίσης σε αυτή την περίοδο. Τα γυαλιά μολύβδου ήταν βαρύτερα και δεν μπορούσαν να γίνουν τόσο λεπτά όσο τα κρύσταλλα. Αλλά, η παρουσία του μολύβδου έδωσε καλύτερο χαρακτήρα στη διασπορά του φωτός που επέτρεψε αυτά τα γυαλιά να ανταγωνιστούν τα κρύσταλλα. Ακόμη, τα γυαλιά μολύβδου ήταν ιδιαίτερα κατάλληλα για βαθιά κοπή, η οποία οδήγησε σε μια εντελώς νέα κατηγορία των γυαλιών χρησιμότητας (γυαλιά κοπής). Αυτή η περίοδος γνώρισε επίσης τη σταδιακή ανάδειξη της χρήσης των μηχανών στην υαλουργία. Ο J. Wedgwood, συνόψισε αυτή την περίοδο πιο λεπτομερώς από όλους, όταν η υαλουργία οδηγήθηκε σταδιακά από τον τεχνίτη στον σχεδιαστή.

Τον 19ο αιώνα γεννήθηκαν βιομηχανίες μηχανοποιημένης υαλουργίας τόσο στην Ευρώπη όσο και στις Ηνωμένες Πολιτείες κατά μήκος του Ατλαντικού. Αυτή εξαπλώθηκε και ανατολικά στη Βοημία και σε άλλες χώρες όπου η παρασκευή κρυσταλλών έγινε αρκετά δημοφιλής. Δημιουργήθηκαν νέα χρωματιστά σμάλτα για τον χρωματισμό των γυαλιών. Με την προσθήκη αλάτων ουρανίου, παρασκευάστηκαν γυαλιά φθορίζοντος πρασινοκίτρινου χρώματος. Το διαφανές γαλακτώδες λευκό γυαλί, γνωστό ως Οπαλίνα δημιουργήθηκε στη Γαλλία γύρω στο 1810 με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων. Από το έτος 1851, κατά τη διάρκεια του οποίου διεξήχθη η Μεγάλη Έκθεση στο Λονδίνο, υπήρξε τεράστια άνθιση στη βιομηχανία υάλου και το γυαλί ήρθε να καθιερωθεί όχι μόνο ως ένα θαυμαστό μέσο τέχνης, αλλά και σαν προσιτό κομμάτι των νοικοκυριών σε όλη την Ευρώπη. Σημειώθηκαν πρόοδοι στην εργασία με γυάλινα αντικείμενα, όπως η χαρακτηριστική με HF, η οποία βοήθησε στην αναβίωση της τέχνης του cameo στη Βρετανία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντιγραφή του Portland Vase από τον John Northwood ο οποίος χρησιμοποίησε ένα μπλε – κοβαλτίου γυαλί καλυμμένο με λευκό γυάλινο περίβλημα. Αυτή η περίοδος χαρακτηρίστηκε επίσης από την εμφάνιση της παρασκευής πρεσαρισμένου γυαλιού. Ανάμεσα στις αξιοσημείωτες εξελίξεις στις Ηνωμένες Πολιτείες ήταν η παρασκευή γυαλιών με πορτοκαλί, μπλε ή πράσινο ιριδισμό και τα θερμοευαίσθητα γυαλιά που άλλαζαν χρώμα όταν θερμαίνονταν. Πριν το τέλος του 19ου αιώνα, οι σύγχρονες μέθοδοι υαλουργίας ήρθαν για να μείνουν στις περισσότερες

χώρες της Ευρώπης, της Αμερικής και της Άπω Ανατολής όπως στην Ιαπωνία, την Ινδία και την Κίνα.

Τα καλύτερα προϊόντα αυτής της περιόδου συνδέθηκαν με μεγάλα ονόματα, όπως: Antonio Alviati από τη Βενετία (Μουράνο), Henry Powell από την Αγγλία – γνωστός για τις εκπληκτικές καμπύλες του Art Nouveau, Archibald Knox από την Αγγλία, Emile Galle της Αγγλίας, Louis Tiffany από τις ΗΠΑ, Karl Kopping από τη Γερμανία, Almeric Walter της Γαλλίας γνωστός για το έργο του με Pâte de Verre, F. Egermann με την ανακάλυψη του χρωματισμού του γυαλιού με κίτρινο χρώμα χρησιμοποιώντας χλωριούχο σίδηρο, D. Biemann που φημιζόταν για την εγχάρακτη διακόσμηση με τροχό κ.ά.. Στο χρονικό διάστημα μεταξύ των παγκόσμιων πολέμων αναπτύχθηκε η επιστήμη των υάλων εκτός από την τέχνη τους. Οι Morris Merionot και Rene Lalique από τη Γαλλία και ο Joseph Hoffmann από τη Βιέννη ανήκουν σε αυτή την περίοδο. Ο Rene Lalique αναβίωσε τη μέθοδο cire perdue (lost wax), μέθοδο κατασκευής γυάλινων αντικειμένων. Κατά την περίοδο που ακολούθησε το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο κυριάρχησαν οι επιστημονικές εξελίξεις, αν και νέες διαστάσεις της τέχνης του γυαλιού δόθηκαν από καλλιτέχνες σε όλο τον κόσμο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι: Eino Maelt από την ΕΣΣΔ, Gunter Knye, Klaus Moje και E. Eisch (όλοι από τη Γερμανία), B. Sirec από την Τσεχοσλοβακία, Dale Chihuly από τις ΗΠΑ, Timo Sarpaneva από τη Φινλανδία και Lino Tagliapietra από την Ιταλία.

Η παραγωγή γυαλιών σε μεγάλες ποσότητες πρέπει να έγινε γνωστή ήδη από τον καιρό που η Συρία και η Παλαιστίνη ήταν κυρίαρχες στην υαλουργία. Μία γιγάντια γυάλινη πλάκα (3.4m×1.95m×0.5m) ανακαλύφθηκε σε μια αρχαία εβραϊκή περιοχή κοντά στο Haifa, που έχει αποδοθεί στη Ρωμαϊκή εποχή. Ζύγιζε – περίπου 8.8 τόνους – περισσότερο από το μισό του βάρους του γυάλινου κομματιού που κατασκευάστηκε για το 200 ιντσών αντανακλαστικό κάτοπτρο στο Mt. Palomas (14.5 τόννοι), το οποίο ανήκει στον 20ο αιώνα.

Ο 20ος αιώνας γνώρισε όχι μόνο την εμφάνιση του γυαλιού ως αναπόσπαστο μέρος της ανθρώπινης ζωής, αλλά και την εξέλιξη των βιομηχανικών τεχνικών και μια βαθύτερη επιστημονική κατανόηση των γυαλιών. Η ανάπτυξη της επιστήμης του γυαλιού είναι, προφανώς, συνδεδεμένη με την ανάπτυξη της χημείας και της φυσικής, ιδιαίτερα των ανόργανων υλικών. Χαρακτηριστικό αυτής της ανάπτυξης είναι η έντονη παρατήρηση της επίδρασης της προσθήκης μιας ποικιλίας οξειδίων και άλλων υλικών σε ένα κατά βάση πυριτικό γυαλί. Έχει ήδη σημειωθεί η αύξηση της λαμπρότητας λόγω προσθήκης CaO, του

διασκεδασμού λόγω προσθήκης PbO και του σχηματισμού ενός πλήρους φάσματος χρωμάτων με την προσθήκη οξειδίων όπως το CoO, τα οποία βρέθηκαν εμπειρικά από τους υαουργούς. Οι επιδράσεις αυτές είναι τώρα σαφώς κατανοητές εξαιτίας της καλύτερης γνώσης της χημείας και της φυσικής αυτών των υλικών – οι οποίες κατά κύριο λόγο αναπτύχθηκαν τον 20ο αιώνα. Μόλις έγινε γνωστό ότι το γυαλί είναι άμορφο στη δομή του, σε αντίθεση με την περιοδική δομή των κρυσταλλικών υλικών, έγινε εμφανής η σημασία των τοπικών δομών και των χημικών δεσμών. Ο υψηλός βαθμός της χημικής αδράνειας της επιφάνειας των πυριτικών γυαλιών και η δυνατότητα μορφοποίησης του γυαλιού σε μεγάλα και επιθυμητά σχήματα οποιασδήποτε πολυπλοκότητας τα έκανε μια φυσική επιλογή για χρήση σε χημικά εργαστήρια. Η οπτική διαφάνεια και η δυνατότητα των γυαλιών να μορφοποιούνται, να κονιορτοποιούνται κ.λπ. οδήγησε σε ευρείες εφαρμογές τους στην κατασκευή εξαρτημάτων όπως ανακλαστήρες σε οπτικές ίνες.

Μέχρι την εμφάνιση της χρήσης των μηχανών στην κατασκευή γυάλινων αντικειμένων, που μετέτρεψαν την υαουργία σε μια εργοστασιακή επιχείρηση, οι μονάδες υαουργίας αποτελούνταν από ομάδες πολύ λίγων ατόμων (3 με 6). Η μετεξέλιξη αυτών των μονάδων σε εργοστάσια είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερων αριθμών γυάλινων αντικειμένων με μεγαλύτερη ακρίβεια και ταχύτητα. (1)

1.2.2 Το γυαλί στη νέα εποχή

Μετά τη βιομηχανική επανάσταση, η υαουργία κατέστη υπόθεση των εργοστασίων. Τον 20ο αιώνα αναπτύχθηκε η τεχνική twin roller για την κατασκευή φύλλων γυαλιού, πάχους μερικών χιλιοστών, πλάτους μερικών μέτρων και οποιουδήποτε επιθυμητού μήκους. Αναπτύχθηκαν μηχανές, με τις οποίες φυσούσαν τα γυαλιά σε καλούπια χρησιμοποιώντας συμπιεσμένο αέρα, διαμορφώνοντάς τα σε φιάλες. Έχουν κατασκευαστεί μηχανήματα, για να φτιάχνουν ίνες με εξώθηση τήγματος μέσα από μεταλλικά στόμια, οι οποίες τυλίγονται σε άξονες μεγάλης διαμέτρου ή συλλέγονται σαν (ινώδεις) υαλοβάμβακες. Παχιά φύλλα επίπεδου γυαλιού – γυάλινες πλάκες – κατασκευάζονται με μια ειδική διαδικασία, όπου το τήγμα τοποθετείται και ψύχεται σε δεξαμενές λιωμένου κασσιτέρου, οι οποίες παρέχουν οπτικά ομαλές και παράλληλες επιφάνειες. Τα γυαλιά χρωματίζονται με προσθήκη οξειδίων ή αλογονιδίων και φτιάχνονται ώστε να αλλάζουν το χρώμα τους ή να γίνονται πιο σκούρα με την έκθεσή τους στο φως ή τη θερμότητα. Γυαλιά ενισχύονται με ιόντα σπάνιων γαιών για να

χρησιμοποιηθούν σαν λέιζερ. Κομμάτια γυαλιού κονιορτοποιούνται, γυαλίζονται και επικαλύπτονται για να χρησιμεύσουν ως κάτοπτρα στα τηλεσκόπια για παρατήρηση των ουράνιων αντικειμένων και ως φακοί σε ισχυρά μικροσκόπια για την εξέταση του καταπληκτικού κόσμου της κυτταρικής βιολογίας. Πολλές είναι οι χρήσεις των γυαλιών και, αντίστοιχα, οι τεχνικές κατασκευής τους σε απαιτούμενα σχήματα. Οι ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες ως μονωτικά υλικά και τώρα οι υψηλής ποιότητας λεπτές πυριτικές ίνες που συγκεντρώνονται μαζί σαν καλώδια χιλιάδων χιλιομέτρων χρησιμοποιούνται για τη μετάδοση πληροφοριών σε όλο τον κόσμο. Παχιές πλάκες καθαρού γυαλιού μολύβδου χρησιμοποιούνται για θωράκιση ακτινοβολίας σε πυρηνικούς σταθμούς. Θα ήταν δύσκολο να φανταστούμε έναν κόσμο χωρίς ηλεκτρικούς λαμπτήρες, που αποτελούν μία από τις κυριότερες χρήσεις του γυαλιού. Τα περισσότερα προϊόντα της βιομηχανίας του γυαλιού είναι φιάλες που χρησιμοποιούνται για να αποθηκεύουν ποτά και αρώματα. Πλαστικά, ενισχυμένα με ίνες, χρησιμοποιούνται ευρέως ως σύγχρονα ελαφριά δομικά υλικά. Βοριοπυριτικά γυαλιά χρησιμοποιούνται στον εξαιρετικά σημαντικό τομέα της απόρριψης πυρηνικών αποβλήτων. Τα βιογυαλιά, όπως αυτά που βασίζονται σε φωσφορικό ασβέστιο και πυρίτιο, χρησιμοποιούνται στην αποκατάσταση και αντικατάσταση των οστών.

Περισσότερο από το 90% των γυαλιών που χρησιμοποιούνται βασίζονται σε οξειδία και κυρίως του πυριτίου, το οποίο δικαιολογεί τη φράση ότι το γυαλί είναι ουσιαστικά «άμμος και στάχτες». Όμως, πολλά εξειδικευμένα γυαλιά που χρησιμοποιούνται δεν βασίζονται σε οξείδιο του πυριτίου. Για παράδειγμα, τα φωσφορικά και φθορο-φωσφορικά γυαλιά χρησιμοποιούνται ως laser hosts, τα φωσφορικά γυαλιά ψευδαργύρου και τα βορικά γυαλιά μολύβδου χρησιμοποιούνται ως συγκολλήσεις. Μια ολόκληρη ποικιλία από γυαλιά χαλκογενιδίων χρησιμοποιούνται για τη συμπεριφορά μεταγωγής τους – το υλικό αλλάζει από κατάσταση αντιστάτη σε αγώγιμη κατάσταση, όταν μια κρίσιμη τάση εφαρμόζεται σε ολόκληρο το υλικό, ή περνά ρεύμα μέσα από αυτό. Οι πίνακες μνήμης κατασκευάζονται από τέτοια γυαλιά. Το υαλώδες Se ήταν στο επίκεντρο των μηχανών αναπαραγωγής, οι οποίες αποτελούν σήμερα αναπόσπαστο μέρος όλων των σύγχρονων επιχειρήσεων. Τα γυαλιά αλογονιδίων αναπτύσσονται επί του παρόντος για να αντικαταστήσουν τις πυριτικές ίνες στην πληροφορική λόγω της καλύτερης διαφάνειάς τους. Τα άμορφα Si και InCuSe είναι υλικά που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά. Μια ποικιλία από ιοντικά αγώγιμα γυαλιά, κυρίως αυτά που βασίζονται σε Li και Ag, χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μπαταριών. Υαλώδη μέταλλα έχουν βρει πλήθος

εφαρμογών, ιδιαίτερα σε πυρήνες μετασχηματιστών, μαγνητο-οπτικούς δίσκους, μαγνητικές κεφαλές και αισθητήρες. Μια ανερχόμενη εφαρμογή των μεταλλικών γυαλιών είναι στην αποθήκευση υδρογόνου για σχηματισμό ηλεκτροδίων σε μπαταρίες Νικελίου-μετάλλου υδριδίου.

Οι διαδικασίες παραγωγής γυαλιού ξεκίνησαν στα τέλη του 20ου αιώνα, κυρίως σαν αποτέλεσμα της αμερικανικής εφευρετικότητας. Σήμερα, το βιομηχανικό γυαλί είναι μια σημαντική συνιστώσα των εθνικών οικονομιών παγκοσμίως. Το 1993, μόνο οι ΗΠΑ παρήγαγαν περίπου 300 εκατομμύρια μονάδες δοχείων (φιάλες). Αν και τα γυαλιά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φιαλών αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των γυάλινων προϊόντων, τα επίπεδα γυαλιά και οι ηλεκτρικοί λαμπτήρες δεν βρίσκονται πολύ πίσω. Αποτελούν επίσης ένα σημαντικό μέρος των προϊόντων από γυαλί και επιβάλλουν υψηλότερες τιμές ανά βάρος σε σχέση με τα δοχεία. Το 1995, οι ΗΠΑ και η Ιαπωνία παρήγαγαν περίπου 10 εκατομμύρια τόνους γυαλιού έκαστη. Σε πολλές αναπτυσσόμενες οικονομίες, όπως της Ινδίας και της Κίνας, η βιομηχανία γυαλιού αυξάνεται με πολύ υψηλό ρυθμό (σύμφωνα με πληροφορίες αυξανόμενη με ρυθμό 160% ετησίως). (1)

1.3 Η ΥΑΛΩΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Το πρώτο ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί είναι «τί είναι ύαλος;». Η παραδοσιακή άποψη ισχυρίζεται ότι ύαλος είναι ένα στερεό που προκύπτει από υπέρψυξη ενός υγρού και σε μελέτη ακτίνων Χ είναι άμορφο. Επιπλέον, μία ύαλος όταν θερμαίνεται, θα πρέπει να εμφανίζει ένα θερμικό χαρακτηριστικό γνωστό ως «υαλώδης μετάβαση» σε μια θερμοκρασία, T_g . Στο T_g , η δεύτερη παράγωγος θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, δηλαδή της θερμοχωρητικότητας, της θερμικής διαστολής και της συμπιεστότητας υφίσταται περισσότερο ή λιγότερο απότομες αλλαγές. Άρα, όλα τα άμορφα υλικά δεν είναι απαραίτητα ύαλοι. Για παράδειγμα, μπορεί να ληφθούν υλικά σε άμορφη κατάσταση με άλλες μεθόδους, όπως η συμπύκνωση ατμών σε κρύα υποστρώματα, ο βομβαρδισμός κρυσταλλικών υλικών με νετρόνια ή με άλλα βαρέα σωματίδια, η πηκτωματοποίηση διαλυμάτων που ακολουθείται από απομάκρυνση των διαλυτών, μηχανική διάτμηση και εξάτμιση διαλύτη ή σε μερικές περιπτώσεις η εφαρμογή υψηλής πίεσης. (2)

Επομένως, θεωρείται, ότι ύαλοι είναι μόνο εκείνα τα άμορφα στερεά, τα οποία λαμβάνονται με την υπέρψυξη των τηγμάτων. Όταν ένα υγρό ψύχεται από μια υψηλή

θερμοκρασία στη θερμοκρασία τήξης του (T_m), εν γένει στερεοποιείται σε κρυσταλλικό προϊόν. Είναι σπάνιο, τα τήγματα να μην κρυσταλλώνονται, όταν ψύχονται αργά. Άρα, προκειμένου να ληφθεί μία ύαλος, ο ρυθμός ψύξης πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε να αποτρέπεται η κρυστάλλωση. Για να συμβεί αυτό, απαιτείται ταχεία ψύξη. Έτσι, ο ρυθμός ψύξης, ο οποίος είναι μια κινητική παράμετρος έχει μεγάλη σημασία για το σχηματισμό υάλου. (2)

Θεωρητικά, όλα τα υλικά μπορούν να παρασκευαστούν σαν ύαλοι με ταχεία ψύξη του τήγματός τους σε θερμοκρασία κατώτερη της T_g . Πολλά ανόργανα οξειδία υαλώνονται με σχετική ευκολία (όπως τα SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) και σχηματίζουν ένα συνεχές ομοιοπολικό πλέγμα. Αυτά ονομάζονται υαλοσχηματιστές (glass formers). Άλλα οξειδία (υαλοσχηματιστές υπό συνθήκη, conditional glass formers) σχηματίζουν ομοιοπολικές υάλους, μόνο αν προστεθεί στο τήγμα τους κατάλληλη ποσότητα ενός υαλοσχηματιστή (π.χ. Ga_2O_3 , InO_3 , PbO_2). Τέλος, υπάρχουν και οξειδία (όπως SrO , CaO), τα οποία προκαλούν ιοντικές τροποποιήσεις του ομοιοπολικού πλέγματος των υάλων που σχηματίζουν τα οξειδία των δύο ανωτέρω ομάδων. Αυτά τα οξειδία ονομάζονται υαλοτροποποιητές (glass modifiers). (3)

1.4 ΔΟΜΗ ΥΑΛΟΥ

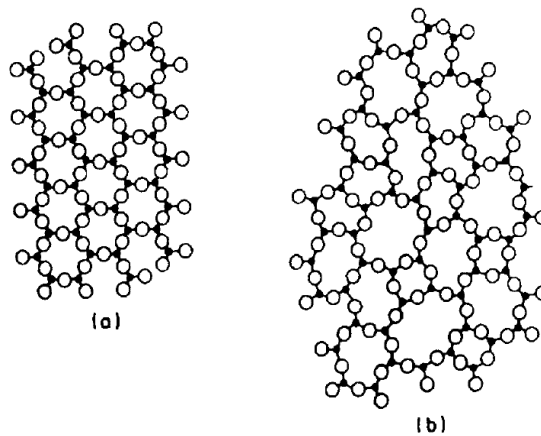
1.4.1 Δομική προσέγγιση για το σχηματισμό υάλου

Η πρώτη προσπάθεια συσχετισμού του σχηματισμού υάλου με τη δομή έγινε από τον Goldschmidt (1926), ο οποίος αναγνώρισε τη σημασία του λόγου των ακτινών απλών υαλοσχηματιστών. Επισήμανε ότι σε όλους τους τότε γνωστούς υαλοσχηματιστές, ο λόγος r_c/r_o είναι 0.2 – 0.4, όπου r_c και r_o είναι οι ιοντικές ακτίνες του κατιόντος και ανιόντος αντίστοιχα. Αυτή η τιμή του r_c/r_o είναι επίσης ο λόγος που βρέθηκε σε οξειδία όπου το κατιόν είναι συνδεδεμένο με τέσσερα οξυγόνα, επειδή η τετραεδρική οπή έχει ακτίνα ίση με 0.225 φορές την ακτίνα των γύρω ατόμων. Ο παρατηρούμενος σχηματισμός υάλου στα SiO_2 και GeO_2 ενισχύει την προσέγγιση του Goldschmidt. Παρά το γεγονός ότι απουσιάζει η εκτίμηση του τύπου δεσμού και όλα τα οξειδία αντιμετωπίζονται σαν καθαρά ιοντικά, οι απόψεις του Goldschmidt ώθησαν σε περαιτέρω έρευνα τον Zachariasen (4), ο οποίος διατύπωσε τους διάσημους κανόνες για το σχηματισμό υάλου που σήμερα φέρουν το όνομά του. Ο μικρός λόγος ακτινών συνεπάγεται μικρό αριθμό σύνταξης. Η απαίτηση, ότι

οι δομές πρέπει να είναι διαταραγμένες στις υάλους, υποδηλώνει ότι οι ανοιχτές δομές είναι πιο πιθανό να προκαλέσουν τέτοια αταξία, επειδή τα πολύεδρα που συνδυάζονται δεν χρειάζεται να μοιραστούν τις ακμές και τις πλευρές. Το να μοιράζονται ακμές και πλευρές προκαλεί κρυσταλλική τάξη. Επιπλέον, ο Zachariasen υποστήριξε ότι οι ενέργειες της υαλώδους και κρυσταλλικής κατάστασης των οξειδίων – υαλοσχηματιστών δεν πρέπει να είναι πολύ διαφορετικές, δεδομένου ότι οι μηχανικές ιδιότητες είναι παρόμοιες και στις δύο καταστάσεις. Επίσης, αν η ενέργεια της υάλου είναι πολύ μεγαλύτερη, μπορεί να προκληθεί κρυστάλλωση. Έτσι, ο Zachariasen διατύπωσε τις σκέψεις του ως κανόνες για το σχηματισμό υάλου, οι οποίοι έχουν ως εξής: σε έναν υαλοσχηματιστή με τύπο A_mO_n ,

1. ένα άτομο οξυγόνου δεν μπορεί να συνδέεται με περισσότερα από δύο άτομα A,
2. ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που περιβάλλουν τα άτομα A πρέπει να είναι μικρός,
3. τα πολύεδρα οξυγόνου μοιράζονται μεταξύ τους μόνο τις γωνίες, όχι ακμές και πλευρές,
4. τουλάχιστον τρεις γωνίες σε κάθε πολύεδρο πρέπει να μοιράζονται.

Αυτοί οι κανόνες τονίζουν την παρουσία ίδιου τύπου πολυέδρων οξυγόνου, μικρού αριθμού σύνταξης, τόσο στην κρυσταλλική όσο και στην υαλώδη κατάσταση (παρόμοιες ενέργειες). Η απώλεια της κρυσταλλικής τάξης γίνεται εμφανής, λόγω της μεταβολής των γωνιών των δεσμών $A - O - A$. Έτσι, οδηγεί στον σχηματισμό ενός τυχαίου δικτύου πολυέδρων οξυγόνου. Αντίθετα, σε πολύ ιοντικά υλικά η ενέργεια συνοχής οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στον όρο Madelung και στις κουλομπικές αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας, που αναγκάζουν τις ακμές και τις πλευρές των πολυέδρων οξυγόνου να μοιράζονται. Επομένως, οι ιδιαίτερα ιοντικές ενώσεις δεν είναι καλοί υαλοσχηματιστές. Παραδείγματα αυτού του τύπου είναι τα MgO , Al_2O_3 , TiO_2 . Στην περίπτωση των B_2O_3 και SiO_2 , τηρούνται ικανοποιητικά οι κανόνες του Zachariasen. Το BO_3 είναι τριγωνικό, ενώ το SiO_4 είναι τετραεδρικό: η σύνδεση είναι σημαντικά ομοιοπολική και η δομή κοινών γωνιών σχηματίζεται εύκολα. Οι κρυσταλλικές και υαλώδεις δομές αναπαρίστανται σχηματικά για ένα οξείδιο A_2O_3 στην Εικόνα 1.1. Επομένως, το μοντέλο του Zachariasen ορίζει μία ύαλο ως ένα εκτεταμένο δίκτυο πολυέδρων οξυγόνου που μοιράζονται τις γωνίες, το οποίο στερείται περιοδικότητας και η ενέργειά του είναι συγκρίσιμη με εκείνη του αντίστοιχου κρυστάλλου.

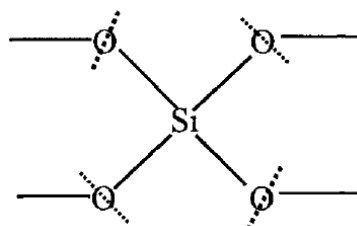


Εικόνα 1.1. Αναπαράσταση δομής (α) κρυστάλλου Al_2O_3 και (β) Al_2O_3 υάλου.

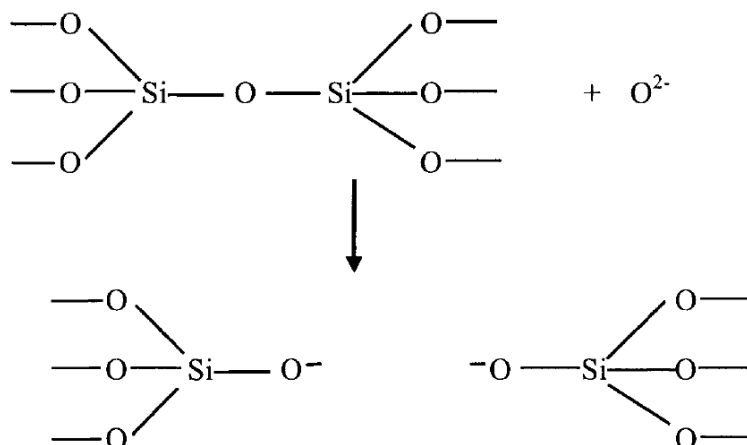
Η σειρά των οξειδίων – υαλοσχηματιστών όπως τα B_2O_3 , SiO_2 και P_2O_5 μπορεί να επεκταθεί με την προσθήκη οξειδίων των αλκαλίων. Κατά μια χημική έννοια, αυτό οδηγεί σε «τροποποίηση» του δικτύου. Όταν η ύαλος τροποποιείται, τα πολύεδρα δεν μπορούν να μοιραστούν όλες τις γωνίες. Ως εκ τούτου, είναι φανερό ότι δεν απαιτείται να μοιραστούν όλες οι γωνίες των πολυέδρων οξυγόνου. Ο τέταρτος κανόνας του Zachariasen είναι απόλυτα περιττός δεδομένου του πρώτου κανόνα. Προκειμένου να περιληφθούν αυτές οι παρατηρήσεις, διαμορφώθηκε μια τροποποιημένη εκδοχή των κανόνων του Zachariasen, η οποία διατυπώνεται ως εξής:

1. Ένα μεγάλο ποσοστό των κατιόντων (που σχηματίζουν δίκτυο) περιβάλλονται από τετράεδρα ή τρίγωνα οξυγόνου.
2. Τα πολύεδρα οξυγόνου μοιράζονται μεταξύ τους μόνο τις γωνίες.
3. Κάποια άτομα οξυγόνου συνδέονται μόνο με δύο κατιόντα και δεν σχηματίζουν επιπλέον δεσμούς με οποιαδήποτε άλλα κατιόντα.

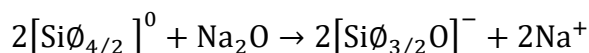
Η τροποποίηση μπορεί να κατανοηθεί, θεωρώντας ότι το SiO_2 σχηματίζει ένα τρισδιάστατο δίκτυο τετραεδρικών μονάδων $[SiO_{4/2}]^0$. Τα τέσσερα οξυγόνα στα τετράεδρα SiO_4 μοιράζονται, επομένως, η μονάδα – ως έχει – είναι ουδέτερη (μονάδα SiO_2) και ο εκθέτης «0» δηλώνει το φορτίο. Η μονάδα αυτή αναπαρίσταται ως:



Η διακεκομμένη γραμμή στο O δηλώνει ότι αυτό μοιράζεται μεταξύ των τετραέδρων. Η διακεκομμένη γραμμή συχνά δεν υποδεικνύεται, αλλά εννοείται. Κατά συνέπεια, η ύαλος περιέχει δεσμούς Si – O – Si. Όταν ένα εξαιρετικά ιοντικό οξείδιο όπως το Na₂O (2Na⁺ + O²⁻) προστίθεται στο SiO₂, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση:



Αυτή γράφεται επιγραμματικά ως εξής:



Το Na₂O οδηγεί στο «σπάσιμο» του δεσμού Si – O – Si και τον σχηματισμό απολήξεων Si – O⁻, με αποτέλεσμα να «σπάσει» η γέφυρα οξυγόνου στη δομή. Έτσι, η δομή «αποπολυμερίζεται» ή «τροποποιείται». Το οξυγόνο στον δεσμό Si – O – Si είναι γνωστό ως «γεφυρωμένο οξυγόνο» (bridging oxygen) ή «BO» (2) και συμβολίζεται με ϕ (3), ενώ το οξυγόνο στο Si – O⁻ λέγεται «αγεφύρωτο οξυγόνο» (non-bridging oxygen) ή «NBO». Το ιοντικό οξείδιο, Na₂O, το οποίο επέφερε τη μετατροπή BO → NBO, είναι γνωστό ως «τροποποιητής» δικτύου. Το ίδιο το SiO₂ αναφέρεται ως «υαλοσχηματιστής δικτύου» ή απλά «σχηματιστής δικτύου». (2)

1.4.2 Μοντέλο συνεχούς τυχαίου δικτύου

Το τρισδιάστατο δίκτυο, που σχηματίζεται από την ύαλο SiO₂, είναι εκτεταμένο και συνεπώς «συνεχές». Απουσιάζει η περιοδικότητα και για τον λόγο αυτό θεωρείται «τυχαίο». Ως εκ τούτου, είναι γνωστό ως «συνεχές τυχαίο δίκτυο» (continuous random network) ή «crn». Το συνεχές τυχαίο δίκτυο μπορεί να είναι δύο διαστάσεων όπως στο A₂O₃. Λόγω της ευελιξίας της γωνίας A – O – A το δίκτυο μπορεί να διπλωθεί γύρω από τον εαυτό του και να επεκταθεί και στις τρεις διαστάσεις. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το B₂O₃. Το μοντέλο συνεχούς τυχαίου δικτύου για τις υάλους βασίζεται στις βάσιμες

παρατηρήσεις του Zachariasen σχετικά με τα ομοιοπολικά οξείδια. Προφανώς, το μοντέλο αυτό δεν αναμένεται να εξηγήσει τον σχηματισμό υάλου που παρατηρείται σε πολύ ιοντικά υλικά ή μεταλλικά κράματα. Δεν παρατηρούνται πολύεδρα οξυγόνου, που να μοιράζονται τις γωνίες τους σε υάλους $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (1 - x)\text{KNO}_3$. (2)

Επιπλέον, η απαίτηση του Zachariasen, ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων ενός οξειδίου - υαλοσχηματιστή δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλη, αποδείχθηκε λανθασμένη.

Ένα εναλλακτικό δομικό μοντέλο βασίζεται στη θεώρηση ότι οι υάλοι είναι ένα σύνολο πολύ μικρών κρυστάλλων, με μέγεθος όχι μεγαλύτερο από μερικά Angstroms, τα οποία διαχωρίζονται από άμορφα στρώματα. Στην πραγματικότητα, υποστηρίχθηκε ότι οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (radial distribution functions – RDF), που ελήφθησαν από XRD πυριτικών και βοριοπυριτικών υάλων, αντιστοιχούσαν στα σταθμισμένα ποσά RDF λεπτών σωματιδίων των συστατικών οξειδίων. Αυτό το μοντέλο θεωρείται πλέον λανθασμένο. Όμως, η άποψη ότι η δομή υάλου μπορεί να αντιστοιχεί σε ένα συγκρότημα υπερ-μικροκρυσταλλικών (ή υψηλής τάξης) περιοχών συνέχισε να λαμβάνεται υπόψη στην επιστήμη των υάλων.

Η βασική πολυεδρική μονάδα παραμένει ίδια στην υάλο όπως και στην κρυσταλλική φάση στο μοντέλο συνεχούς τυχαίου δικτύου. Αυτό ορίζει μια τοπική ή μικρής έκτασης διάταξη, με μια κλίμακα μήκους που ορίζεται από την απόσταση των πρώτων γειτόνων. Αυτό αναφέρεται ως «τάξη περιορισμένης έκτασης». Η κατασκευή πρότυπων δομών αποκαλύπτει ότι οι δεύτεροι γείτονες, ή μερικές φορές οι ακόμη πιο μακρινοί γείτονες, μπορεί επίσης να βρίσκονται σε σταθερές αποστάσεις και σταθερές γεωμετρίες – εκτός αν οι γωνίες δεσμών και τα μήκη δεσμών παραμορφώνονται σοβαρά. Τέτοιες παραμορφώσεις οδηγούν σε πολύ υψηλές διαταράξεις των τοπικών ενεργειών και είναι απίθανο να είναι παρούσες. Οι εκτάσεις του μήκους των δεσμών και των γωνιών των δεσμών εντός λογικών ορίων, σε συνδυασμό με την περιστροφή γύρω από απλούς δεσμούς, οδηγούν σε πλήρη απώλεια της περιοδικότητας σε μεγάλες αποστάσεις. Η κλίμακα μήκους για την οποία διατηρείται ικανοποιητική εικόνα της τάξης κάποιων θέσεων, ορίζει αυτό που είναι γνωστό ως «τάξη ενδιάμεσης έκτασης» ή «τάξη μέσης έκτασης». Η τάξη των θέσεων σε μεγάλες αποστάσεις είναι γνωστή ως «τάξη ευρείας έκτασης» και είναι χαρακτηριστικό της κρυσταλλικής κατάστασης. Η απουσία της ορίζει την υαλώδη κατάσταση.

Μια ποσοτική περιγραφή του συνεχούς τυχαίου δικτύου δεν επιτυγχάνεται μόνο με την περιγραφή της βασικής πολυεδρικής μονάδας. Οι συνδέσεις αυτών των πολυέδρων

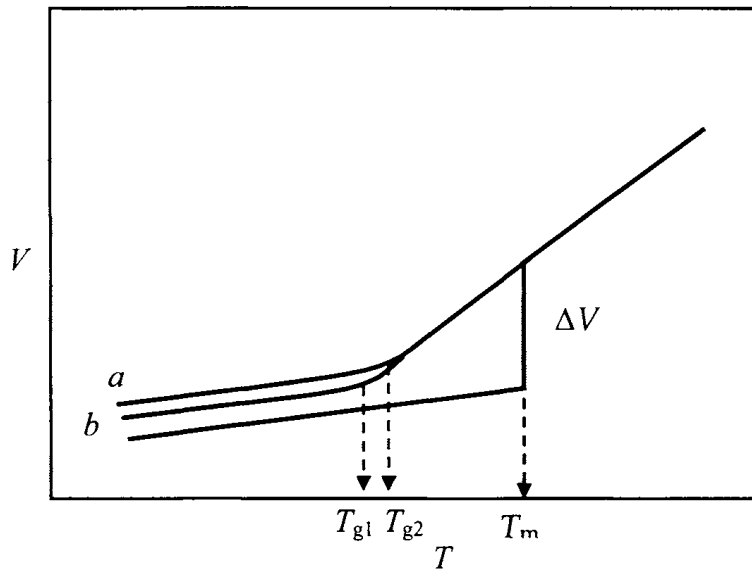
στην ύαλο ορίζουν κλειστές διαδρομές κατά μήκος των δεσμών που ονομάζονται δακτύλιοι. Σε ένα οξείδιο όπως το SiO_2 , ξεκινώντας από το Si ο μικρότερος δακτύλιος μπορεί να αποτελείται από 4 δεσμούς Si – O. Προφανώς, τέτοιοι δακτύλιοι δεν θα ευνοούνται, επειδή η γωνία 90° των Si – O – Si είναι σοβαρή στρέβλωση των τετραέδρων που υπάρχουν στις μονάδες $[\text{SiO}_{4/2}]$. Ομοίως, πολύ μεγάλοι δακτύλιοι που περιέχουν 12 ή περισσότερους δεσμούς Si – O μπορεί επίσης να μην ευνοούνται επειδή αυτό μειώνει την ενέργεια συνοχής. Συνεπώς, κυριαρχούν οι δακτύλιοι που αποτελούνται από 6, 8 ή 10 δεσμούς Si – O. Δεν μπορεί να υπάρχουν δακτύλιοι με περιττό αριθμό δεσμών διότι αυτό θα προϋπέθετε δεσμούς Si – Si ή O – O, οι οποίοι είναι και πάλι εξαιρετικά δυσμενείς ενεργειακά. Για μια πιο ποσοτική περιγραφή της δομής υάλου απαιτείται στατιστική κατανομή μεγεθών των δακτυλίων που υπάρχουν σε ένα συνεχές τυχαίο δίκτυο. Μπορεί να σημειωθεί, ότι η γωνία του δεσμού Si – O – Si και η κατανομή των γωνιών δίεδρων Si – O – Si – O καθορίζονται επίσης από τα στατιστικά στοιχεία των δακτυλίων.

Δεν πρέπει να παραληφθούν οι εξαιρέσεις από το μοντέλο του Zachariasen. Αν και στα οξείδια, το οξυγόνο φαίνεται να ανήκει αυστηρά σε δυο μονάδες και ως εκ τούτου τα πολύεδρα συνδέονται στη γωνία, αυτό δεν είναι απολύτως απαραίτητο για τον σχηματισμό υάλου. Στο GeSe_2 το οποίο είναι παρόμοιο με το SiO_2 (ή το GeO_2) και στο B_2S_3 που είναι παρόμοιο με το B_2O_3 , υπάρχει εκτεταμένη ακμή που μοιράζεται στα πολύεδρα. Αυτό, όχι μόνο μειώνει τη διάσταση του δικτύου, αλλά διευκολύνει και την απώλεια της τάξης ευρείας έκτασης. Επομένως, οι κανόνες του Zachariasen για το σχηματισμό υάλου σε μεγάλο βαθμό δεν εφαρμόζονται για υάλους μη-οξειδίων. Παρ' όλα αυτά, το συνεχές τυχαίο δίκτυο, το οποίο βασίζεται στους κανόνες του Zachariasen, παρέχει μια καθαρή εικόνα της τοπολογικής αταξίας των υάλων που σχηματίζουν δίκτυο. Η κατανομή των γωνιών των δεσμών οδηγεί σε κατανομή των μεγεθών των δακτυλίων. Με τη σειρά τους, οι κατανομές, αλλάζουν εξ ολοκλήρου τις τοπικές συνδέσεις και, ως εκ τούτου, την τοπολογική αταξία. (2)

1.5 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΑΛΩΝ

Η υαλώδης μετάβαση είναι το δεύτερο σημαντικό χαρακτηριστικό της υαλώδους κατάστασης, η παρουσία της οποίας διαχωρίζει τις υάλους από άλλα άμορφα υλικά. Η υαλώδης μετάβαση αναγνωρίζεται ως ένα θερμικό γεγονός, το οποίο σηματοδοτεί την

ομαλή μετάβαση μιας υάλου στην κατάσταση τήγματος με θέρμανση, ή τη μετάβαση ενός υπερψυγμένου τήγματος υψηλού ιξώδους σε στερεό (ύαλο) κατά την ψύξη. Η περιοχή υαλώδους μετάβασης χαρακτηρίζεται από αλλαγές σε διάφορες ιδιότητες των υπερψυγμένων τηγμάτων. Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα όγκου – θερμοκρασίας, στο οποίο φαίνεται η μεταβολή του όγκου ενός τήγματος απλού υαλοσχηματιστή και η αντίστοιχη συμπεριφορά της κρυσταλλικής φάσης του ίδιου υλικού.



Εικόνα 1.2. Μεταβολή του όγκου ενός τήγματος απλού υαλοσχηματιστή μαζί με εκείνο του κρυστάλλου. Ο ρυθμός ψύξης για την καμπύλη *a* είναι υψηλότερος από εκείνον για την καμπύλη *b* (σχηματικά).

Η θερμοκρασία T_m στην Εικόνα 1.2 δηλώνει το σημείο τήξης της κρυσταλλικής φάσης, ενώ οι θερμοκρασίες T_{g1} και T_{g2} , τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που παρατηρούνται σε δύο διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Η μεταβολή του όγκου παρουσιάζει ασυνέχεια κατά την τήξη ενός κρυσταλλικού υλικού. Οι κλίσεις της μεταβολής του όγκου με τη θερμοκρασία πάνω και κάτω από το T_m είναι διαφορετικές και είναι μεγαλύτερη για το τήγμα. Η κλίση ($dV/dT = Va$) αντιπροσωπεύει τη θερμική διαστολή. Κατά την ψύξη του τήγματος πάνω από το T_m , γενικά ένας αντίστροφος μετασχηματισμός συμβαίνει στην κρυσταλλική φάση στο T_m . Για τον σχηματισμό υάλου είναι απαραίτητο τα τήγματα να υπερψύχονται κάτω από το T_m με τέτοιο τρόπο, ώστε να παρακάμπτεται η κρυστάλλωση. Αυτό επιτυγχάνεται με αρκετά γρήγορη ψύξη στην περιοχή κάτω από το T_m , σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες. Οι όγκοι τέτοιων υπερψυγμένων τηγμάτων μειώνονται κατά μήκος της διαδρομής που υποδεικνύεται. Γύρω στις θερμοκρασίες που σημειώνονται με T_{g1} και T_{g2} ο ρυθμός μείωσης του όγκου με τη μείωση της θερμοκρασίας πέφτει σε μια

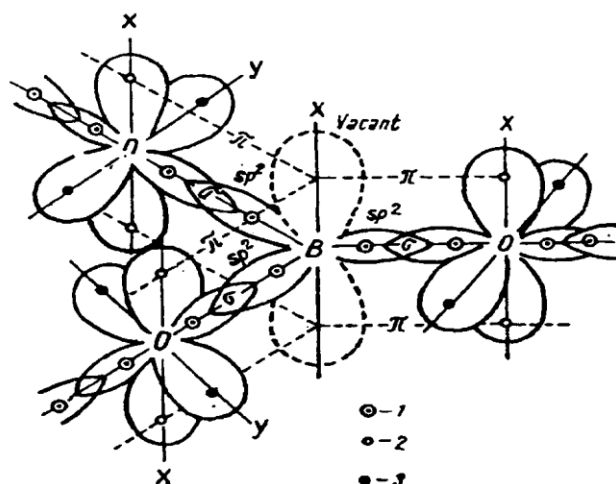
χαμηλότερη τιμή περισσότερο ή λιγότερο απότομα. Έτσι, παρατηρείται μια καμπή στο γράφημα όγκου – θερμοκρασίας. Οι T_{g1} και T_{g2} αναφέρονται ως θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και είναι θερμοκρασίες κάτω από τις οποίες το υπερψυγμένο τήγμα παρουσιάζει ιδιότητες στερεού. Μπορούμε να σημειώσουμε εδώ, ότι ο ρυθμός ψύξης $Q (= -dT/dt)$ στο πείραμα μπορεί να ποικίλλει και σε μια τυπική θερμική μέτρηση οι χαρακτηριστικές κλίμακες χρόνου θα μπορούσαν να κυμαίνονται από λίγα δευτερόλεπτα έως μερικά λεπτά. Η τιμή του T_g (T_{g1} ή T_{g2}) εξαρτάται από το Q : γενικά, όσο υψηλότερη είναι η τιμή του Q , τόσο υψηλότερο και το T_g . Αρκετά κάτω από το T_g η μεταβολή του όγκου της υάλου είναι πολύ μικρή. Στην Εικόνα 1.2, το Q για την καμπύλη α είναι μεγαλύτερο από το Q για την καμπύλη β.

Παρόμοια είναι και η συμπεριφορά της εντροπίας και της ενθαλπίας των τμημάτων υαλοσχηματιστών. Παρατηρούνται διακριτές αλλαγές στο T_m , τόσο στην ενθαλπία (ΔH), όσο και στην εντροπία (ΔS) για την κρυσταλλική φάση, αλλά για την υάλο εμφανίζεται μια συνεχής αλλαγή στο T_g μόνο με μια αλλαγή της κλίσης. (2)

1.6 ΒΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ

Το B_2O_3 και οι βορικές υάλου έχουν μελετηθεί ευρέως, αν και οι τεχνολογικές τους εφαρμογές ήταν κατά κύριο λόγο σε συνδυασμό με το SiO_2 . Το B_2O_3 μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει τη μεγαλύτερη τάση σχηματισμού υάλου, επειδή το τήγμα του B_2O_3 δεν κρυσταλλώνεται από μόνο του, παρά μόνο υπό πίεση, ακόμη και όταν ψύχεται με πολύ χαμηλό ρυθμό. Το βόριο είναι το πρώτο στοιχείο της Ομάδας III στον περιοδικό πίνακα και το μέγεθος του ιόντος B^{3+} είναι πολύ μικρό. Το B^{3+} μπορεί να χωρέσει μέσα στο τριγωνικό κενό που δημιουργείται από 3 ιόντα οξυγόνου σε αμοιβαία επαφή και να σχηματίσει μια μονάδα $[BO_{3/2}]$. Οι μονάδες $[BO_{3/2}]$ είναι τα κύρια δομικά στοιχεία σε όλες τις βορικές υάλους. Από τη στιγμή που το B στο $[BO_{3/2}]$ έχει έλλειψη ηλεκτρονίων (σε ομοιοπολικά συνδεδεμένη μονάδα $[BO_{3/2}]$, το B έχει μόνο 6 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα), μπορεί να δεχθεί 2 επιπλέον ηλεκτρόνια με τη μορφή ενός ημιπολικού δεσμού. Αυτό συμβαίνει, όταν ένα ιόν οξυγόνου είναι διαθέσιμο στη σύσταση υάλου για τέτοιους πρόσθετους δεσμούς. Οι μονάδες $[BO_{4/2}]^-$ σχηματίζονται εύκολα σε δομές βορικών υάλων και είναι τετραεδρικές. Από τις γνωστές ομοιοπολικές ακτίνες των B

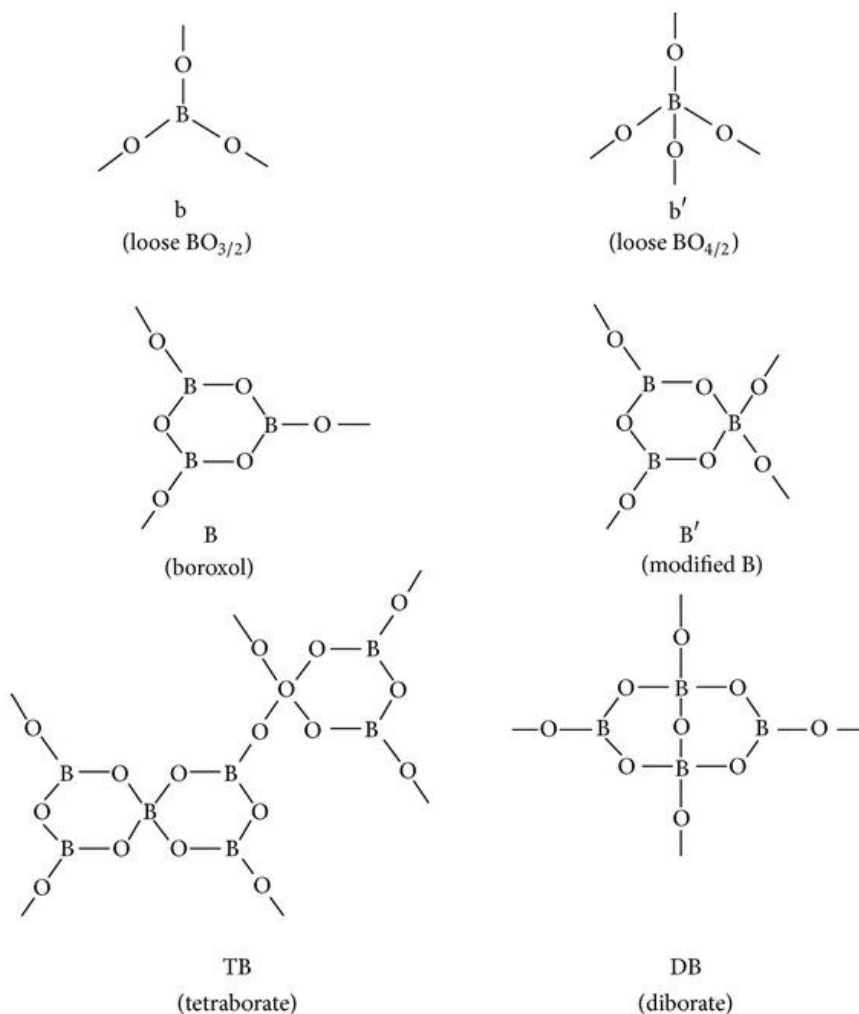
και O, θα περίμενε κανείς η απόσταση του δεσμού B – O στη μονάδα $[BO_{3/2}]$ να είναι 1.53Å, η οποία είναι μεγαλύτερη από την πειραματικά γνωστή απόσταση B – O των 1.38Å. Αυτή η μείωση στην παρατηρούμενη απόσταση υποδηλώνει σημαντική μεταφορά ηλεκτρονίων από τα p-τροχιακά του οξυγόνου στο κενό p-τροχιακό του B. Αρκετές δομικές μελέτες έχουν διεξαχθεί για το B_2O_3 και αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει συμφωνία στο πώς οι δομικές μονάδες $[BO_{3/2}]$ συνδέονται στη δομή. Θεωρείται ότι ο βοροξολικός δακτύλιος, ο οποίος αποτελείται από 3 μονάδες $[BO_{3/2}]$ σε εξαγωνική διάταξη των δεσμών B – O, είναι κύριο συστατικό της δομής υάλου. Ο βοροξολικός δακτύλιος είναι ιδιαίτερα σταθερός λόγω της πιθανής μετακίνησης των ηλεκτρονίων ανάμεσα στα π-συνδεδεμένα p-τροχιακά των B και O κάθετα στο επίπεδο B – O – B όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3. Συνεπώς, η δομή της υάλου θεωρείται ως αποτελούμενη από ένα σημαντικό αριθμό (το 80% των ατόμων B ή περισσότερο) βοροξολικών μονάδων, οι οποίες συνδέονται μέσω απλών μονάδων BO_3 . Όμως, τα δομικά μοντέλα της υάλου B_2O_3 ,



Εικόνα 1.3. Η υπέρθεση των τροχιακών στο B_2O_3 : (1) σ -ηλεκτρόνια, (2) π -ηλεκτρόνια, (3) μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων.

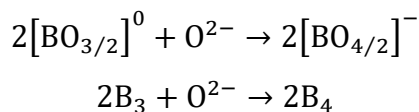
γενικά, αποτυγχάνουν να δικαιολογήσουν την παρατηρούμενη χαμηλή πυκνότητά της. Κατά την τροποποίηση με την προσθήκη ιοντικών οξειδίων, φαίνεται ότι μία από τις μονάδες $[BO_{3/2}]$ στη βοροξολική δομή μετατρέπεται σε τετραεδρική μονάδα $[BO_{4/2}]$. Αυτό καταστρέφει την επίπεδη δομή των βοροξολικών μονάδων και έτσι μετατοπίζει τη δακτυλιοειδή δόνηση της βοροξολικής μονάδας από τα 790 cm^{-1} στα 806 cm^{-1} στο φάσμα Raman.

Η δονητική φασματοσκοπία έχει χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση της δομής των βορικών υάλων. Ο Krogh-Moe σε εργασία του (5) επισήμανε την πιθανή παρουσία 5 διαφορετικών τύπων βορικών ειδών στη δομή της υάλου (Εικόνα 1.4). Αυτά είναι τα είδη που σχηματίζονται, όταν η ύαλος B_2O_3 τροποποιείται με την προσθήκη οξειδίων αλκαλίου



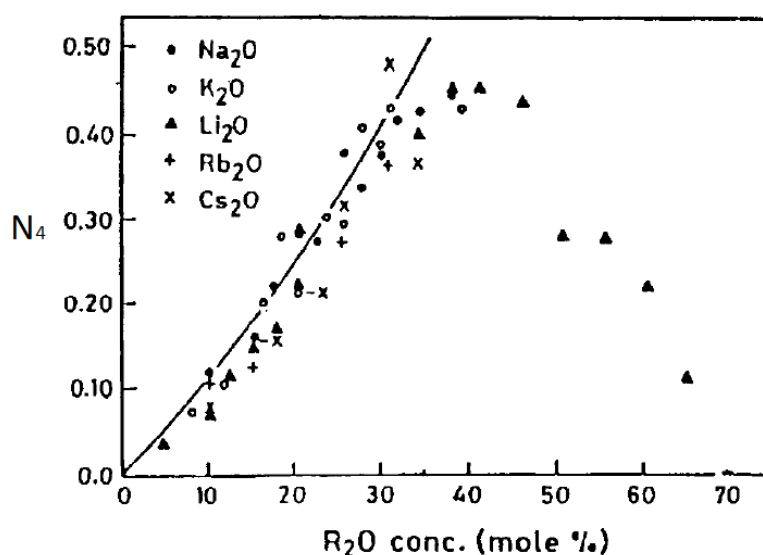
Εικόνα 1.4. Διαφορετικές δομικές μονάδες που υπάρχουν σε βορικές υάλους αλκαλίων.

ή αλκαλικών γαιών. Στις πιο απλές δυαδικές βορικές υάλους, το οξείδιο αλκαλίου μετατρέπει αρχικά τα τριγωνικά βόρια (μονάδες $[BO_{3/2}]$) σε τετραεδρικά βόρια (μονάδες $[BO_{4/2}]$) με τη συμμετοχή των O^{2-} σε δύο τριγωνικά βόρια



Ο σχηματισμός του B_4 προχωρά μέχρι το μέγιστο ποσοστό 50% του B_3 να μετατραπεί σε B_4 . Όταν αυξάνεται περαιτέρω η συγκέντρωση του τροποποιητή, η

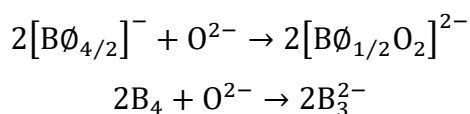
συγκέντρωση του B_4 μειώνεται γρήγορα. Η σύσταση στην οποία τα B_3 ισούνται σε αριθμό με τα B_4 είναι η διβωρική και το αντίστοιχο γραμμομοριακό κλάσμα του οξειδίου του αλκαλίου είναι 0.33. Υπάρχει πάντως μία παράμετρος, η οποία μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση της δομής των βορικών υάλων και είναι το κλάσμα των ατόμων βορίου σε τετραεδρική συμμετρία, N_4 (αριθμός τετραεδρικών βορίων προς τον συνολικό αριθμό τριγωνικών και τετραεδρικών βορίων). Στην Εικόνα 1.5, παρατηρείται η μεταβολή του ($N_4 = B_4/(B_3 + B_4)$) για τις δυαδικές βορικές υάλους συναρτήσει του οξειδίου του αλκαλίου σε γραμμομόρια %. Το μέγιστο του N_4 εξαρτάται, επίσης και από το μέγεθος του αλκαλίου. Μετά από τη σύσταση που αντιστοιχεί στο μέγιστο στην Εικόνα 1.5, ξεκινά η επαναμετατροπή των B_4 σε B_3 και το N_4 πέφτει γρήγορα. Αυτό έχει συνέπειες σε διάφορες παρατηρούμενες ιδιότητες των βορικών υάλων και το αποτέλεσμα έχει περιγραφεί ως «βωρική ανωμαλία». Το τετραεδρικό ιόν $[BO_{4/2}]^-$



Εικόνα 1.5. Κλάσμα των ατόμων βορίου σε τετραεδρική συμμετρία (N_4) για τις βορικές υάλους αλκαλίων.

δεν συνδέεται με NBO, παρόλο που φέρει ένα αρνητικό φορτίο. Αυτό σημαίνει ότι το αρνητικό φορτίο διαχέεται στα άτομα της μονάδας BO_4 και ιδιαίτερα στο B. Με εξαίρεση τη στενή δομή των διβωρικών μονάδων, γενικά, δύο μονάδες B_4 δεν είναι άμεσα συνδεδεμένες στις βορικές υάλους. Στις υάλους που περιέχουν λίθιο, ακόμη και η διβωρική ύαλος φαίνεται να μην ευνοεί τις συνδέσεις $B_4 - B_4$. Η συνδεσιμότητα των τετραέδρων μαζί με τη διάχυτη διάδοση του αρνητικού φορτίου οδηγούν σε ανοιχτή δομή στις βορικές υάλους για γραμμομοριακά κλάσματα των οξειδίων αλκαλίων μικρότερα από 0.33. Για

γραμμομοριακά κλάσματα των οξειδίων αλκαλίων μεγαλύτερα από 0.33, οι μονάδες B_4 διασπώνται και σχηματίζουν μονάδες $[B\emptyset_{1/2}O_2]^{2-}$



Κατά συνέπεια, προκύπτει κατάρρευση του δικτύου και καλύτερη αξιοποίηση του όγκου. Έτσι, εμφανίζεται ραγδαία μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου, του δείκτη διάθλασης, του T_g , της θερμικής διαστολής κ.λπ., σαν συνάρτηση της σύστασης αλκαλίου. Όλες αυτές οι μεταβολές σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με την ενεργειακή πυκνότητα και αναφέρονται συχνά ως βορική ανωμαλία.

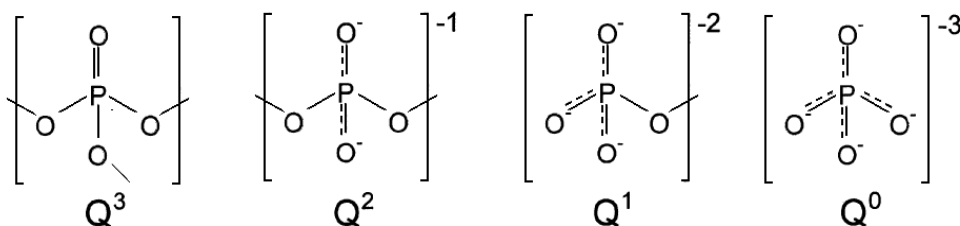
1.7 ΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ

1.7.1 Δομή φωσφορικών υάλων

Οι βασικές δομικές μονάδες των κρυσταλλικών και άμορφων φωσφορικών είναι τα P – τετράεδρα που προκύπτουν από τον σχηματισμό των υβριδικών τροχιακών sp^3 από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του P ($3s^23p^3$). Το πέμπτο ηλεκτρόνιο προωθείται σε ένα 3d τροχιακό, όπου τα π-συνδεδεμένα μοριακά τροχιακά σχηματίζονται με τα 2p ηλεκτρόνια του οξυγόνου. Αυτά τα τετράεδρα συνδέονται μέσω ομοιοπολικής γεφύρωσης οξυγόνων και σχηματίζουν διάφορα φωσφορικά ανιόντα. Τα τετράεδρα κατηγοριοποιούνται με την ορολογία Q^i όπου το «i» αντιπροσωπεύει τον αριθμό των γεφυρωμένων οξυγόνων ανά τετράεδρο (Εικόνα 1.6). Τα δίκτυα των φωσφορικών υάλων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν από το ποσοστό οξυγόνου – φωσφόρου, το οποίο καθορίζει τον αριθμό δεσμών των τετραέδρων, μέσω των γεφυρωμένων οξυγόνων, μεταξύ των γειτονικών P – τετραέδρων. (6)

Ο Zachariasen (7) θεώρησε το υαλώδες P_2O_5 ως έναν από τους πρωτότυπους υαλοσχηματιστές «τυχαίου δικτύου». Πράγματι, μελέτες περίθλασης του υαλώδους P_2O_5 , συνάδουν με την περιγραφή του Zachariasen για ένα ανοικτό, παραμορφωμένο δίκτυο από Q^3 τετράεδρα. Ωστόσο, ο Hägg (8) αμφισβήτησε την ιδέα του Zachariasen, ότι η τάση σχηματισμού υάλου βασίζεται στην ανάπτυξη ενός τυχαίου, τρισδιάστατου δικτύου, χρησιμοποιώντας τη μεταφωσφορική σύσταση σαν παράδειγμα σχηματισμού υάλου, στην

οποία μια μεγάλη μονοδιάστατη «μοριακή» ομάδα (βασισμένη σε Q^2 τετράεδρα) περιορίζει την κρυστάλλωση.



Εικόνα 1.6. Φωσφορικές τετραεδρικές δομές που μπορεί να υπάρχουν σε φωσφορικές υάλους.

Αυτές οι δύο δομικές περιγραφές της υάλου δεν είναι ασύμφωνες. Και οι δύο προβλέπουν τις τοπικές ομοιότητες δεσμών στις υάλους και στους κρυστάλλους της ίδιας σύστασης. Δηλαδή, τόσο μία μεταφωσφορική υάλος όσο και ένας μεταφωσφορικός κρύσταλλος θα έχουν δομές που βασίζονται σε δεσμούς Q^2 τετραέδρων. Αυτά τα δύο μοντέλα δείχνουν επίσης την ανάγκη περιγραφής της «υαλώδους δομής» σε διαφορετικές κλίμακες μήκους. Η υπάρχουσα πληροφορία σχετικά με τις τοπικές διατάξεις δεσμών των πολυέδρων υαλοσηματιστών (ή τροποποιητών), δεν επαρκεί κατ' ανάγκη για την περιγραφή της δομής της υάλου. Η πληροφορία για την περιορισμένη έκταση (που γενικά ορίζεται από το περιβάλλον άμεσης σύνταξης ενός ιόντος) πρέπει επίσης να συνοδεύονται από πληροφορίες για την ευρύτερη έκταση, συμπεριλαμβανομένου του τρόπου με τον οποίο συνδέονται αυτά τα πολύεδρα για να σχηματίσουν μεγαλύτερες δομές, είτε διατεταγμένες, είτε διαταραγμένες, πριν υπάρξει μια κατάλληλη δομική περιγραφή.

Οι φωσφορικές υάλους μπορούν να παρασκευαστούν με μια σειρά δομών, από ένα διασταυρωμένο δίκτυο Q^3 τετραέδρων (υαλώδες P_2O_5) σε μεταφωσφορικές αλυσίδες (σαν πολυμερή) Q^2 τετραέδρων και σε δομές που βασίζονται σε μικρά πυρο- (Q^1) και ορθοφωσφορικά (Q^0) ανιόντα, οι οποίες εξαρτώνται από το λόγο $[O]/[P]$ όπως ορίζεται από τη σύσταση της υάλου.

Υπάρχει ένα πλήθος πολύμορφων κρυσταλλικών P_2O_5 , συμπεριλαμβανομένων μιας εξαγωνικής μορφής που βασίζεται σε διακριτά μόρια P_4O_{10} και δύο ορθορομβικών μορφών που βασίζονται σε έλικες PO_4 τετραέδρων, καθένα από τα οποία μοιράζεται τρεις γωνίες. Τα τετράεδρα σε κάθε πολύμορφο συνδέονται με άλλα τρία τετράεδρα μέσω γεφυρωμένων οξυγόνων ($P-O-P$). Ο τέταρτος δεσμός βρίσκεται σε ένα τερματικό οξυγόνο ($P=O$) και είναι σημαντικά μικρότερος σε μήκος από τους άλλους, ως συνέπεια του ενισχυμένου χαρακτήρα του π -δεσμού.

Μελέτες περίθλασης νετρονίων επιβεβαιώνουν ότι οι βασικές δομικές μονάδες του υαλώδους P_2O_5 είναι Q^3 P- τετράεδρα.

1.7.2 Δυαδικές φωσφορικές ύαλοι

Η προσθήκη οξειδίου – τροποποιητή στο υαλώδες P_2O_5 οδηγεί στη δημιουργία αγεφύρωτων οξυγόνων (εις βάρος των γεφυρωμένων). Ο προκύπτων αποπολυμερισμός του φωσφορικού δικτύου με την προσθήκη π.χ. αλκαλικού οξειδίου R_2O , μπορεί να περιγραφεί από την ψευδο-αντίδραση $2Q^n + R_2O \rightarrow 2Q^{n-1}$.

Για δυαδικές xR_2O (ή $R'O$) $(1-x)P_2O_5$ υάλους (όπου R_2O είναι οξείδιο αλκαλίου και $R'O$ οξείδιο αλκαλικής γαίας), η συγκέντρωση Q^1 τετραέδρων γενικά ακολουθεί απλές προβλέψεις που βασίζονται στη σύσταση της υάλου. Στην υπερφωσφορική περιοχή ($0 \leq x \leq 0.5$), το κλάσμα των Q^2 και Q^3 τετραέδρων δίνεται από

$$f(Q^2) = (x)/(1-x),$$

$$f(Q^3) = (1-2x)/(1-x).$$

Οι μεταφωσφορικές ύαλοι ($x = 0.5$), έχουν δίκτυα που βασίζονται αποκλειστικά σε Q^2 τετράεδρα, τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες και δακτυλίους. Οι αλυσίδες και οι δακτύλιοι συνδέονται με περισσότερο ιοντικούς δεσμούς μεταξύ διαφόρων μεταλλικών κατιόντων και αγεφύρωτων οξυγόνων. Εξαιτίας της δυσκολίας για την απόκτηση μιας ακριβούς στοιχειομετρίας, αυτές οι συστάσεις περιγράφονται συνήθως με περισσότερη ακρίβεια ως πολυφωσφορικά μακράς αλυσίδας. Ο όρος «μεταφωσφορικός» είναι αποκλειστικά για τα κυκλικά ανιόντα της ακριβούς $(PO_3^-)_n$ σύστασης. Ωστόσο, συνηθίζεται οι συστάσεις $x \approx 0.5$ να χαρακτηρίζονται ως «μεταφωσφορικές ύαλοι».

Οι πολυφωσφορικές ύαλοι ($x > 0.5$) έχουν δίκτυα που βασίζονται σε Q^2 αλυσίδες, οι οποίες τερματίζονται από Q^1 τετράεδρα (ένα γεφυρωμένο και τρία αγεφύρωτα οξυγόνα ανά τετράεδρο). Το μέσο μήκος της αλυσίδας γίνεται σταδιακά μικρότερο καθώς ο λόγος $[O]/[P]$ μεγαλώνει. Όταν $[O]/[P] = 3.5$ (η πυροφωσφορική στοιχειομετρία, $x = 0.67$), η δομή του δικτύου κυριαρχείται από φωσφορικά διμερή, δύο Q^1 τετράεδρα συνδεδεμένα με ένα κοινό γεφυρωμένο οξυγόνο. Οι ύαλοι για τις οποίες $[O]/[P] > 3.5$ περιέχουν μεμονωμένα Q^0 (ορθοφωσφορικές μονάδες) τετράεδρα. Μεταξύ των μεταφωσφορικών ($x = 0.50$) και πυροφωσφορικών ($x = 0.67$) ορίων, τα κλάσματα των Q^1 και Q^2 τετραέδρων δίνονται από

$$f(Q^1) = (2x-1)/(1-x),$$

$$f(Q^2) = (2 - 3x)/(1 - x).$$

Μεταξύ των πυροφωσφορικών ($x = 0.67$) και ορθοφωσφορικών ($x = 0.75$) ορίων, τα κλάσματα των Q^0 και Q^1 τετραέδρων δίνονται από

$$f(Q^0) = (3x - 2)/(1 - x),$$

$$f(Q^1) = (3 - 4x)/(1 - x).$$

Ο σχηματισμός υάλου σε δυαδικά xR_2O (ή $R'O$) $(1 - x)P_2O_5$ συστήματα περιορίζεται τυπικά σε $x < 0.55 - 0.60$ (γραμμομοριακό κλάσμα), για συμβατικές διαδικασίες τήξης. Με τεχνικές ταχείας ψύξης παρήχθησαν Li-φωσφορικές υάλι με x τόσο μεγάλο μέχρι 0.70 ($[O]/[P] \sim 3.67$), έχοντας δομές που βασίζονται σε Q^1 και Q^0 τετραέδρα. Πυροφωσφορικές υάλι βασισμένες σε μια ποικιλία οξειδίων μετάλλων με χαμηλό αριθμό σύνταξης (≤ 6), συμπεριλαμβανομένων και των SnO, ZnO, CdO, PbO και Fe_2O_3 , μπορούν να παρασκευαστούν με συμβατικές τεχνικές τήξης. Οι τελευταίες υάλι είναι ανάλογες με τις πυριτικές σταθερών συστάσεων $[O]/[Si] > 3$. Τέτοιες υάλι δεν έχουν συνεχές τυχαίο δίκτυο από πολύεδρα υαλοσχηματιστή, όπως περιγράφεται από τον Zachariasen. Αντ' αυτού, η δομή των υάλων αποτελείται από μεμονωμένα τετραέδρα και μικρά μοριακά τμήματα που συνδέονται μέσω των αγεφύρωτων οξυγόνων τους από μεγαλύτερα, μικρότερου σθένους κατιόντα (μη-υαλοσχηματιστών).

Για τις δυαδικές υάλους, ο λόγος των γεφυρωμένων προς των τερματικών οξυγόνων, για $0 \leq x \leq 0.75$, εξαρτάται από τη σύσταση σύμφωνα με τη σχέση,

$$BO/TO = 0.5(3 - 4x). \quad (6)$$

1.8 ΥΑΛΟΙ ΓΑΛΛΙΟΥ

Οι υάλι Ga_2O_3 έχουν μοναδική ικανότητα να σχηματίζουν σταθερά συστήματα. Δομικές μελέτες (περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων (9), (10), (11), φασματοσκοπίας IR (12), σκέδασης Raman (13), (14), (15), XPS (16) και ^{71}Ga NMR (17)) έδειξαν ότι τα ιόντα Ga^{3+} έχουν – ως επί το πλείστον – τέσσερις υποκαταστάτες, ακόμη και στις υάλους, στις οποίες η ποσότητα τροποποιητών δεν είναι επαρκής για να εξισορροπήσει το αρνητικό φορτίο στα τετραέδρα GaO_4 . Αυτά τα συστήματα, πολύ συχνά, έχουν ως υποκαταστάτες τρία άτομα οξυγόνου, ώστε να διατηρήσουν την ισορροπία φορτίου, παραβιάζοντας τους κανόνες του Zachariasen για τον σχηματισμό υάλου (18).

Μεταξύ των συστημάτων $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{B}, \text{P}$), το φωσφορικό σύστημα φαίνεται να είναι το πιο κατάλληλο για έρευνα λόγω της μεγάλης ευκολίας σχηματισμού υάλου σε χαμηλούς ρυθμούς ψύξης (19), (20). Είναι γνωστό, ωστόσο, ότι η χαμηλή χημική αντοχή και η υποβάθμιση λόγω υγρασίας των φωσφορικών υάλων θέτει πολλούς περιορισμούς στην εμπορική εκμετάλλευση και τη χρησιμότητά τους. Από αυτή την άποψη, η προσθήκη Ga_2O_3 σε φωσφορικό δίκτυο αναμένεται να οδηγήσει στην ανάπτυξη υλικών με βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Από άποψη δομής, οι υάλιοι $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ παρουσιάζουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς οι αλληλεπιδράσεις κατιόντος-πολυανιόντος αναμένεται να είναι πολύ ομοιοπολικές. Αυτό σημαίνει ότι οι αποδόσεις των ταινιών στο δονητικό φάσμα δεν βασίζονται άμεσα στις συγκρίσεις μεταξύ φωνονίων του κρυστάλλου και δονήσεων της υάλου (18).

Στις γαλλιοφωσφορικές υάλους, παρατηρείται συσχέτιση του αριθμού σύνταξης του γαλλίου (4, 5, ή 6) με το ποσοστό του Ga_2O_3 . Για μικρό ποσοστό Ga_2O_3 , τα άτομα Ga με υψηλό αριθμό σύνταξης με το οξυγόνο συνδέονται με φωσφορικές αλυσίδες, ενισχύοντας το υαλώδες δίκτυο. Για μέτριες συγκεντρώσεις Ga_2O_3 , το τετραεδρικό Ga ενσωματώνεται στις φωσφορικές αλυσίδες, εισάγοντας πρόσθετες θέσεις διακλάδωσης που ενισχύουν τη συνδεσιμότητα του δικτύου. Υψηλότερη συγκέντρωση Ga_2O_3 οδηγεί στον σχηματισμό δεσμών Ga – O – Ga, αναστέλλοντας τον σχηματισμό υάλου (21).

Συγκεκριμένα, οι δυαδικές υάλιοι $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$, για ποσοστό του Ga_2O_3 μικρότερο του 30 mol % θεωρούνται μεταφωσφορικές (σαν το $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$) και αποτελούνται από φωσφορικές αλυσίδες συνδεδεμένες με οκτάεδρα GaO_6 . Για μεγαλύτερο ποσοστό Ga_2O_3 , μέχρι 40 mol %, οι γαλλιοφωσφορικές υάλιοι μπορεί να θεωρηθούν πυροφωσφορικές (όπως το $\text{Ga}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$) οι οποίες αποτελούνται από πυρο-, ορθο- και πολυφωσφορικές ομάδες, συνδεδεμένες με GaO_4 (21).

1.9 ΒΙΟΪΛΙΚΑ

Η εξέλιξη της επιστήμης και οι αυξανόμενες ανάγκες του ανθρώπου για τη βελτίωση της ποιότητας ζωής οδηγούν στο σχεδιασμό και την ανάπτυξη νέων υλικών υψηλών προδιαγραφών με τις επιθυμητές ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές. Μία ειδική κατηγορία υλικών που χρήζουν έρευνας είναι τα βιοϋλικά.

Τα βιοϋλικά, πέραν των εξειδικευμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, θα πρέπει να μιμούνται τα βιολογικά υλικά – τα οποία ζητείται να αντικαταστήσουν (22), ή να αποκαθιστούν τραυματισμούς ή αλλοιώσεις των ιστών. Είναι μη φαρμακευτικά υλικά, τα οποία έρχονται σε επαφή με το βιολογικό σύστημα του ανθρώπου και είναι βιοσυμβατά, βιο-απορροφήσιμα, ή ένθετα χειρουργικά υλικά. Τα βιοϋλικά μπορεί να προέρχονται από όλες τις κατηγορίες των υλικών (μέταλλα, πολυμερή, κεραμικά, ύαλοι) ή να είναι σύνθετα (22). Οι βιοενεργές ύαλοι σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την αναγέννηση και την επιδιόρθωση σκληρών ιστών, όπως τα οστά και τα δόντια. Η πιο διερευνημένη βιοενεργή ύαλος είναι η πυριτική «45S5 Bioglass», η σύσταση της οποίας είναι: 45%SiO₂, 24.5% Na₂O, 24.5% CaO, 6% P₂O₅.

2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

2.1 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ & ΥΛΗΣ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η ενέργεια ενός μορίου προκύπτει σαν άθροισμα της μεταφορικής, της περιστροφικής, της δονητικής και της ηλεκτρονικής ενέργειας. Σε πρώτη προσέγγιση, αυτές οι ενέργειες μπορούν να εξεταστούν ξεχωριστά. Οι μεταβάσεις της ηλεκτρονικής ενέργειας σχετίζονται με απορρόφηση ή εκπομπή στην υπεριώδη και ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η περιστροφή σχετίζεται με απορρόφηση στην περιοχή των μικροκυμάτων ή του υπέρυθρου. Οι μοριακές δονήσεις σχετίζονται με τις ταινίες απορρόφησης στο μεγαλύτερο μέρος της υπέρυθρης περιοχής του φάσματος. (23)

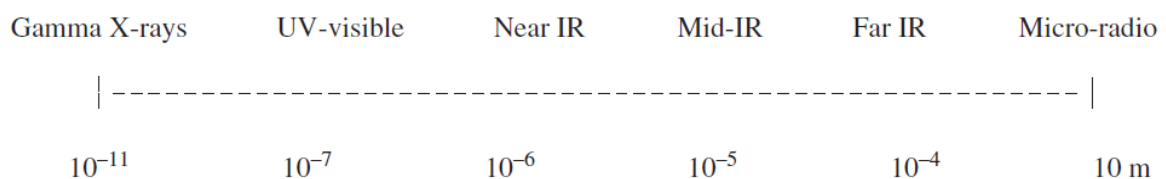
Η ακτινοβολία χαρακτηρίζεται συχνά από το μήκος κύματος (λ). Ωστόσο, στη φασματοσκοπία, επειδή μας ενδιαφέρει η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τις καταστάσεις του εξεταζόμενου μορίου και αυτό συνήθως περιγράφεται με όρους ενέργειας, είναι συχνά χρήσιμο να χρησιμοποιούνται κλίμακες της συχνότητας (ν) ή του κυματαριθμού (k), οι οποίες σχετίζονται γραμμικά με την ενέργεια:

$$\lambda = c/\nu$$

$$\nu = \Delta E/h$$

$$k = \nu/c = 1/\lambda$$

Είναι φανερό από τις παραπάνω σχέσεις ότι η ενέργεια είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος και έτσι η περιοχή της υψηλότερης ενέργειας βρίσκεται στα αριστερά της Εικόνα 2.1 και το μεγαλύτερο μήκος κύματος στα δεξιά (24).



Εικόνα 2.1. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα στην κλίμακα μήκους κύματος σε μέτρα.

Όταν το φως αλληλεπιδρά με την ύλη, τα φωτόνια μπορούν να απορροφηθούν ή να σκεδαστούν, ή να μην αλληλεπιδράσουν με την ύλη και να τη διαπεράσουν. Εάν η ενέργεια ενός προσπίπτοντος φωτονίου αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της βασικής κατάστασης ενός μορίου και μιας διεγερμένης κατάστασης, το φωτόνιο μπορεί να

απορροφηθεί και το μόριο προωθείται σε διεγερμένη κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Αυτή η αλλαγή μετριέται στη φασματοσκοπία απορρόφησης με την ανίχνευση της απώλειας ενέργειας της ακτινοβολίας από το φως. Ωστόσο, είναι επίσης πιθανό, το φωτόνιο να αλληλεπιδράσει με το μόριο και να σκεδαστεί από αυτό. Σε αυτή την περίπτωση, δεν είναι αναγκαίο η ενέργεια του φωτονίου να ισούται με τη διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων του μορίου. Τα σκεδαζόμενα φωτόνια μπορούν να παρατηρηθούν συλλέγοντας φως υπό γωνία προς την προσπίπτουσα δέσμη φωτός και με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει απορρόφηση από οποιαδήποτε ηλεκτρονική μετάβαση που έχει παρόμοια ενέργεια με αυτή του προσπίπτοντος φωτός (24).

2.2 ΔΟΝΗΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Οι δονητικές και περιστροφικές κινήσεις των μορίων μελετώνται τόσο με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR) όσο και με τη Φασματοσκοπία Raman. Οι δύο αυτές φασματοσκοπίες, παρότι σχετίζονται μεταξύ τους, καθώς παρέχουν πληροφορίες για τη χημική δομή και τη φυσική μορφή μιας ουσίας, διαφέρουν σημαντικά. Τα κύρια χαρακτηριστικά των φασματοσκοπιών IR και Raman αναφέρονται πιο κάτω, αφού προηγηθεί μια συνοπτική περιγραφή των μοριακών δονήσεων και των κανονικών τρόπων ταλάντωσης.

2.2.1 Μοριακές δονήσεις

Για τη μελέτη των μοριακών κινήσεων μπορεί αρχικά να θεωρηθεί ένα κλασικό μοντέλο του μορίου όπου οι πυρήνες παρουσιάζονται ως σημειακές μάζες. Οι δυνάμεις μεταξύ των πυρήνων που συγκρατούν το μόριο παρομοιάζονται με εκείνες που ασκούνται από ελατήρια χωρίς μάζα, τα οποία τείνουν να επαναφέρουν τα μήκη ή τις γωνίες δεσμών σε συγκεκριμένες τιμές ισορροπίας. Για τον προσδιορισμό της θέσης κάθε μάζας απαιτούνται τρεις συντεταγμένες, όπως x , y και z σε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ως αποτέλεσμα, κάθε μάζα έχει τρεις ανεξάρτητους βαθμούς ελευθερίας κίνησης στην κατεύθυνση x , y ή z . Αν υπάρχουν N ατομικοί πυρήνες στο μόριο, θα υπάρχουν συνολικά $3N$ βαθμοί ελευθερίας για όλες τις μάζες.

Το κέντρο βάρους του μορίου απαιτεί τρεις συντεταγμένες για τον προσδιορισμό της θέσης του και επομένως έχει τρεις ανεξάρτητους βαθμούς ελευθερίας κίνησης. Όταν ένα

μη γραμμικό μόριο βρίσκεται στη διάταξη ισορροπίας του, απαιτούνται τρεις περιστροφικές συντεταγμένες για να καθορίσουν το μοριακό προσανατολισμό γύρω από το κέντρο βάρους. Για παράδειγμα, αυτές μπορεί να είναι τρεις γωνιακές συντεταγμένες που ορίζουν την περιστροφή γύρω από τρεις αμοιβαίως κάθετους άξονες, καθένας από τους οποίους διέρχεται από το κέντρο βάρους. Ένα μη γραμμικό μόριο, επομένως, έχει τρεις ανεξάρτητους περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας. Ένα γραμμικό μόριο έχει μόνο δυο ανεξάρτητους περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας, γύρω από δύο αμοιβαίως κάθετους άξονες, κάθετους στον άξονα του μορίου. Η περιστροφή ενός γραμμικού μορίου γύρω από το μοριακό άξονα δεν θεωρείται βαθμός ελευθερίας κίνησης, καθώς δεν εμπλέκονται μετατοπίσεις πυρήνων.

Αφαιρώντας τους μεταφορικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας από τους συνολικά $3N$ βαθμούς ελευθερίας, μένουν $3N - 6$ βαθμοί ελευθερίας για ένα μη γραμμικό μόριο και $3N - 5$ για ένα γραμμικό. Η μεταφορά του κέντρου βάρους και η περιστροφή γύρω από το κέντρο βάρους μπορούν να πραγματοποιηθούν ανεξάρτητα (23).

2.2.2 Κανονικοί τρόποι δόνησης

Οι $3N - 6$ εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας κίνησης για ένα μη γραμμικό μόριο αντιστοιχούν σε $3N - 6$ ανεξάρτητους κανονικούς τρόπους δόνησης. Σε κάθε κανονικό τρόπο δόνησης όλα τα άτομα στο μόριο διέρχονται ταυτόχρονα από τις θέσεις ισορροπίας τους και δονούνται με την ίδια συχνότητα. Τα σχετικά δονητικά πλάτη των μεμονωμένων ατόμων μπορεί να είναι διαφορετικά σε μέγεθος και να έχουν διαφορετική κατεύθυνση, αλλά το κέντρο βάρους δεν μετακινείται και το μόριο δεν περιστρέφεται. Αν οι δυνάμεις που συγκρατούν το μόριο είναι γραμμικές συναρτήσεις της μετατόπισης των πυρήνων από τις διατάξεις ισορροπίας τους, οι μοριακές δονήσεις θα είναι αρμονικές. Σε αυτή την περίπτωση, η γραφική παράσταση κάθε καρτεσιανής συντεταγμένης κάθε ατόμου σαν συνάρτηση του χρόνου θα είναι ένα ημιτονοειδές ή συνημιτονοειδές κύμα όταν το μόριο εκτελεί έναν κανονικό τρόπο δόνησης (23).

2.2.3 Φασματοσκοπία IR

Η φασματοσκοπία IR είναι μια τεχνική απορρόφησης. Υπέρυθρη ακτινοβολία, που καλύπτει ένα εύρος συχνοτήτων, προσπίπτει στο δείγμα και απορροφάται από αυτό, όταν η ενέργειά της είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά δύο δονητικών καταστάσεων. Έτσι, το

μόριο μεταβαίνει σε μια διεγερμένη κατάσταση υψηλότερης δονητικής ενέργειας. Έπειτα, ανιχνεύεται η απώλεια αυτής της ενέργειας από τη δέσμη, μετά τη διέλευσή της από το δείγμα (24).

Η ένταση μιας ταινίας απορρόφησης υπέρυθρου είναι ανάλογη προς το τετράγωνο της μεταβολής της μοριακής ηλεκτρικής διπολικής ροπής μ που προκαλείται από μια φυσική συντεταγμένη q :

$$I_{\text{IR}} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2$$

Με άλλα λόγια, ένας κανονικός τρόπος είναι ενεργός στο υπέρυθρο, εάν μεταβάλλει τη διπολική ροπή του μορίου και έτσι πληροί την απαίτηση

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$$

Η πλειοψηφία των μορίων έχει υπέρυθρες ταινίες στη φασματική περιοχή μεταξύ 400 και 4000 cm^{-1} . (25)

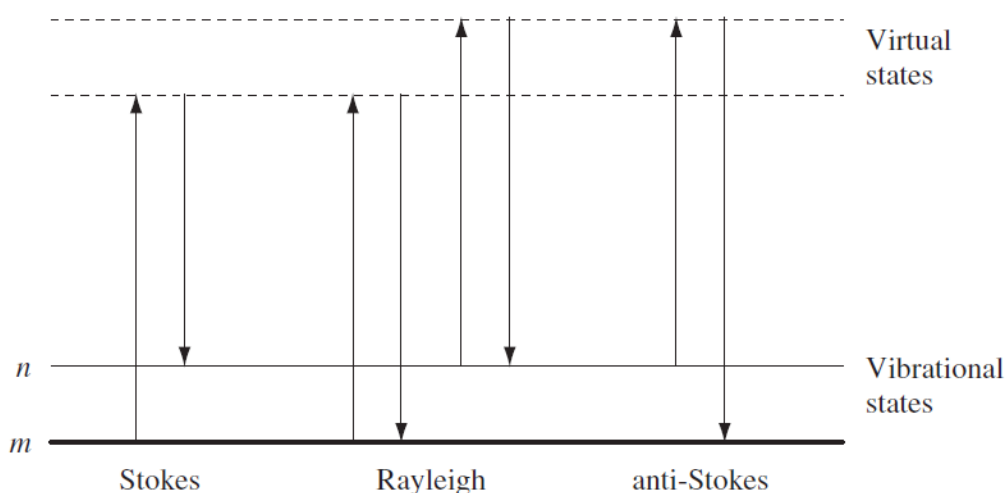
2.2.4 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια τεχνική σκέδασης. Μονοχρωματική ακτινοβολία (που ανήκει στο ορατό φάσμα) προσπίπτει στο υπό εξέταση δείγμα και σκεδάζεται από αυτό. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία που ανιχνεύεται, διαφέρει από την προσπίπτουσα κατά μια δονητική μονάδα ενέργειας. Σε αντίθεση με την απορρόφηση υπέρυθρου, στη σκέδαση Raman δεν απαιτείται η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ βασικών και διεγερμένων καταστάσεων του μορίου. Το φως αλληλεπιδρά με το μόριο και πολώνει το ηλεκτρονικό νέφος γύρω από τους πυρήνες, σχηματίζοντας μια βραχυχρόνια κατάσταση που ονομάζεται «εικονική». Η εικονική κατάσταση είναι ασταθής και το φωτόνιο επανεκπέμπεται γρήγορα.

Οι ενεργειακές αλλαγές που ανιχνεύονται, είναι εκείνες που απαιτούνται για να προκαλέσουν την κίνηση των πυρήνων. Αν εμπλέκεται παραμόρφωση του ηλεκτρονικού νέφους, τα φωτόνια σκεδάζονται με μικρές αλλαγές στη συχνότητα, καθώς τα ηλεκτρόνια είναι σχετικά ελαφριά. Αυτή η διαδικασία είναι κυρίαρχη και πρόκειται για ελαστική σκέδαση (για τα μόρια ονομάζεται σκέδαση Rayleigh). Αν κατά τη σκέδαση προκαλείται κίνηση των πυρήνων, η ενέργεια μεταφέρεται είτε από το προσπίπτον φωτόνιο στο μόριο, είτε από το μόριο στο σκεδαζόμενο φωτόνιο. Σε αυτή την περίπτωση η σκέδαση είναι

ανελαστική και το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια διαφορετική από αυτή του προσπίπτοντος κατά μία δονητική μονάδα. Αυτή η σκέδαση είναι η σκέδαση Raman.

Οι βασικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα για μια δόνηση, παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.2. Σε θερμοκρασία δωματίου τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη ενεργειακή δονητική κατάσταση. Οι εικονικές καταστάσεις δημιουργούνται όταν το laser αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια και προκαλεί πόλωση. Κατά συνέπεια, η ενέργεια αυτών των καταστάσεων καθορίζεται από τη συχνότητα της ακτινοβολίας της πηγής φωτός. Τα περισσότερα φωτόνια σκεδάζονται ελαστικά και η σκέδαση Rayleigh είναι εντονότερη. Επομένως, τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν την ίδια ενέργεια με τα προσπίπτοντα. Στη σκέδαση Raman, το μόριο, όταν βρίσκεται στη βασική δονητική κατάστασή του (m) και απορροφά ενέργεια, προωθείται σε μια υψηλότερης ενέργειας διεγερμένη δονητική κατάσταση (n). Αυτή η σκέδαση ονομάζεται «Stokes». Ωστόσο, μερικά μόρια, λόγω της θερμικής ενέργειας, μπορεί να βρίσκονται σε μια διεγερμένη κατάσταση (n) (Εικόνα 2.2). Η μετάβαση από αυτές τις καταστάσεις στη βασική κατάσταση (m) έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από το μόριο στο σκεδαζόμενο φωτόνιο. Αυτή η σκέδαση ονομάζεται «anti-Stokes». Η σκέδαση anti-Stokes είναι αδύναμη σε σχέση με τη Stokes και εξασθενεί με την αύξηση της συχνότητας δόνησης, λόγω του μειωμένου πληθυσμού των διεγερμένων δονητικών καταστάσεων. Επιπλέον, η σκέδαση anti-Stokes αυξάνεται σε σχέση με τη Stokes, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.



Εικόνα 2.2. Διάγραμμα των διαδικασιών σκέδασης Rayleigh και Raman. Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση δόνησης m βρίσκεται κάτω με τις καταστάσεις αυξανόμενης ενέργειας πάνω από αυτή. Τόσο η χαμηλή ενέργεια (βέλη προς τα πάνω) όσο και η σκεδαζόμενη ενέργεια (βέλη προς τα κάτω) είναι πολύ μεγαλύτερες από την ενέργεια μιας δόνησης.

Όπως έχει αναφερθεί στην Ενότητα 2.2.3, η απορρόφηση υπερύθρου συνεπάγεται την άμεση διέγερση μορίου από μια αρχική κατάσταση σε μια άλλη υψηλότερης ενέργειας. Η ενέργεια του φωτονίου που απορροφά είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων. Αντίθετα, στη σκέδαση Raman χρησιμοποιείται ακτινοβολία πολύ υψηλότερης ενέργειας. Η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου, που ανιχνεύεται, αφαιρείται από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου και έτσι υπολογίζεται η ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων του μορίου.

Τα φάσματα Raman εκφράζουν τη μετατόπιση ενέργειας από εκείνη της αρχικής ακτινοβολίας και εκφράζονται σε cm^{-1} . Η περιοχή που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι στα $3600 - 400\text{cm}^{-1}$, καθώς παρέχει πληροφορία για τις περισσότερες χαρακτηριστικές λειτουργίες ενός μορίου. (24)

2.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Για την κατανόηση των ιδιοτήτων που έχει ένα σύνολο μορίων όσον αφορά τη δομή και τις μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών, χρησιμοποιούνται υπολογιστικές προσομοιώσεις, σαν συμπληρωματική μέθοδος των πειραμάτων. Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις παρέχουν πληροφορίες που δεν είναι εφικτό να δοθούν με άλλους τρόπους. Οι δύο κύριες κατηγορίες τεχνικής των προσομοιώσεων είναι η μοριακή δυναμική (MD: Molecular Dynamics) και η Monte Carlo (MC). Υπάρχουν και άλλες τεχνικές που συνδυάζουν χαρακτηριστικά από τις δύο βασικές. Η μοριακή δυναμική μπορεί να περιγράψει τις δυναμικές ιδιότητες του συστήματος, εξαρτώμενες από τον χρόνο.

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις λειτουργούν ως γέφυρα μεταξύ της μικροσκοπικής κλίμακας μήκους και χρόνου και του μακροσκοπικού κόσμου του εργαστηρίου. Δίνονται εκτιμήσεις για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και λαμβάνονται ακριβείς προβλέψεις των ιδιοτήτων του συστήματος. Η ακρίβεια των προβλέψεων εξαρτάται από τις δυνατότητες του υπολογιστή. Επιπλέον, οι προσομοιώσεις αποτελούν συνδυασμό κρίκο μεταξύ θεωρίας και πειράματος. Η ισχύς μιας θεωρίας μπορεί να δοκιμαστεί με προσομοίωση χρησιμοποιώντας το ίδιο μοντέλο, το οποίο εξετάζεται συγκρίνοντας με τα πειραματικά αποτελέσματα. Επίσης, οι προσομοιώσεις στον υπολογιστή εφαρμόζονται ως πειράματα, τα οποία είναι δύσκολο ή αδύνατο να εκτελεστούν στο εργαστήριο, π.χ. όταν απαιτούνται

ακραίες τιμές θερμοκρασίας ή πίεσης. Τέλος, οι υπολογιστικές προσομοιώσεις χρησιμοποιούνται για συγκρίσεις με πειραματικές μετρήσεις που γίνονται σε ειδικά υλικά.

Η μοριακή δυναμική αποτελεί ντετερμινιστική τεχνική, αφού για δεδομένες αρχικές συνθήκες, η εξέλιξη του συστήματος, έπειτα από κάποιο χρόνο, είναι πλήρως καθορισμένη. Η προσομοίωση μοριακής δυναμικής αποτελείται από την αριθμητική λύση, βήμα προς βήμα, των κλασικών εξισώσεων κίνησης, οι οποίες για ένα απλό σύστημα γράφονται:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i$$

$$\vec{f}_i = -\nabla U.$$

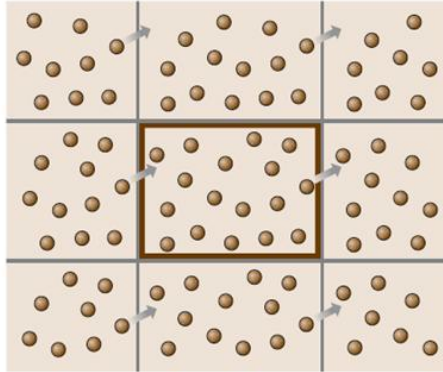
Για τον σκοπό αυτό, πρέπει να υπολογιστούν οι δυνάμεις (\vec{f}_i) που δρουν πάνω στα άτομα, οι οποίες προκύπτουν από μια δυναμική ενέργεια U (26).

Όπως συμβαίνει σε ένα εργαστηριακό πείραμα, έτσι και στην υπολογιστική προσομοίωση απαιτείται συγκεκριμένη μεθοδολογία για ένα επιτυχές αποτέλεσμα. Αρχικά, επιλέγονται οι βασικές παράμετροι του συστήματος, όπως το μέγεθος και η πυκνότητα του κελιού προσομοίωσης, ο αριθμός και τα φορτία των ατόμων κ.λπ.. Έπειτα, επιλέγεται το κατάλληλο δυναμικό που περιγράφει την αλληλεπίδραση των ατόμων και οι συνθήκες του πειράματος, όπως η θερμοκρασία και η πίεση. Τέλος το ανάλογο αρχείο εξόδου είναι διαθέσιμο προς τον χρήστη για περαιτέρω ανάλυση.

Για τη μελέτη των υάλων με υπολογιστικές μεθόδους, οι προσομοιώσεις διεξάγονται αρχικά σε μοντέλα υγρών που περιέχουν μερικές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες αλληλεπιδρώντα σωματίδια με περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Οι υάλιοι παρασκευάζονται με ένα απλό πρόγραμμα ψύξης. Ο προγραμματισμένος ρυθμός ψύξης είναι μεγαλύτερος κατά πολλές τάξεις μεγέθους σε σχέση με τον πραγματικό ρυθμό ψύξης των πειραμάτων, για εξοικονόμηση χρόνου στον υπολογιστή. Για πολλά απλά υγρά, ο πολύ υψηλός ρυθμός ψύξης συνεπάγεται την παράκαμψη της κρυστάλλωσης και το σύστημα παγιδεύεται σε μια άμορφη υαλώδη κατάσταση (27). Είναι αξιοσημείωτο ότι, παρόλο που οι ρυθμοί ψύξης διαφέρουν πολύ στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (της τάξης των 10^{11} K/s) από τα εργαστηριακά πειράματα ($\sim 10^3$ K/s) τα αποτελέσματα προσομοιώσεων και πειραμάτων συμφωνούν.

Η αρχική κυψελίδα που επιλέγεται στην προσομοίωση περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό ατόμων σε αρχικά περιορισμένο όγκο και αναπαριστά την ψύξη του τήγματος. Η κυψελίδα έχει περιορισμένη έκταση και επαναλαμβάνεται περιοδικά στον χώρο σαν μοναδιαία

κυψελίδα ενός πλέγματος Bravais. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται πλήρωση του χώρου από άτομα, καθορίζοντας ένα άπειρο σύστημα. Με άλλα λόγια, ενώ προσομοιώνεται ένα πεπερασμένο σύνολο ατόμων μέσα σε ένα αρχικό «κουτί», με την επαναλαμβανόμενη διευθέτησή του στον χώρο, είναι σα να προσομοιώνεται ένα άπειρο σύστημα που καταλαμβάνει όλο τον χώρο και προσεγγίζει ένα ρεαλιστικό πείραμα.



Εικόνα 2.3. Σχηματική απεικόνιση της πλήρωσης του χώρου του συστήματος με την επαναλαμβανόμενη κυψελίδα.

Το πιο γνωστό δυναμικό αλληλεπίδρασης, που χρησιμοποιείται σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για συστήματα υάλων (εκτός του δυναμικού Coulomb), είναι το δυναμικό Lennard-Jones (Εικόνα 2.4). Αναφέρεται στις αλληλεπιδράσεις δύο ατόμων i και j , με διανύσματα θέσης \vec{r}_i, \vec{r}_j αντίστοιχα:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} < r_m \\ 0, & r_{ij} \geq r_m \end{cases}$$

όπου $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ η απόσταση των δύο ατόμων μεταξύ τους, ε το βάθος του πηγαδιού δυναμικού για $r_{ij} = r_m = 2^{1/6}\sigma$ και σ η απόσταση στην οποία το μηδενικό μηδενίζεται. Ο πρώτος όρος του δυναμικού Lennard-Jones (για $r_{ij} < r_m$) αντιπροσωπεύει τις απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο ατόμων, ενώ ο δεύτερος τις ελκτικές.

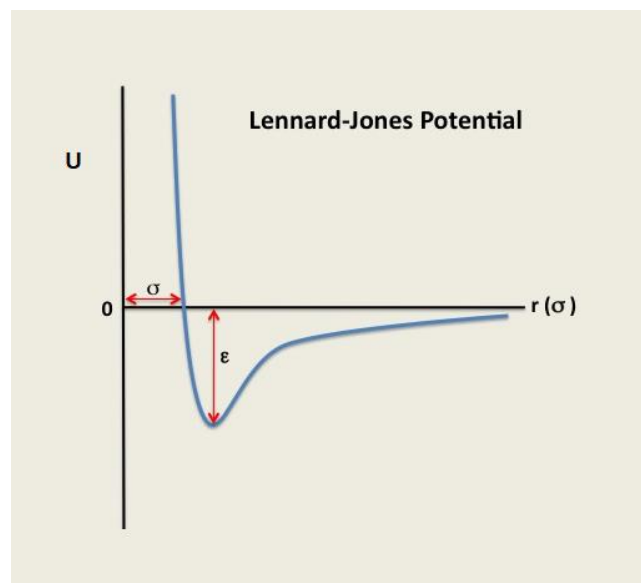
Κάθε ζεύγος ατόμων αντιμετωπίζεται ξεχωριστά και τα υπόλοιπα άτομα του συστήματος δεν επηρεάζουν τη μεταξύ τους δύναμη. Η δύναμη που ασκεί ένα άτομο j σε ένα άτομο i , είναι:

$$\vec{f}_{ij} = -\vec{\nabla}U = \left(\frac{48\varepsilon}{\sigma^2} \right) \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}$$

με την προϋπόθεση ότι $r_{ij} < r_m$. Για $r_{ij} \geq r_m$ η δύναμη, προφανώς, μηδενίζεται. Οι εξισώσεις κίνησης ενός ατόμου i περιγράφονται από τον 2ο νόμο του Νεύτωνα:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \vec{f}_{ij}$$

όπου το άθροισμα υπολογίζεται για όλα τα άτομα πλην του ίδιου του ατόμου i ($j \neq i$). Ο 3ος νόμος του Νεύτωνα εφαρμόζεται επίσης ($\vec{f}_{ij} = -\vec{f}_{ji}$), ώστε κάθε ζεύγος ατόμων να εξετάζεται μία μόνο φορά.



Εικόνα 2.4. Δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι, η μοριακή δυναμική χρησιμοποιεί για τους υπολογισμούς κεντρικά δυναμικά και είναι κατάλληλη για συστήματα ιοντικών υάλων. Επιπλέον, μπορεί να περιγράψει και συστήματα μεταλλικών υάλων, με υποβολή ψευδο-δυναμικών στις αρχικές συνθήκες. Αντίθετα, σε μεγαλύτερα ομοιοπολικά συστήματα, όπου το δυναμικό δεν είναι κεντρικό, δεν μπορεί να εφαρμοστεί.

3. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

3.1 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Η πυκνότητα (ρ) είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα όλων των σωμάτων. Ορίζεται ως το πηλίκο της μάζας ενός σώματος προς τον όγκο αυτού:

$$\rho = m/V.$$

3.1.1 Υπολογισμός πυκνότητας

Για τη μέτρηση πυκνότητας των υάλων, η πιο γνωστή μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι εκείνη που βασίζεται στην Αρχή του Αρχιμήδη, η οποία διατυπώνεται ως εξής: «Ένα σώμα βυθισμένο σε ένα ρευστό ωθείται προς τα πάνω με δύναμη (άνωση) ίση με το βάρος του ρευστού που εκτοπίζει» (28). Κατά συνέπεια, όταν το σώμα είναι πλήρως βυθισμένο στο ρευστό, θα έχει διαφορετικό βάρος ($w_{\beta\upsilon\theta}$) από αυτό που μετρείται στον αέρα ($w_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha}$). Συγκεκριμένα, η διαφορά βάρους στον αέρα και στο νερό θα ισούται με την άνωση του ρευστού.

Ο όγκος του βυθισμένου σώματος (V) πυκνότητας ρ ισούται με τον όγκο του εκτοπισμένου ρευστού:

$V = V_{\text{ρευστού}} \rightarrow m_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha}/\rho = m_{\text{ρευστού}}/\rho_{\text{ρευστού}} \rightarrow w_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha}/\rho = w_{\text{ρευστού}}/\rho_{\text{ρευστού}}$, όπου w , $w_{\text{ρευστού}}$ είναι τα βάρη του βυθισμένου σώματος και του εκτοπισμένου ρευστού αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η τελευταία σχέση μπορεί να γραφεί:

$$w_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha}/\rho = (w_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha} - w_{\beta\upsilon\theta})/\rho_{\text{ρευστού}} \rightarrow m_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha}/\rho = (m_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha} - m_{\beta\upsilon\theta})/\rho_{\text{ρευστού}}.$$

Έτσι μπορεί πολύ εύκολα να υπολογιστεί η πυκνότητα του βυθισμένου σώματος:

$$\rho = \rho_{\text{ρευστού}} \frac{m_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha}}{(m_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha} - m_{\beta\upsilon\theta})}$$

3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η ανθεκτικότητα των υάλων αναφέρεται στην ικανότητά τους να αντιστέκονται στη διάβρωση. Η διάβρωση επηρεάζει σημαντικές ιδιότητες, όπως την οπτική καθαρότητα και τις μηχανικές αντοχές των υάλων και μπορεί να γίνει με ένα ή με συνδυασμό των παρακάτω τριών τρόπων:

1. αντίδραση της υάλου με το διαβρωτικό μέσο και σχηματισμό επιφανειακού στρώματος νέων ενώσεων,
2. επιλεκτική διάλυση και απομάκρυνση συστατικών της υάλου, η οποία συνεπάγεται ένα αποπλυμένο επιφανειακό στρώμα,
3. ολική διάλυση της υάλου με συνεχή έκθεση στο διαβρωτικό μέσο νέας επιφάνειας αυτής. (29)

Οι φωσφορικές υάλου, όταν αποτελούνται αποκλειστικά από φωσφορικό δίκτυο, είναι πολύ υγροσκοπικές και, επομένως, έχουν χαμηλή χημική ανθεκτικότητα (30). Το άμορφο B_2O_3 χαρακτηρίζεται επίσης από χαμηλή χημική ανθεκτικότητα (31). Οι μικτές βοριοφωσφορικές υάλου έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τις καθαρά φωσφορικές ή βορικές, μία εκ των οποίων είναι και η υψηλότερη χημική ανθεκτικότητα (32), (33).

3.3 ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

3.3.1 Εισαγωγή

Η βιοενεργότητα έγκειται στην ικανότητα ορισμένων υάλων να σχηματίζουν στην επιφάνειά τους ένα βιολογικά ενεργό στρώμα φωσφορικού ασβεστίου όταν βρίσκονται σε κάποιο βιολογικό υγρό ή σε προσομοιωμένο υγρό όταν πραγματοποιούνται *in vitro* πειράματα. Ο βαθμός διάλυσης της υάλου μέσα στο προσομοιωμένο υγρό και το πάχος του στρώματος υδροξυαπατίτη που σχηματίζεται σχετίζεται με τη σύσταση, τη δομή και την υφή της υάλου και με την ειδική επιφάνεια όταν πρόκειται για υάλους σε μορφή σκόνης (34).

Κατά τα *in vitro* πειράματα, σημαντικοί παράγοντες είναι η θερμοκρασία (η οποία πρέπει να διατηρείται κοντά στους 36.6°C – ίση με του ανθρώπινου σώματος), το pH και το είδος του προσομοιωμένου υγρού καθώς και η συγκέντρωση της υάλου μέσα σε αυτό. Το πλέον αποδεκτό προσομοιωμένο βιολογικό υγρό για τέτοιου είδους πειράματα είναι το SBF (Simulated Body Fluid).

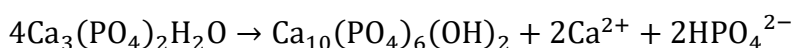
3.3.2 Ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου – Υδροξυαπατίτης

Το φωσφορικό ασβέστιο σχηματίζει ενώσεις, οι οποίες αποτελούν τη βάση για τη δημιουργία των συνηθέστερων βιοενεργών κεραμικών. Σήμερα, διατίθενται στο εμπόριο

κεραμικά φωσφορικού ασβεστίου που χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα, τα οποία βασίζονται στις παρακάτω ενώσεις:

- Υδροξυαπατίτης: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA)
- Φωσφορικό τριασβέστιο: $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP)
- Διφασικές ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου (μείγμα HA και β -TCP)

Οι σταθερές φάσεις του φωσφορικού ασβεστίου εξαρτώνται άμεσα από την τιμή του pH και τη θερμοκρασία. Στους 36.6°C (θερμοκρασία ανθρώπινου σώματος) και σε όξινο περιβάλλον παρουσιάζει σταθερότητα το διένυδρο φωσφορικό διασβέστιο (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ενώ σε βασικό περιβάλλον, στην ίδια θερμοκρασία, ο υδροξυαπατίτης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, εμφανίζονται και άλλες φάσεις, όπως το φωσφορικό τριασβέστιο (TCP) και το φωσφορικό τετρασβέστιο (TTCP). Στη θερμοκρασία του σώματος το φωσφορικό τριασβέστιο (TCP) μετατρέπεται σε υδροξυαπατίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Κατά τη σύνθεση του HA ένα ποσοστό του β -TCP μπορεί να μετασχηματιστεί σε HA ανάλογα με το pH, τον λόγο Ca/P, τη θερμοκρασία κ.τ.λ.

Ο υδροξυαπατίτης αποτελεί το πιο διαδεδομένο βιοϋλικό φωσφορικού ασβεστίου για την αποκατάσταση των οστών. Η χημική δομή του είναι η πλησιέστερη σε εκείνη των οστών, σε σχέση με άλλες ενώσεις, καθιστώντας τον συμβατό με αυτά. Η θερμική αστάθεια του υδροξυαπατίτη συνεπάγεται την αποσύνθεσή του (ανάλογα με τη στοιχειομετρία του) σε θερμοκρασίες 800 – 1200°C, ενώ δεν έχει τη μηχανική αντοχή που απαιτείται σε εφαρμογές με υψηλή μηχανική καταπόνηση φορτίου. Η ανόργανη ύλη των οστών είναι υδροξυαπατίτης με υποκαταστάτες στις θέσεις των Ca (π.χ. με Mg), PO_4^{3-} (π.χ. με CO_3^{2-}) και OH (π.χ. με F ή Cl). Η κρυσταλλικότητα του φυσικού απατίτη είναι σχετικά χαμηλή με κρυσταλλίτες μεγέθους της τάξης των 50nm. Για τον λόγο αυτό, η πλησιέστερη δομή σε αυτή του φυσικού οστού θεωρείται η δομή του ελαφρώς κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη (PCHA: Poorly Crystalline Hydroxyapatite).

Άλλο σημαντικό σύνθετο φωσφορικού ασβεστίου είναι το φωσφορικό τριασβέστιο (TCP). Σε θερμοκρασία δωματίου, η σταθερή του φάση είναι η β -TCP. Τόσο το TCP όσο και ο υδροξυαπατίτης έχουν την ικανότητα να αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς με τα οστά δρώντας σαν «κόλλα», με τη διαφορά ότι το TCP δρα αρχικά σαν μέσο συγκόλλησης και στη συνέχεια προσροφάται πλήρως από τον ανθρώπινο οργανισμό.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

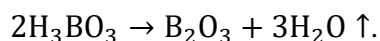
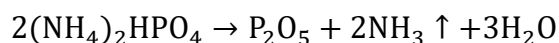
4.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΑΛΩΝ

Για την παρασκευή υάλων, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά αντιδραστήρια:

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, MB=132.05, από την Emsure.
- Βορικό οξύ, H_3BO_3 , MB=61.83, από την Emsure.
- Ανθρακικό στρόντιο, SrCO_3 , σκόνη καθαρότητας $\geq 98\%$, MB=147.63, από την Aldrich.
- Οξειδίο του γαλλίου(III), Ga_2O_3 , σκόνη καθαρότητας 99.99+%, MB=187.44, από την Aldrich.

Για κάθε επιθυμητή σύσταση των υάλων σε %mol, υπολογίστηκαν αρχικά οι απαιτούμενες μάζες σε γραμμάρια κάθε αντιδραστηρίου. Ο υπολογισμός αυτός έγινε πολλαπλασιάζοντας τα mol με το μοριακό βάρος του καθενός.

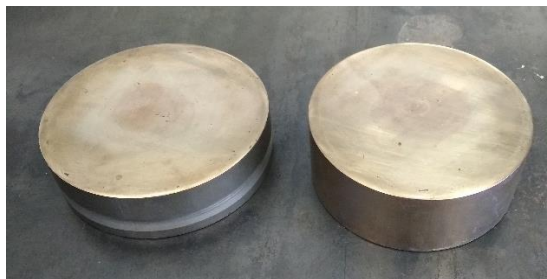
Οι υπολογιζόμενες ποσότητες κάθε αντιδραστηρίου ζυγίστηκαν σε ζυγό Kern-770 με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου του γραμμαρίου ($\pm 0.0001\text{g}$), αναμίχθηκαν και κονιορτοποιήθηκαν για αρκετά λεπτά σε γουδί πορσελάνης. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια πορσελάνης και θερμάνθηκαν για μία ώρα στους 500°C σε φούρνο της εταιρείας Termolab. Κατά την προθέρμανση απομακρύνεται το νερό και η αμμωνία από το όξινο φωσφορικό αμμώνιο και το βορικό οξύ, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Επιπλέον, με την προθέρμανση ελαχιστοποιείται η τάση του φωσφόρου για εξάχνωση και αποφεύγεται η ψαθυροποίηση των χωνευτηρίων πλατίνας που χρησιμοποιήθηκαν στο δεύτερο στάδιο, της έψησης. Η ψαθυροποίηση της πλατίνας μπορεί να προκληθεί από αέριο H_2 από τη διάσπαση της αμμωνίας σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 900°C .

Έπειτα, τα μείγματα αφού αναμίχθηκαν για μερικά λεπτά σε γουδί πορσελάνης, μεταφέρθηκαν σε χωνευτήρια αλούμινας ή πορσελάνης και τοποθετήθηκαν σε φούρνο της Termolab. Ο χρόνος παραμονής στον φούρνο και οι θερμοκρασίες παρασκευής για κάθε ύαλο διέφεραν. Τα τήγματα ψύχθηκαν ταχέως μεταξύ δύο μεταλλικών πλακών ορείχαλκου με τη μέθοδο «splat-cooling» (Εικόνα 4.1). Η ταχεία μεταφορά θερμότητας από το τήγμα στο συγκεκριμένο υλικό υψηλής θερμικής αγωγιμότητας και ανθεκτικότητας οδηγεί στην

παρασκευή επίπεδων κομματιών υάλου, πάχους μερικών χιλιοστών. Οι ρυθμοί ψύξης που επιτυγχάνονται με αυτή τη μέθοδο είναι της τάξης των $10^3 - 10^4$ K/s.



Εικόνα 4.1. Μεταλλικές πλάκες ορείχαλκου για ψύξη με «splat-cooling».

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι συστάσεις των υάλων, ο χρόνος παραμονής τους στον φούρνο και η θερμοκρασία τήξης τους.

Πίνακας 4.1. Συστάσεις και συνθήκες παρασκευής των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$.

Υάλου $\text{SrO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (%mol)	Χρόνος παραμονής (min)	Θερμοκρασία τήξης (°C)
0.58 – 0.14 – 0.28 – 0	3	1500
0.58 – 0.14 – 0.24 – 0.04	3	1500
0.58 – 0.14 – 0.20 – 0.08	5	1500
0.58 – 0.14 – 0.04 – 0.24	5	1600

4.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ SIMULATED BODY FLUID (SBF)

Η παρασκευή του προσομοιωμένου βιολογικού υγρού (SBF), που χρησιμοποιήθηκε για τα in-vitro πειράματα βιοενεργότητας, ακολουθεί το Επίσημο Πρωτόκολλο Παρασκευής που χρησιμοποιείται διεθνώς και περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

1. Καθαρισμός των σκευών με διάλυμα 1N-HCl, ουδέτερο απορρυπαντικό και απιονισμένο νερό.
2. 500ml απιονισμένου νερού τοποθετούνται σε μπουκάλι πολυαιθυλενίου 1 λίτρου.

3. Με την σειρά που αποδίδονται στον Πίνακας 4.2 ζυγίζονται τα αντιδραστήρια και εισέρχονται στο μπουκάλι πολυαιθυλενίου για ανάδευση.

4. Η θερμοκρασία του διαλύματος στο μπουκάλι ρυθμίζεται στους 36.5 °C μέσω υδάτινου λουτρού ενώ το pH ρυθμίζεται στα 7.40 με ταυτόχρονη προσθήκη διαλύματος 1N-HCl και ανάδευση (καθώς το ηλεκτρόδιο μέτρησης του pH απομακρύνεται, το νερό που ξεπλένει το ηλεκτρόδιο προστίθεται ξανά στο διάλυμα).

5. Το τελικό διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη όπου προστίθεται απιονισμένο νερό (μαζί με το νερό που χρησιμοποιήθηκε για το πλύσιμο του μπουκαλιού πολυαιθυλενίου) μέχρι 1 λίτρο. Το νέο διάλυμα αναδεύεται έως ότου αγγίξει τη θερμοκρασία 20 °C.

6. Το τελικό διάλυμα μεταφέρεται εκ νέου στο μπουκάλι πολυαιθυλενίου και διατηρείται κλειστό στο ψυγείο σε θερμοκρασία 5-10°C. Εάν κάποια ουσία εισέλθει στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του, η περαιτέρω χρήση του SBF και του μπουκαλιού δεν ενδείκνυται.

Πίνακας 4.2. Αντιδραστήρια για την παρασκευή SBF (pH=7.4, 1L).

Σειρά	Αντιδραστήριο	Ποσότητα
1	NaCl	7.996g
2	NaHCO ₃	0.35g
3	KCl	0.224g
4	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	0.228g
5	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.305g
6	1N – HCl	40ml
(Περίπου το 90% της συνολικής ποσότητας του HCl προστίθεται)		
7	CaCl ₂	0.278g
8	Na ₂ SO ₄	0.071g
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	6.057g

Το SBF είναι ένα διάλυμα που όπως φαίνεται από τον Πίνακας 4.3 πλησιάζει κατά πολύ την σύσταση του πλάσματος του ανθρώπινου αίματος. Για τον λόγο αυτό, το SBF είναι το πιο σύνθηες διάλυμα που χρησιμοποιείται σε in-vitro πειράματα. Εκτός όμως από το SBF, συχνά χρησιμοποιούνται και άλλα διαλύματα όπως διαλύματα από καλλιέργειες

κυττάρων (ανθρώπων ή άλλων ζώων όπως νεογέννητων ποντικών, κουνελιών κτλ) ή διάλυμα K_2HPO_4 το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως σε περιπτώσεις υάλων φτωχών σε φώσφορο.

Πίνακας 4.3. Ιοντικές συγκεντρώσεις (mM) του SBF και του πλάσματος του ανθρώπινου αίματος.

Ιόν	SBF	Πλάσμα
Na^+	142.0	142.0
K^+	5.0	5.0
Mg^{2+}	1.5	1.5
Ca^{2+}	2.5	2.5
Cl^-	147.8	103.5
HCO_3^-	4.2	27.0
HPO_4^{2-}	1.0	1.0
SO_4^{2-}	0.5	0.5

4.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΥΣΚΕΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

4.3.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου (mid-IR) ελήφθησαν με φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier της εταιρείας Jasco. Κάθε φάσμα είναι ο μέσος όρος 64 φασμάτων που καταγράφηκαν στην περιοχή κυματαριθμών $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} . Τα δείγματα, τα οποία είχαν την μορφή λεπτών και μικρών φυλλιδίων ακανόνιστου σχήματος κονιορτοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη και – υπό μορφή σκόνης – αναμίχθηκαν με KBr (το οποίο δεν απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία) σε ποσοστό περίπου 10% κ.β. Το μείγμα λειοτρίφθηκε πολύ καλά, ώστε τα τελικά σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός από την πηγή του οργάνου. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγονται τα φαινόμενα σκέδασης, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα τη χαμηλή ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια, η σκόνη τοποθετήθηκε σε εκμαγείο και συμπίεστηκε σε υδραυλική πρέσα (εφαρμογή 7-10 tons) ώστε να δημιουργηθεί μικρό δισκίο διαμέτρου 1-1.5 cm και πάχους

1-1.5 mm. Τέλος, το κάθε δείγμα παρεμβλήθηκε κάθετα στην πορεία της δέσμης του φασματόμετρου και λήφθηκε το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου του υλικού.

4.3.2 Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με φασματόμετρο micro-Raman LabSpec της εταιρείας Horiba με laser γραμμής διέγερσης 514.5 nm (Argon ion) για εύρος μέτρησης 400 – 3500 cm^{-1} . Τα δείγματα, είχαν τη μορφή μικρών και επίπεδων δοκιμίων. Η ισχύς διέγερσης της δέσμης ήταν 1.25mW. Η διαχεόμενη δέσμη συλλέχθηκε από οπτικό μικροσκόπιο και τον αντικειμενικό φακό 100x. Η υπό μελέτη περιοχή είχε διάμετρο περίπου 1 μm . Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε με βάση το φάσμα δείγματος Si με χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm^{-1} .

4.3.3 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο D8 Advance της εταιρείας Bruker χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K_{α} (40kV, 40mA, $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) και δευτερεύουσα μονοχρωματική ακτίνα γραφίτη. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο δειγματοφορέα και μετρήθηκαν στην περιοχή 2 θ από 2° ως 80°, με βήμα περιστροφής 0.02° και χρόνο μέτρησης 2 sec ανά βήμα.

4.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Αρχιμήδη, όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.1.1.. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από έναν ζυγό Kern-770 με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου του γραμμαρίου ($\pm 0.0001\text{g}$), ένα γυάλινο δοχείο όγκου 1L, ένα λεπτό μεταλλικό σύρμα αμελητέας μάζας, ένα συρμάτινο υποδοχέα αμελητέας μάζας, μία βάση στήριξης για το γυάλινο δοχείο και μια βάση στήριξης για το ζυγό (Εικόνα 4.2).

Αρχικά, μετρήθηκε η μάζα του δείγματος στον αέρα ($m_{\text{αέρα}}$) και έπειτα, η μάζα του όταν αυτό ήταν βυθισμένο σε νερό ($m_{\text{νερό}}$), μέσα στο γυάλινο δοχείο με τη βοήθεια του σύρματος και του υποδοχέα. Γνωρίζοντας ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 g/cm^3 , υπολογίζεται η πυκνότητα της υάλου από τη σχέση:

$$\rho = (1 \text{ g/cm}^3) \frac{m_{\text{αέρα}}}{(m_{\text{αέρα}} - m_{\text{νερό}})}$$

Για κάθε σύσταση υάλου πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μετρήσεις και υπολογίστηκε ο μέσος όρος. Οι τιμές πυκνότητας που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στην Ενότητα 6.1.



Εικόνα 4.2. Πειραματική διάταξη για μετρήσεις πυκνότητας.

4.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Η πειραματική διαδικασία για τη μελέτη της χημικής ανθεκτικότητας είναι η ακόλουθη. Αρχικά, μετριέται η μάζα και η επιφάνεια της υάλου. Η υάλος τοποθετείται σε φιάλη με απεσταγμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου για μία μέρα. Στη συνέχεια, αφαιρείται από το νερό και, αφού έχει απομακρυνθεί όλη η υγρασία από αυτή, μετριέται η νέα επιφάνεια και η μάζα της. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για τρεις και έξι μέρες από την αρχική τοποθέτηση της υάλου στο νερό. Καταγράφονται σε πίνακα οι αρχικές και τελικές μάζες (σε g) και επιφάνειες (σε cm²), η μεταβολή μάζας, Δm, (σε g) και ο χρόνος παραμονής των υάλων στο νερό, t, (σε min) και υπολογίζεται ταχύτητα διάλυσης των υάλων, $D_R = \Delta m / (S \cdot t)$ Η χημική ανθεκτικότητα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\log D_R = \log \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

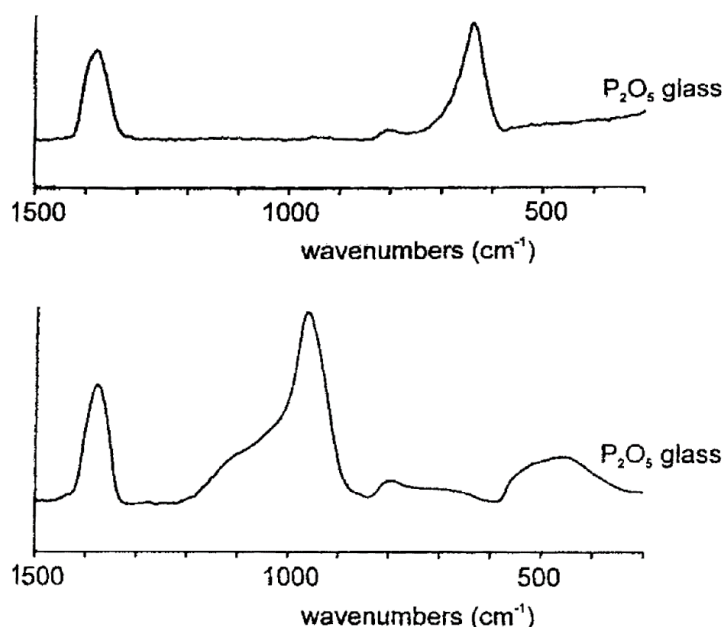
4.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

Για τη μελέτη της βιοενεργότητας, η κάθε ύαλος βυθίστηκε σε γυάλινη φιάλη με SBF και τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο σε σταθερή θερμοκρασία στους 37 °C. Έπειτα από 28 ημέρες, τα δείγματα αφαιρέθηκαν από το SBF και απομακρύνθηκε πλήρως η υγρασία από αυτά. Ακολούθησαν μετρήσεις Raman για σύγκριση με τα φάσματα των αρχικών υάλων (Ενότητα 6.3).

5. ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΥΑΛΩΝ

5.1 Η ΥΑΛΟΣ P_2O_5 – ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΚΑΙ IR – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Τα φάσματα Raman και IR για την ύαλο P_2O_5 παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.1. Στο φάσμα Raman διακρίνονται ισχυρές κορυφές στους 1380 cm^{-1} και στους 630 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στη συμμετρική έκταση του διπλού δεσμού $P = O$ και στη συμμετρική έκταση του δεσμού $P - O - P$ αντίστοιχα (6). Οι ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των ίδιων γεφυρών εμφανίζονται στους $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, ενώ οι συμμετρικές δονήσεις κάμψης αυτών στους $\sim 500\text{ cm}^{-1}$.



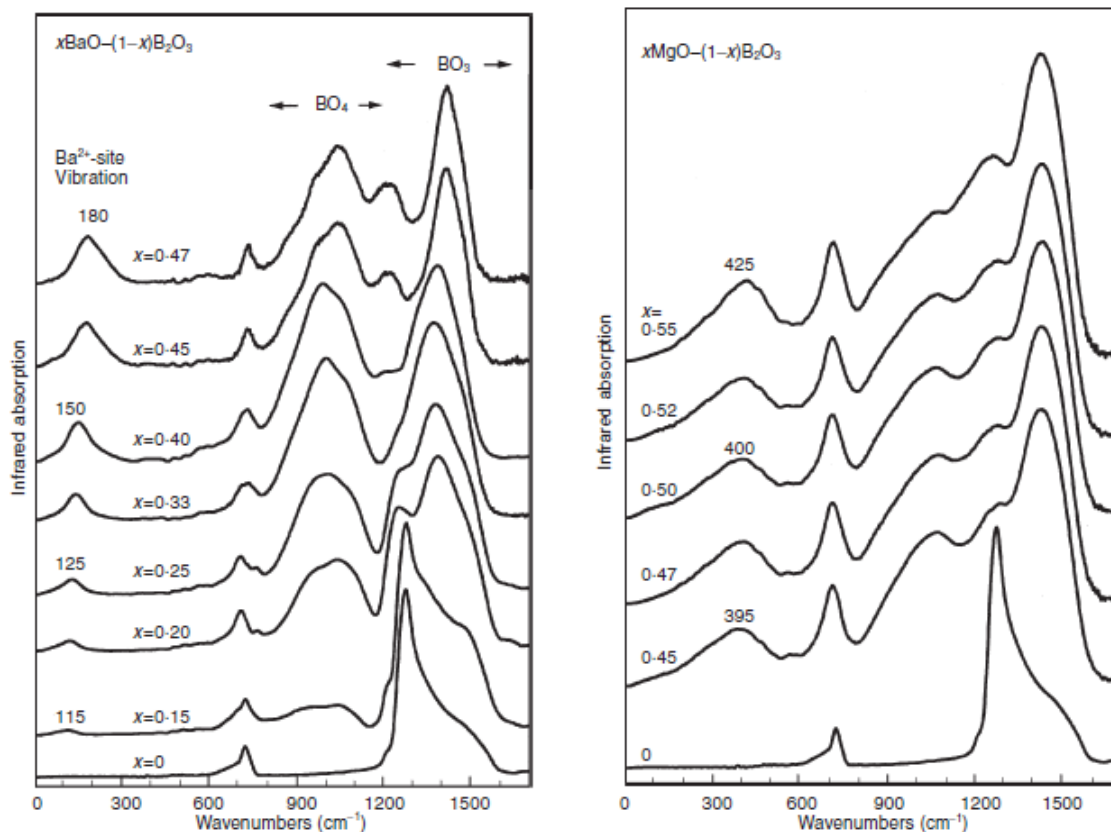
Εικόνα 5.1. Φάσματα Raman (πάνω) και απορρόφησης IR (κάτω) για την ύαλο P_2O_5 .

Στο φάσμα IR διακρίνονται τέσσερις χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης: $400 - 600\text{ cm}^{-1}$ (δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού δικτύου), $600 - 800\text{ cm}^{-1}$ (συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών $P - O - P$), $800 - 1050\text{ cm}^{-1}$ (ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών $P - O - P$) και τέλος, η ταινία με μέγιστο στους 1380 cm^{-1} , που οφείλεται σε δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού $P = O$. Η παρουσία του διπλού δεσμού $P = O$ υποβαθμίζει τη συμμετρία από T_d σε C_{3v} λόγω του διαφορετικού μήκους δεσμού των αγεφύρωτων οξυγόνων. Το γεγονός αυτό έχει ως

αποτέλεσμα, όλες οι δονήσεις της τετραεδρικής μονάδας $P\phi_3O$ να είναι ενεργές και στο Raman και στο IR.

5.2 Η ΥΑΛΟΣ B_2O_3 – ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΚΑΙ IR – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Αρχικά, γίνεται μία ανασκόπηση βιβλιογραφίας σχετικά με παλαιότερες μελέτες υάλων, για την κατανόηση και ανάλυση της δομής του εξεταζόμενου συστήματος. Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζονται τα φάσματα IR για τα συστήματα $xBaO \cdot (1-x)B_2O_3$ και $xMgO \cdot (1-x)B_2O_3$. Οι υάλιοι των βορικών συστημάτων στροντίου και ασβεστίου παρουσιάζουν ενδιάμεσα φασματικά χαρακτηριστικά από εκείνα του βαρίου και του μαγνησίου (35). Επομένως, τα φάσματα IR των βορικών υάλων στροντίου και ασβεστίου παρουσιάζονται μόνο για τις συστάσεις $x = 0.33$ και $x = 0.45$ (Εικόνα 5.3) και συγκρίνονται με εκείνα του βαρίου και μαγνησίου.

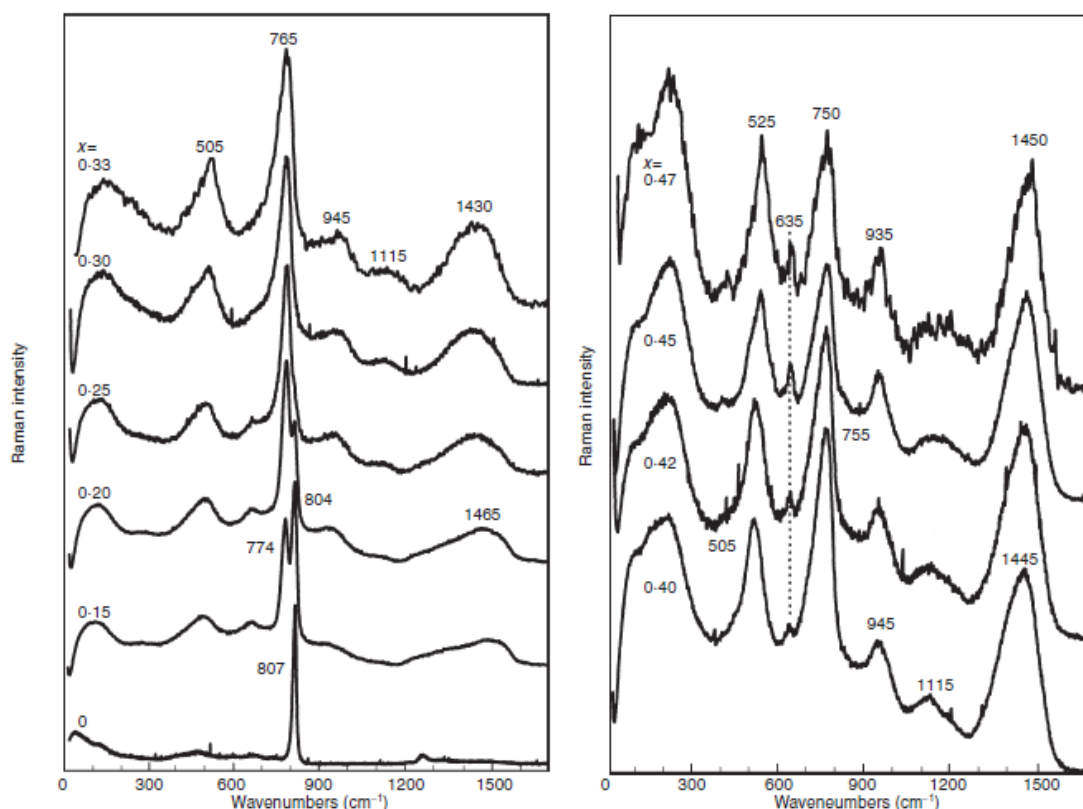


Εικόνα 5.2. Φάσματα IR για τις υάλους $xBaO \cdot (1-x)B_2O_3$ (αριστερά) και $xMgO \cdot (1-x)B_2O_3$ (δεξιά). (35)

Για την κατανόηση της επίδρασης της προσθήκης MO στη δομή του βορικού δικτύου λαμβάνονται τα φάσματα στην περιοχή μέσου υπερύθρου ($500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), όπου οι δονήσεις των διατάξεων βορίου – οξυγόνου είναι ενεργές. Συγκεκριμένα, η απορρόφηση στην περιοχή των $800 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις έκτασης των τετραέδρων $B\text{O}_4^-$ (36), (37), (38), (39), (40). Η ύαλος B_2O_3 ($x = 0$), όπως είναι γνωστό, αποτελείται από βοροξολικούς δακτυλίους και ανεξάρτητα τρίγωνα $B\text{O}_3$ και δεν παρουσιάζει απορρόφηση σε αυτό το φασματικό εύρος (Εικόνα 5.2). Το προφίλ απορρόφησης στις υψηλές συχνότητες ($1150 - 1550 \text{ cm}^{-1}$) οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών $B - \text{O}$ και $B - \text{O}^-$ στις βορικές τριγωνικές μονάδες, οι οποίες είναι τύπου $B\text{O}_3$ και $B\text{O}_2\text{O}^-$ για υάλους κάτω από τη μεταβορική στοιχειομετρία $x = 0.5$ (36), (37), (38), (39), (40). Για υάλους μεγαλύτερης συγκέντρωσης οξειδίου μετάλλου, $x > 0.5$, είναι γνωστό ότι οι ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των πυρο- ($B_2\text{O}_4^{4-}$) και ορθοβορικών (BO_3^{3-}) μονάδων συνεισφέρουν επίσης στην απορρόφηση υπερύθρου πάνω από $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ (36) (41). Επομένως, η εξέλιξη της περιοχής $800 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ για $0 < x < 0.40$ (Εικόνα 5.2, αριστερά) σηματοδοτεί την προοδευτική αλλαγή του αριθμού σύνταξης του βορίου από τρία σε τέσσερα. Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες MO ($x \geq 0.45$), παρατηρείται μείωση της σχετικής έντασης της ταινίας απορρόφησης των $B\text{O}_4^-$ (Εικόνα 5.2) και αυτό σηματοδοτεί τον αυξανόμενο ρυθμό σχηματισμού αγεφύρωτων οξυγόνων σε βορικά τρίγωνα εις βάρος των μονάδων $B\text{O}_4^-$ (35).

Στην Εικόνα 5.3 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υάλων $x\text{BaO} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$. Η σύγκριση των φασμάτων βορικών υάλων που περιέχουν Ba με τα φάσματα εκείνων που περιέχουν Na (38) αποκαλύπτει μεγάλες ομοιότητες. Αυτό υποδηλώνει ότι τα δύο συστήματα έχουν παρόμοια δομή με εκείνη των υάλων που περιέχουν οξείδιο μετάλλου. Το BaO επιδρά στη δομή των υάλων δίνοντας χαρακτηριστικές ταινίες στα φάσματα. Ξεκινώντας από τη σύσταση $x = 0.15$ παρατηρούνται ισχυρές, έντονες κορυφές στους 804 και στους 774 cm^{-1} . Η πρώτη οφείλεται στη συμμετρική δόνηση αναπνοής των βοροξολικών δακτυλίων και είναι η ισχυρότερη ταινία του φάσματος της υάλου B_2O_3 (Εικόνα 5.3). Υπενθυμίζεται ότι ένας βοροξολικός δακτύλιος είναι η επίπεδη εξαμελής δομή που προκύπτει από τη διάταξη τριών τριγώνων $B\text{O}_3$. Η δεύτερη κορυφή, στους 774 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στη συμμετρική δόνηση αναπνοής των εξαμελών δακτυλίων όπου ένα τρίγωνο $B\text{O}_3$ έχει αντικατασταθεί από ένα τετράεδρο $B\text{O}_4^-$. Η αύξηση της ποσότητας του BaO προκαλεί την

εξαφάνιση της ταινίας των 804 cm^{-1} για $x \approx 0.25$ και συνεπώς την πλήρη καταστροφή των βοροξολικών δακτυλίων ενώ η σχετική ένταση της ταινίας στους $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ αυξάνεται μέχρι τη σύσταση $x \approx 0.33 - 0.40$. Αυτές οι φασματικές αλλαγές είναι σύμφωνες με τη μετατροπή των μονάδων $B\emptyset_3$ σε τετράεδρα $B\emptyset_4^-$ που παρουσιάζονται στη φασματοσκοπία IR. Η σταδιακή διεύρυνση της ταινίας στους $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ και η μετατόπισή της σε χαμηλότερες συχνότητες, καθώς αυξάνεται το x , υποδηλώνει τον σχηματισμό εξαμελών δακτυλίων με δύο τετράεδρα $B\emptyset_4^-$. Εκτός από αυτές τις δομές που έχουν τάξη μέσης έκτασης, θα πρέπει να σχηματίζονται και άλλες βορικές διατάξεις που περιέχουν τετράεδρα $B\emptyset_4^-$, όπως υποδεικνύεται από τις ταινίες που αναπτύσσονται στους $500 - 530$, 940 και $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ (42), (38).

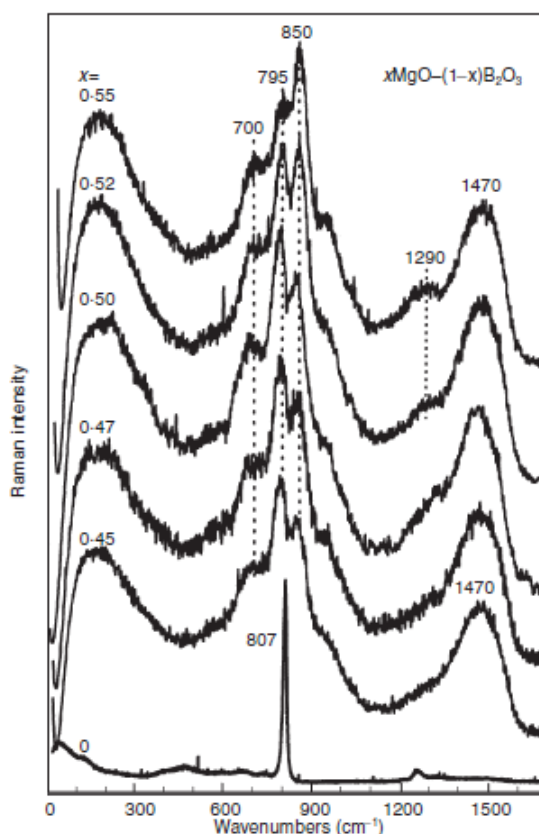


Εικόνα 5.3. Φάσματα Raman των υάλων $x\text{BaO} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ για $0 \leq x \leq 0.33$ (αριστερά) και $0.40 \leq x \leq 0.47$ (δεξιά). (35)

Εκτός από τα τετράεδρα $B\emptyset_4^-$, η προσθήκη BaO οδηγεί στον σχηματισμό βορικών δομών που περιέχουν μεταβορικά τρίγωνα, $B\emptyset_2\text{O}^-$. Η παρουσία τέτοιων μονάδων αποδεικνύεται από την περιοχή υψηλών συχνοτήτων $1250 - 1600\text{ cm}^{-1}$, η οποία μπορεί

να συσχετιστεί με τις δονήσεις έκτασης των τερματικών δεσμών $B-O^-$. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.3, τα τρίγωνα $B\phi_2O^-$ πρέπει να υπάρχουν ακόμη και κάτω από τη σύσταση $x = 0.2$, αλλά η συγκέντρωσή τους δεν μπορεί να εκτιμηθεί από τα φάσματα Raman.

Ο ρυθμός σχηματισμού των $B\phi_2O^-$ αυξάνεται για $x > 0.3$, όπως φαίνεται από τη ταινία στους 1450 cm^{-1} , η οποία γίνεται πιο αιχμηρή και η σχετική της ένταση αυξάνεται. Τα φάσματα Raman δείχνουν επίσης ότι ένα ποσοστό των τριγώνων $B\phi_2O^-$ είναι διατεταγμένα σε μεταβορικούς δακτυλίους ($B_3O_6^{3-}$). Αυτό γίνεται έκδηλο από τη ταινία που αναπτύσσεται στους 635 cm^{-1} για $x \geq 0.4$ και οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις αναπνοής των δακτυλίων. Συνεπώς, τόσο τα φάσματα Raman όσο και τα φάσματα IR δείχνουν ότι στη δομή των βορικών υάλων που περιέχουν Ba συνυπάρχουν μονάδες $B\phi_4^-$ και $B\phi_2O^-$.

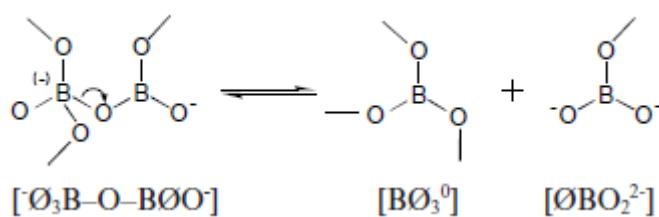


Εικόνα 5.4. Φάσμα Raman των υάλων $xMgO \cdot (1-x)B_2O_3$. (35)

Τα φάσματα Raman των υάλων $xMgO \cdot (1-x)B_2O_3$ παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.4. Η σύγκριση για $x = 0.45$ του φάσματος της βορικής υάλου που περιέχει Mg με εκείνο

της υάλου που περιέχει Ba αποκαλύπτει διαφορές. Η βασική διαφορά είναι η παρουσία της ταινίας 795 cm^{-1} στο φάσμα της υάλου Mg που προκύπτει από τη επικάλυψη της ταινίας του βοροξολικού δακτυλίου (807 cm^{-1}) και εκείνης του εξαμελούς δακτυλίου με ένα τετράεδρο BO_4^- στους $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ (38), (41). Επομένως, ενώ οι βοροξολικοί δακτύλιοι εξαφανίζονται στο σύστημα Ba περίπου για $x = 0.25$, εξακολουθούν να αποτελούν μέρος της δομής της υάλου Mg για $x = 0.45$ και παραμένουν ακόμη και για $x = 0.55$ (Εικόνα 5.4). Εκτός από τους βοροξολικούς δακτυλίους και τα τετράεδρα BO_4^- το φάσμα για $x = 0.45$ δείχνει επίσης την ύπαρξη τριγώνων BO_2^- (ταινία στους 1470 cm^{-1}) με μερικά από αυτά να σχηματίζουν μεταβορικές δομές τύπου αλυσίδας όπως φαίνεται από τη ταινία στους 700 cm^{-1} .

Αυτή η ιδιαιτερότητα των βορικών υάλων Mg μπορεί να εξηγηθεί από τη συνύπαρξη βοροξολικών δακτυλίων με υπερ-τροποποιημένες βορικές δομές. Πράγματι, οι ταινίες Raman στους 850 και 1290 cm^{-1} που υπάρχουν ήδη στο φάσμα $x = 0.45$ και αναπτύσσονται περαιτέρω με το x , φανερώνουν την παρουσία πυροβορικών διμερών, $\text{B}_2\text{O}_4^{4-}$. Συγκεκριμένα, η πρώτη ταινία οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης της γέφυρας $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ και η δεύτερη στην έκταση $\text{B} - \text{O}^-$ της πυροβορικής μονάδας (38) (41). Η συνύπαρξη των βοροξολικών δακτυλίων και των πυροβορικών μονάδων στις δομές των υάλων κάτω από τη μεταβορική στοιχειομετρία ($x = 0.5$) μπορεί να γίνει κατανοητή από την ακόλουθη αντίδραση (43), (44):



5.3 ΔΥΑΔΙΚΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

5.3.1 Υάλοι $x\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$

Το φάσμα IR για το σύστημα $x\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, όπου $0.15 \leq x \leq 0.40$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.5, δεξιά. Λόγω της ομοιότητας στη χημική σύσταση, είναι ευδιάκριτα δύο είδη φασμάτων: η μεταφωσφορική σειρά και η πυροφωσφορική. Οι μεταφωσφορικές υάλοι παρουσιάζουν τέσσερις διακριτές κορυφές: στους 1250 , 930 , 775

και 480 cm^{-1} και μια αδύναμη ταινία στους 1150 cm^{-1} . Στο φάσμα των πυροφωσφορικών υάλων, η ταινία από τους 1250 cm^{-1} μετατοπίζεται στην περιοχή των $1180 - 1090\text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές από τους $930, 775$ και 480 cm^{-1} μετατοπίζονται στους $950, 765$ και 515 cm^{-1} αντίστοιχα, ενώ εμφανίζεται μία νέα κορυφή στους 640 cm^{-1} στις πυροφωσφορικές συστάσεις (18).

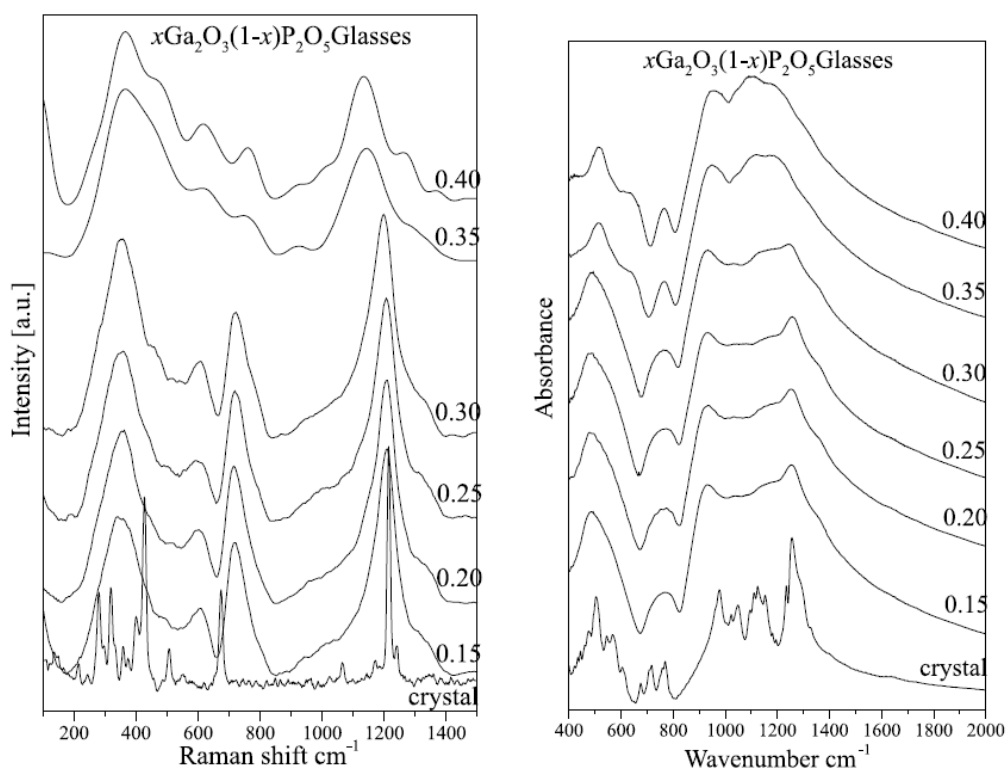
Στις μεταφωσφορικές υάλους η κυρίαρχη κορυφή στους 1250 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των τερματικών ομάδων PO_2 . Οι ταινίες στους 775 και 930 cm^{-1} οφείλονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των γεφυρωμένων οξυγόνων στους δεσμούς $\text{P} - \text{O} - \text{P}$, αντίστοιχα. Η έντονη κορυφή στους 480 cm^{-1} σχετίζεται με τις δονήσεις παραμόρφωσης του PO_2 και, τέλος, οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης των ομάδων PO_2 δημιουργούν ταινία στους 1150 cm^{-1} (18).

Όσον αφορά τις πυροφωσφορικές υάλους, οι ταινίες υψηλών συχνοτήτων μετατοπίζονται σε χαμηλότερες ενέργειες, όπου παρουσιάζονται οι ταινίες που οφείλονται σε δονήσεις τριπολυ-, πυρο- και ορθοφωσφορικού γαλλίου. Η κορυφή στους 1190 cm^{-1} σχετίζεται με τις δονήσεις έκτασης των τερματικών PO_3 από τις πολυ- και πυροφωσφορικές ομάδες. Η περιοχή των $1090 - 1100\text{ cm}^{-1}$ παρουσιάζει επικαλύψεις διαφορετικών δονήσεων. Συγκεκριμένα, οφείλεται σε δονήσεις έκτασης των τερματικών PO_3 και των ενδιάμεσων ομάδων PO_2 . Αξίζει να σημειωθεί ότι το δονητικό δυναμικό των μικρών πολυφωσφορικών αλυσίδων είναι τέτοιο, που είναι δύσκολο να εμφανίζονται χαρακτηριστικοί τρόποι σε όλο το φάσμα. Επιπλέον, ο τρόπος $\nu_3(\text{F}_2)$ του ορθο ανιόντος μπορεί να συμβάλλει στην απορρόφηση στους 1100 cm^{-1} . Οι ταινίες στους 765 και 950 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των γεφυρών POP , ενώ κορυφή στους 510 cm^{-1} στις δονήσεις παραμόρφωσης των ομάδων PO_2 και PO_3 . Τέλος, η κορυφή στους 640 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των τετραέδρων GaO_4 (18).

Στο φάσμα Raman (Εικόνα 5.5, αριστερά) διακρίνονται επίσης η μεταφωσφορική και η πυροφωσφορική σειρά. Στο φάσμα των μεταφωσφορικών υάλων παρατηρούνται δύο ταινίες υψηλής έντασης στους 1210 και στους 715 cm^{-1} , λόγω των συμμετρικών δονήσεων των τερματικών PO_2 και των δεσμών γεφύρωσης POP . Στους 1320 cm^{-1} εμφανίζεται ένας ώμος, ο οποίος αποδίδεται στις δονήσεις $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$. Οι δονήσεις έκτασης των τετραέδρων GaO_4 αναμένονται στην περιοχή των $600 - 650\text{ cm}^{-1}$ (45), (46). Στις μεταφωσφορικές υάλους, παρατηρείται μια κορυφή στους 610 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε αυτές τις δονήσεις. Τέλος, η ταινία στους 350 cm^{-1} είχε αποδοθεί σε δονήσεις κάμψης

των PO_2 και των αλυσίδων $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ (47), (48). Οι υάλιοι που περιέχουν τετράεδρα GaO_4 εμφανίζουν ταινίες χαμηλής συχνότητας στα φάσματα IR και Raman, οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των γεφυρών $\text{Ga} - \text{O} - \text{M}$ (45), (49), (50). Επομένως, η ταινία στους 350 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\text{P} - \text{O} - \text{Ga}$ (18).

Στο φάσμα Raman των πυροφωσφορικών υάλων, η κορυφή στους 1150 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των τερματικών ομάδων PO_3 . Οι δονήσεις έκτασης των δεσμών POP σχετίζονται με τις κορυφές στους 760 cm^{-1} . Η κορυφή στους 640 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των υάλων Ga_2O_3 που αποτελούνται από τετράεδρα GaO_4 (45), (46). Τέλος, οι ταινίες μεγάλης έντασης στην περιοχή των $370 - 400 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις παραμόρφωσης των γεφυρών $\text{Ga} - \text{O} - \text{P}$ (18).

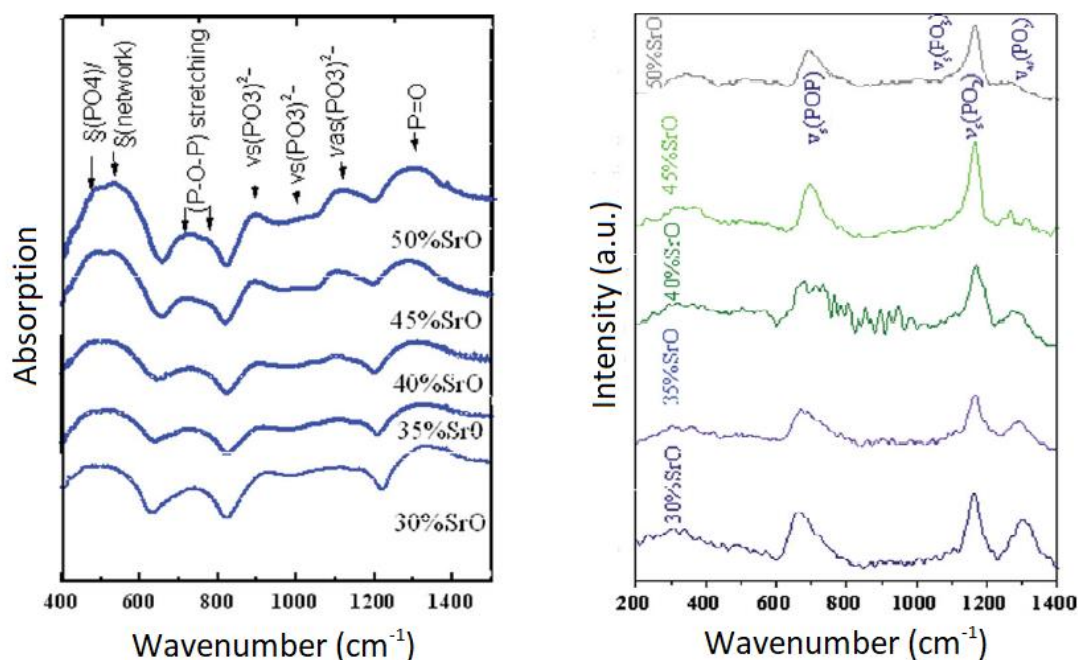


Εικόνα 5.5. Φάσματα Raman (αριστερά) και IR (δεξιά) για το κρυσταλλικό $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ καθώς και για τις υάλους $x\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (x =γραμμομοριακό κλάσμα των συστάσεων). (18)

5.3.2 Υάλιοι $x \text{SrO} \cdot (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$

Τα φάσματα IR για το σύστημα $x\text{SrO} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.6, αριστερά. Η ισχυρή, ευρεία ταινία απορρόφησης στους 1384 cm^{-1} αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης του διπλού δεσμού $\text{P} = \text{O}$ (51), (52). Η ταινία στους

1100 cm^{-1} οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)^{2-}$, των πυροφωσφορικών ομάδων. Η αδύναμη ταινία στους 1040 cm^{-1} οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των μονάδων $(\text{PO}_3)^{2-}$ (53), ενώ εκείνη στους 930 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των ασύμμετρων δονήσεων $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ των γεφυρωμένων οξυγόνων στις φωσφορικές αλυσίδες (54). Η ταινία στους 720 και στους 770 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης, $\nu_s(\text{P}-\text{O}-\text{P})$, των γεφυρωμένων οξυγόνων (53), (54), (55). Η ευρεία ταινία γύρω στους 520 cm^{-1} και 475 cm^{-1} σχετίζεται με τις δονήσεις κάμψης των βασικών δομικών μονάδων των φωσφορικών υάλων (56), (57), (58).



Εικόνα 5.6. Φάσματα IR (αριστερά) και Raman (δεξιά) για τις υάλους $x\text{SrO}\cdot(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (x =γραμμομοριακό κλάσμα των συστάσεων). (59)

Η ένταση της $\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$ μειώνεται σταδιακά, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του SrO. Αυτή η ταινία μπορεί επίσης να αποτελείται από ταινίες που οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις $(\text{PO}_2)^-$, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$, στις μεταφωσφορικές μονάδες που συχνά ονομάζονται μονάδες Q^2 (59). Οι μονάδες Q^2 έχουν δύο NBOs, τα οποία συνήθως θεωρούνται διαφορετικά, αφού το πρώτο τερματικό οξυγόνο συνδέεται με $\text{P}=\text{O}$, ενώ το άλλο τερματικό οξυγόνο σχηματίζει δεσμό $\text{P}-\text{O}$. Η αύξηση των ασύμμετρων δονήσεων κάμψης $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ που προκύπτει από την ταινία στα φάσματα IR, η οποία μετατοπίζεται

από τους 925 στους 943 cm^{-1} , είναι χαρακτηριστική της μετατροπής των αλυσίδων σε πυροφωσφορικές μονάδες, οι οποίες ενισχύουν την «αταξία» στο υαλώδες δίκτυο (60).

Επίσης, οι ταινίες $\nu_{\text{as}}(\text{P} - \text{O} - \text{P})$ μετατοπίζονται σε υψηλότερους κυματαριθμούς, καθώς το ποσοστό του SrO αυξάνεται. Παρόμοια τάση παρατηρείται στα φάσματα IR των υάλων $\text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$, καθώς η ποσότητα P_2O_5 (ή TiO_2) αυξάνεται (ή μειώνεται) (61). Η αλλαγή της συχνότητας των δεσμών $\text{P} - \text{O} - \text{P}$, με την αύξηση του SrO , οφείλεται στο σπάσιμο των δεσμών των κυκλικών του $\text{P} - \text{O} - \text{P}$, όταν το SrO δρα ως τροποποιητής δικτύου και οι δυο ταινίες μετατοπίζονται σε χαμηλότερη συχνότητα. Η προσθήκη του τροποποιητή SrO στο P_2O_5 οδηγεί στη δημιουργία αγεφύρωτων οξυγόνων εις βάρος των γεφυρωμένων.

Τα φάσματα Raman για το σύστημα $x\text{SrO} \cdot (1 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ στην Εικόνα 5.6, δεξιά, παρουσιάζουν αλλαγές με την αύξηση του SrO : η ταινία γύρω στους 1296 cm^{-1} που αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$ – οι οποίες σχετίζονται με τα τετράεδρα Q^2 (62) – μετατοπίζεται στους 1267 cm^{-1} και το πλάτος της μειώνεται. Η πιο έντονη κορυφή στους 1162 cm^{-1} – η οποία αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης, $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)^-$, που σχετίζονται με τα αγεφύρωτα οξυγόνα $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ και τον σχηματισμό των φωσφορικών τετραέδρων Q^2 (63), (64) – μετατοπίζεται στους 1162 – 1170 cm^{-1} και το πλάτος της αυξάνεται σημαντικά. Η ασθενής ταινία στους 1100 cm^{-1} οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις του αγεφύρωτου οξυγόνου (PO_3) στα τετράεδρα Q^1 , $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)^{2-}$ (65), (66). Επιπλέον, η ταινία στους 662 cm^{-1} μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς (662 – 693 cm^{-1}) και το πλάτος της μειώνεται. Η ταινία αυτή αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης (POP) των γεφυρωμένων οξυγόνων μεταξύ των τετραέδρων Q^3 (65), (66). Τέλος, οι δυο αδύναμες ταινίες στους χαμηλούς κυματαριθμούς (358, 533 cm^{-1}) μετατοπίζονται ελαφρώς σε υψηλότερη συχνότητα και τα σχετικά πλάτη τους μειώνονται ελαφρώς. Οι ταινίες αυτές αποδίδονται συνήθως σε δονήσεις κάμψης που σχετίζονται με την κίνηση των κατιόντων και των φωσφορικών τετραέδρων (59).

5.4 ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ SrO – B₂O₃ – P₂O₅ – Ga₂O₃

5.4.1 Ανάλυση φασμάτων Raman

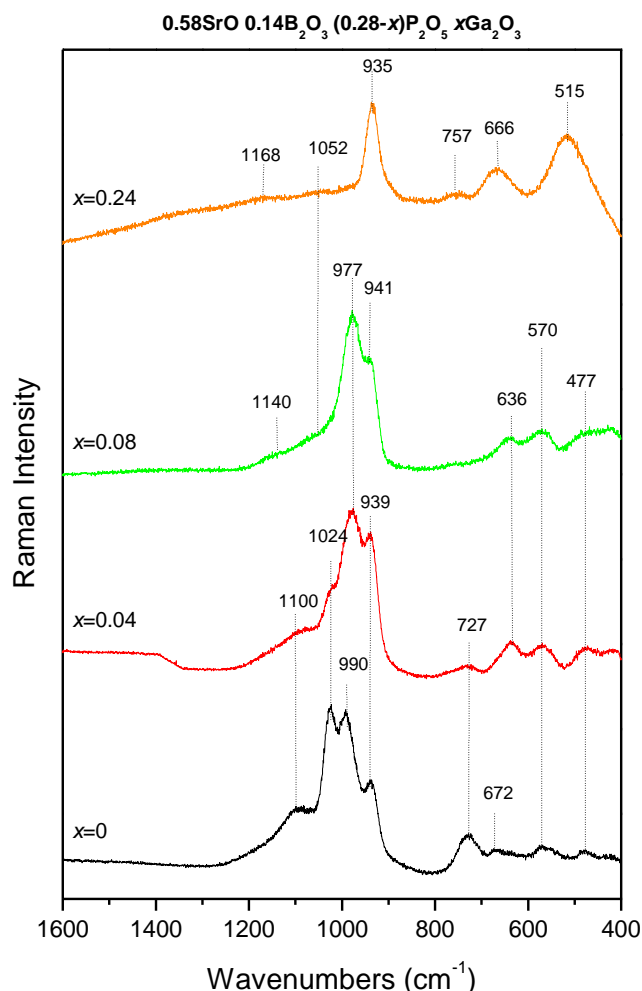
Στην Εικόνα 5.7 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των παρασκευασθέντων υάλων 0.58SrO · 0.14B₂O₃ · (0.28 – x)P₂O₅ · xGa₂O₃, για x = 0, 0.04, 0.08, 0.24. Στο φάσμα της υάλου 0.58SrO · 0.14B₂O₃ · 0.28P₂O₅ (x = 0) παρατηρείται ότι οι ισχυρότερες ταινίες εμφανίζονται στην περιοχή των 800 – 1200 cm⁻¹, ενώ ένας αριθμός ταινιών μικρότερης έντασης εμφανίζονται στην περιοχή των 400 – 800 cm⁻¹.

Η ευρεία ταινία στους 1100 cm⁻¹, ενδεχομένως, οφείλεται σε επικάλυψη άλλων ταινιών. Στην Ενότητα 5.3.2 έγινε αναφορά στις συμμετρικές δονήσεις του αγεφύρωτου οξυγόνου (PO₃) στα φωσφορικά τετράεδρα Q¹, ν_s(PO₃)²⁻, οι οποίες σε αυτή τη συχνότητα δίνουν μια ασθενή κορυφή σε φωσφορικές υάλους στροντίου (65), (66). Σύμφωνα με τον M. Scagliotti (67), στην περιοχή των 1115 – 1145 cm⁻¹ εμφανίζονται οι δονήσεις P – O⁻ των ενδιάμεσων μεταφωσφορικών τετραέδρων ν_s(PO₂)⁻ των λιθιούχων φωσφορικών υάλων, ενώ οι αντίστοιχες δονήσεις των τερματικών τετραέδρων ν_s(PO₄)³⁻ στους 1045 cm⁻¹. Σε εργασίες των B. Ragueneat (68) και S. Lee (69), αναφέρεται ότι η σκέδαση που εμφανίζεται σε βοριοφωσφορικές υάλους λιθίου κοντά στους ~1110 cm⁻¹ οφείλεται σε επικάλυψη ταινιών δονήσεων πυροφωσφορικών μονάδων και βοριοφωσφορικών (B – O – P)⁻.

Η ισχυρή κορυφή στους 1024 cm⁻¹ υποδηλώνει την ύπαρξη πυροφωσφορικών μονάδων, [P₂O₇]⁴⁻, καθώς αποδίδεται σε δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων PO₄. Η δεύτερη σε ένταση κορυφή, στους 990 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις P – O⁻ των τερματικών δεσμών φωσφορικών τετραέδρων που σχηματίζουν μικρές βοριοφωσφορικές αλυσίδες ν_s(PO₃)²⁻ με τα φωσφορικά τετράεδρα να συνδέονται μεταξύ τους μέσω τριγωνικών μονάδων Bϕ₂O⁻. Επιπλέον, στους 985 cm⁻¹ αναμένονται οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης των P – O⁻ δεσμών των φωσφορικών τετραέδρων της [BP₂O₉]⁵⁻ μονάδας (70). Συνεπώς, είναι λογικό, η ταινία στους 990 cm⁻¹, να προκύπτει από την επικάλυψη των δύο κορυφών που αναφέρθηκαν.

Στους 939 cm⁻¹ παρατηρείται μια κορυφή χαμηλότερης έντασης. Η κορυφή αυτή μπορεί να αποδοθεί σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών P – O⁻ απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων Q⁰, (PO₄)³⁻. Η ίδια συχνότητα σχετίζεται και με την ύπαρξη βορικών διατάξεων που περιέχουν τετράεδρα Bϕ₄⁻ (42), (38). Όμως, λόγω της πολύ ισχυρότερης σκέδασης Raman από τις φωσφορικές δομικές μονάδες σε σχέση με τις

βορικές, δεν είναι βέβαιη η ύπαρξη των βορικών διατάξεων που περιέχουν τετραέδρα $B\phi_4^-$.



Εικόνα 5.7. Φάσματα Raman των υάλων $0.58SrO \cdot 0.14B_2O_3 \cdot (0.28-x)P_2O_5 \cdot xGa_2O_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$.

Όσον αφορά την περιοχή των $400 - 800 \text{ cm}^{-1}$, η κορυφή μεγαλύτερης έντασης (στους 727 cm^{-1}) οφείλεται σε δόνηση αναπνοής βοριοφωσφορικών δακτυλίων C_{3n} συμμετρίας (δηλαδή δακτυλίων με αγεφύρωτα οξυγόνα). Η σκέδαση στους 672 cm^{-1} σχετίζεται με τις συμμετρικές δονήσεις έκτασης (POP) των γεφυρωμένων οξυγόνων μεταξύ των τετραέδρων Q^3 (65), (66). Για συχνότητες χαμηλότερες των 600 cm^{-1} , παρατηρούνται δονήσεις κάμψης των φωσφορικών τετραέδρων που, είτε βρίσκονται σε αλυσίδες, είτε είναι απομονωμένες. Η ασθενής ταινία στους 570 cm^{-1} αποδίδεται στις

δονήσεις κάμψης των τετραέδρων σε μεταφωσφορικές αλυσίδες και σε πυροφωσφορικές μονάδες. Τέλος, η πολύ μικρής έντασης σκέδαση στους 477 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις κάμψης φωσφορικών τετραέδρων είτε στη μορφή τετραέδρων $\text{P}\phi_2\text{O}_2^-$ και $\text{P}\phi\text{O}_3^{2-}$ ενωμένων μέσω βορικών μονάδων.

Στο φάσμα της υάλου $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.24\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.04\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($x = 0.04$) παρατηρούνται ορισμένες διαφορές σε σχέση με εκείνο για $x = 0$. Οι εντάσεις των ταινιών στους 1100 cm^{-1} και 1024 cm^{-1} μειώνονται σημαντικά, γεγονός που σημαίνει ότι ο αριθμός των μονάδων Q^3 και Q^1 στο ναλώδες δίκτυο μειώνεται. Η ταινία στους 990 cm^{-1} μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες και εμφανίζεται ως η κύρια ταινία του φάσματος, στους 977 cm^{-1} . Η μετατόπιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του Ga και τον σχηματισμό δεσμών Ga – O – B και Ga – O – P. Ο σχηματισμός αυτών των γεφυρών είναι πιθανό να επηρεάζει τη δόνηση των φωσφορικών τετραέδρων (σε αλυσίδες ή πυρομονάδες), με τρόπο ανάλογο του βορίου. Η διερεύνηση πάντως του φάσματος απαιτεί την χρήση υπολογισμών από πρώτες αρχές για τον υπολογισμό των συχνοτήτων. Επίσης, παρατηρείται μείωση της έντασης της κορυφής στους 727 cm^{-1} – η οποία στις υάλους για $x \geq 0.08$ μηδενίζεται – ενώ οι κορυφές στους 570 cm^{-1} , 477 cm^{-1} και 416 cm^{-1} γίνονται εντονότερες και παρουσιάζουν αρκετά όμοια χαρακτηριστικά και στη σύσταση $x = 0.08$. Τέλος, η ταινία στους 672 cm^{-1} μηδενίζεται σε ένταση ή δεν είναι παρατηρήσιμη λόγω μειωμένης έντασης και επικάλυψης με την ταινία στους 636 cm^{-1} . Η κορυφή στους 636 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των υάλων Ga_2O_3 που αποτελούνται από τετράεδρα GaO_4 .

Η ταινία στους 1100 cm^{-1} φαίνεται να μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες και να εξασθενεί σε ένταση, καθώς αυξάνεται το ποσοστό Ga_2O_3 . Η ταινία στους 1024 cm^{-1} μετατοπίζεται στους 1052 cm^{-1} για $x = 0.08$ και $x = 0.24$ και σταδιακά μηδενίζεται σε ένταση. Η κορυφή στους 939 cm^{-1} μετατοπίζεται στους 941 cm^{-1} για $x = 0.08$ και για $x = 0.24$ γίνεται η κυρίαρχη ταινία του φάσματος (935 cm^{-1}).

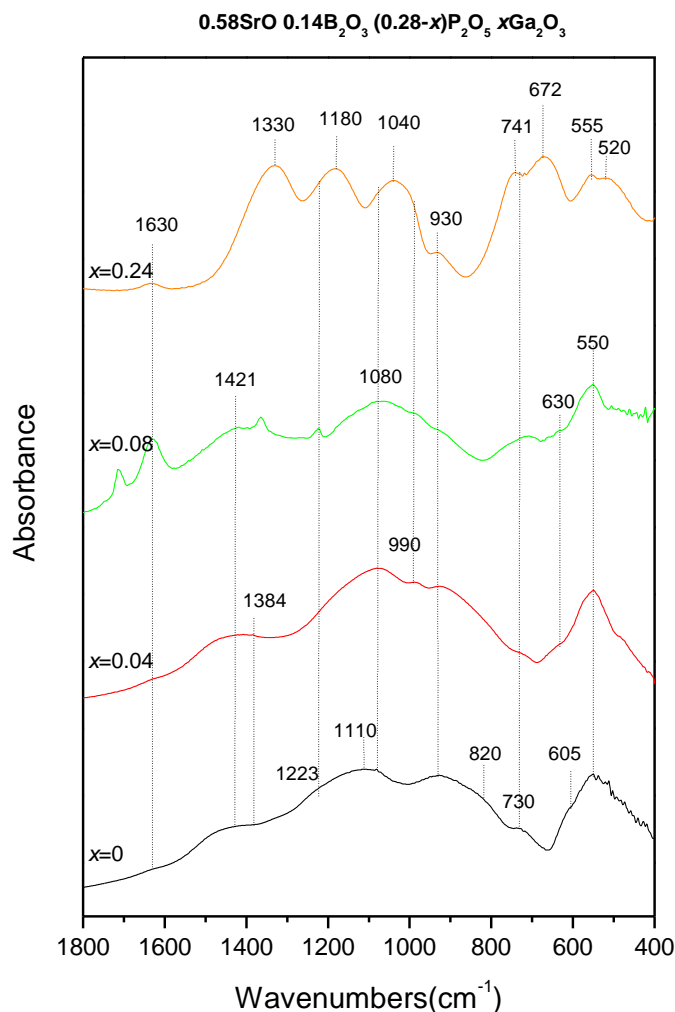
Η υάλος $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.04\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.24\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($x = 0.24$) παρουσιάζει πολύ διαφορετική σκέδαση σε σχέση με εκείνες για χαμηλότερο ποσοστό οξειδίου του γαλλίου. Εμφανίζονται τρεις νέες ταινίες στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων ($400 - 800\text{ cm}^{-1}$). Η ασθενής ταινία στους 757 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις βορικών μονάδων, καθώς η πλειοψηφία των φωσφορικών μονάδων φαίνεται να είναι απομονωμένα τετράεδρα, Q^0 . Τέλος, οι ταινίες στους 666 cm^{-1} και 515 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις

που σχετίζονται με τα γεφυρωμένα οξυγόνα των τετραέδρων GaO_4 και τις δονήσεις των τετραέδρων GaO_4 που περιέχουν αγεφύρωτα οξυγόνα, αντίστοιχα (71). Η παρουσία των μονάδων αυτών δεν ανιχνεύεται για μικρότερα ποσοστά Ga_2O_3 , παρότι ο σχηματισμός γεφυρών $\text{Ga} - \text{O} - \text{P}$ και $\text{Ga} - \text{O} - \text{B}$ παρατηρήθηκε ότι επηρεάζει τις δονήσεις του βοριοφωσφορικού πλέγματος.

5.4.2 Ανάλυση φασμάτων IR

Συμπληρωματική πληροφορία για τη δομή των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$ παρέχουν τα φάσματα IR, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.8.

Ξεκινώντας από την ύαλο $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.28\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0$), εμφανίζεται ένας ασθενής ώμος στους 1630 cm^{-1} , ο οποίος δεν σχετίζεται με τις δομικές μονάδες της ύαλου, αλλά με το προσροφημένο H_2O στα δείγματα. Κοντά στους 1420 cm^{-1} εμφανίζεται μία ευρεία ταινία απορρόφησης, η οποία μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις $\text{B} - \text{O}^-$ των τριγωνικών μονάδων $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$. Παράλληλα, η απορρόφηση στους $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί σε αντίστοιχες δονήσεις $\text{B} - \text{O}$ τριγωνικών βορικών μονάδων, αφού σε αυτή τη συχνότητα δεν παρατηρούνται δονήσεις φωσφορικών μονάδων με μέγιστο στους 1110 cm^{-1} . Ο ώμος στους 1223 cm^{-1} στην ευρεία απορρόφηση μπορεί να αποδοθεί επίσης στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών $\text{B} - \text{O}$ στις μονάδες BO_3 . Στην περιοχή συχνοτήτων $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μια ταινία μεγάλου εύρους και έντασης, η οποία φαίνεται να προκύπτει από επικάλυψη δύο κορυφών στους 1110 cm^{-1} και στους 1080 cm^{-1} . Η πρώτη, στους 1110 cm^{-1} , μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{as}(\text{PO}_3)^{2-}$, των πυροφωσφορικών ομάδων (Q^1), ενώ η δεύτερη, στους 1080 cm^{-1} σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις $\nu_{as}(\text{PO}_3)^{2-}$ των φωσφορικών τετραέδρων, τερματικών μονάδων σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες. Η κορυφή στους 930 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις $\nu_{as}(\text{P} - \text{O} - \text{P})$ των γεφυρωμένων οξυγόνων στις φωσφορικές αλυσίδες (Q^2), ενώ οι αντίστοιχες συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{P} - \text{O} - \text{P})$ εμφανίζονται κοντά στους 820 cm^{-1} . Ο ασθενής ώμος στους 730 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις παραμόρφωσης των γεφυρών $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ (72).



Εικόνα 5.8. Φάσματα IR των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$.

Σε συχνότητες χαμηλότερες των 650 cm^{-1} , εμφανίζεται μια ευρεία ταινία με μέγιστο στους 550 cm^{-1} . Το μέγιστο αυτό οφείλεται στις δονήσεις κάμψης O – P – O των φωσφορικών τετραέδρων, ενώ ο ώμος στους 605 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης των φωσφορικών τετραέδρων PO_4 (73).

Το φάσμα της υάλου $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.24\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.04\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($x = 0.04$) είναι παρόμοιο με εκείνο για $x = 0$, με μικρή διαφοροποίηση στις σχετικές εντάσεις των ταινιών. Έτσι, παρατηρείται ότι η ταινία στους 1420 cm^{-1} αυξάνει σε απορρόφηση, όπως και η ταινία στους 990 cm^{-1} . Η τελευταία αποδίδεται σε δονήσεις $\nu_{as}(\text{P} - \text{O} - \text{P})$ μικρών μεταφωσφορικών δακτυλίων, όπως κυκλο-τριφοσφορικών ($\text{P}_3\text{O}_4^{3-}$). Στους 630 cm^{-1}

σχηματίζεται επίσης ένας ασθενής ώμος, ο οποίος μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη τετραέδρων GaO_4 . Ο ώμος στους 605 cm^{-1} δεν είναι πλέον εμφανής, ενώ εκείνος στους 510 cm^{-1} μετατοπίζεται στους 487 cm^{-1} και αποδίδεται στις δονήσεις παραμόρφωσης των PO_2 .

Η ύαλος $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.20\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.08\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($x = 0.08$) παρουσιάζει επιπλέον διαφορές στην απορρόφηση υπερύθρου συγκριτικά με τις δύο πρώτες συστάσεις υάλων. Στην περιοχή συχνοτήτων $1200 - 990 \text{ cm}^{-1}$ παρατηρείται αύξηση απορρόφησης με μέγιστο στους $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ η οποία αποδίδεται στον σχηματισμό απομονωμένων φωσφορικών μονάδων όρθο (Q^0). Επιπλέον, παρατηρείται αυξημένη απορρόφηση στην περιοχή συχνοτήτων $800 - 670 \text{ cm}^{-1}$ με μέγιστο στους 707 cm^{-1} και ο ώμος στους 630 cm^{-1} γίνεται πιο ευδιάκριτος. Η απορρόφηση σε αυτές τις συχνότητες ($800 - 670 \text{ cm}^{-1}$) υποδηλώνει την ύπαρξη τετραέδρων GaO_4 , ο πληθυσμός των οποίων φαίνεται να έχει αυξηθεί. Παράλληλα, μειώνεται η απορρόφηση στους 930 cm^{-1} και 820 cm^{-1} , γεγονός που συνεπάγεται τη μείωση του πληθυσμού των γεφυρών $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ με αύξηση του περιεχομένου του Ga_2O_3 .

Τέλος, το φάσμα της υάλου $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.04\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.24\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($x = 0.24$) φαίνεται να διαφέρει κατά πολύ από τα προηγούμενα. Η απορρόφηση στους 1420 cm^{-1} , που σχετίζεται με τις βορικές τριγωνικές μονάδες, μετατοπίζεται στους 1330 cm^{-1} , δίνοντας μια έντονη ταινία. Η μετατόπιση αυτή σχετίζεται με αλλαγές στο είδος των βορικών μονάδων με αγεφύρωτα οξυγόνα, που παραμένουν όμως τριγωνικές. Είναι πιθανό, η μετατόπιση των συχνοτήτων απορρόφησης των δεσμών $\text{B} - \text{O}^-$ να επηρεάζεται από τον σχηματισμό γεφυρών $\text{B} - \text{O} - \text{Ga}$. Η εμφάνιση της ταινίας στους 1180 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις τετραεδρικών βορίων (BO_4), ενώ η ασυμμετρία που παρουσιάζει στις υψηλές συχνότητες, σε δονήσεις τριγωνικών βορίων. Μικρή πιθανότητα υπάρχει, στην απορρόφηση της ταινίας να συνεισφέρουν δονήσεις μονάδων PO_2^- σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες. Η απορρόφηση στους 1080 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε δονήσεις PO_3^{2-} των ομάδων Q^2 , μειώνεται, ενώ εμφανίζεται νέα, έντονη κορυφή απορρόφησης στους 1040 cm^{-1} . Η τελευταία, χαρακτηριστική των συμμετρικών δονήσεων του ελεύθερου ιόντος PO_4^{3-} , είναι δείγμα της ολοκληρωτικής τροποποίησης του φωσφορικού δικτύου, που πλέον αποτελείται αποκλειστικά από ορθοφωσφορικές απομονωμένες μονάδες, Q^0 .

Στις χαμηλές συχνότητες, το φάσμα υπερύθρου εμφανίζει ταινίες απορρόφησης με μέγιστα στους 741 cm^{-1} , 672 cm^{-1} , 555 cm^{-1} και 520 cm^{-1} . Οι ταινίες αυτές αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης των φωσφορικών μονάδων Q^0 (κυρίως στους 555 cm^{-1} και 520 cm^{-1}), οι οποίες συνεισφέρουν και στην απορρόφηση στους 672 cm^{-1} . Η τελευταία οφείλεται κυρίως στις δονήσεις του τετραέδρου GaO_4 , που απορροφά σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων. Τέλος, η ταινία στους 741 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις των γεφυρών $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ και $\text{B} - \text{O} - \text{Ga}$.

5.5 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

5.5.1 Εισαγωγή

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής απαιτούν τη δημιουργία μιας τυχαίας περιοδικής δομής, κατά το δυνατόν μεγάλη, προκειμένου να εξαλειφθούν φαινόμενα σχετικά με τις επιφάνειες της περιοδικής κυψελίδας – ενός τυχαίου κελιού, το οποίο φιλοξενεί τα άτομα που αποτελούν το αντικείμενο του πειράματος. Ουσιαστικά, το κελί αυτό αποτελεί τον «χώρο» μέσα στον οποίο εξελίσσεται το πείραμα. Για την δημιουργία ενός κατάλληλου κελιού, απαιτείται η εισαγωγή των ατόμων της επιλογής μας καθώς και ο προσδιορισμός του μεγέθους του, που αυτόματα καθορίζει και την πυκνότητά του.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τις συστάσεις που αντιστοιχούν στα υπό πειραματική μελέτη συστήματα. Υπάρχουν πειραματικά δεδομένα και έχουν μελετηθεί, ενώ δεν έχουν εξηγηθεί ακόμη με θεωρητικές μεθόδους, όσον αφορά τη δομή τους. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι συγκεκριμένες συστάσεις με τις αντίστοιχες κωδικές τους ονομασίες, για συντόμευση παρακάτω στο κείμενο.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι η αρχική δομή που χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής και στην οποία βασίστηκε η προσαρμογή των δυναμικών Coulomb και Lennard-Jones, αποτελείται από τετράεδρα βορίου.

Πίνακας 5.1. Οι συστάσεις των υάλων και οι αντίστοιχες ονομασίες τους.

Ονομασία σύστασης	Σύσταση	Άτομα Sr	Άτομα Ga	Άτομα B	Άτομα P	Άτομα O	Πυκνότητα (g/cm ³)
Cell0	P56 B28 O356 Sr116	116	0	28	56	356	3.18
Cell4	Ga8 P48 B28 O348 Sr116	116	8	28	48	348	3.60
Cell8	Ga16 P40 B28 O340 Sr116	116	16	28	40	340	3.80
Cell24	Ga48 P8 B28 O308 Sr116	116	48	28	8	308	4.30

Τα κελιά δημιουργήθηκαν σύμφωνα με τις παραπάνω συστάσεις και πρόκειται για κελιά κυβικού σχήματος. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι διαστάσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των συγκεκριμένων κελιών. Επίσης, για τα κελιά χρησιμοποιήθηκαν οι πυκνότητες (όπως και στον Πίνακα 5.1), οι οποίες είναι μέσες τιμές των πειραματικά ευρεθέντων πυκνοτήτων για τα ίδια συστήματα (Ενότητα 6.1), συνυπολογιζομένου του πειραματικού σφάλματος, καθώς στο παρελθόν δεν έγινε με ακρίβεια ο προσδιορισμός των πυκνοτήτων. Πραγματοποιήθηκαν και προσομοιώσεις με διαφορετικές πυκνότητες, οι οποίες δεν παρουσιάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία λόγω μικρών διαφοροποιήσεων στα τελικά αποτελέσματα.

Πίνακας 5.2. Διαστάσεις των κελιών προσομοίωσης.

Ονομασία σύστασης	Σύσταση	a=b=c (Å)	Πυκνότητα (g/cm ³)
Cell0	Ga16 P40 B28 O340 Sr116	21.064	3.18
Cell4	Ga16 P40 B28 O340 Sr116	20.279	3.60
Cell8	Ga16 P40 B28 O340 Sr116	19.983	3.80
Cell24	Ga48 P8 B28 O308 Sr116	19.428	4.3

5.5.2 Προσδιορισμός παραμέτρων ατόμων

Δυο σημαντικές παράμετροι στην επιτυχία μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής, είναι τα φορτία που επηρεάζουν το δυναμικό Coulomb (δυναμικό μακράς εμβέλειας) καθώς και η μάζα των ατόμων που χρησιμοποιούνται στο πείραμα. Οι συγκεκριμένες παράμετροι διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων, καθώς επηρεάζουν άμεσα τις μεταξύ τους αποστάσεις αλλά και τον τρόπο κίνησής τους. Τα φορτία που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ήταν τα σθένη των ατόμων, καθώς όταν έγιναν υπολογισμοί με φορτία που είχαν προβλεφθεί από υπολογισμούς πρώτων αρχών με τη μέθοδο LCAO, με την παράλληλη χρήση ψευδο-δυναμικών από τις υπάρχουσες κρυσταλλικές που περιλαμβάνουν τα άτομα της σύστασης, οι υπολογισμοί δεν μπορούσαν να ανταποκριθούν στην ποικιλία των στοιχειομετριών.

Πίνακας 5.3. Φορτίο και μάζα ατόμων.

Ατομα	Φορτίο e (C)	Μάζα (g/mol)
Sr	2	40.0784
Ga	3	69.72
B	3	10.8117
P	5	30.9738
O	-2	15.9994

5.5.3 Προσδιορισμός δυναμικού

Η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού αποτελεί μια επίσης πολύ σημαντική παράμετρο, ίσως την σημαντικότερη. Το δυναμικό, ουσιαστικά, διέπει τους κανόνες στους οποίους υπακούουν τα άτομα κατά την κίνησή τους, μέσα στο χώρο του κελιού. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε, εκτός του δυναμικού Coulomb με τροποποιημένα φορτία (Πίνακας 5.3), είναι δυναμικό τύπου Lennard-Jones – συγκεκριμένα της μορφής $D_0((R_0/r)^{12}-2(R_0/r)^6)$ – και αφορούσε το δυναμικό μεταξύ συγκεκριμένων ζευγών ατόμων. Η συγκεκριμένη μορφή προτιμήθηκε, αν και αποτελεί δυναμικό σφαιρικής μορφής, για να δοθεί έμφαση στη φυσική αλληλεπίδραση και να εξηγηθεί η δομή των υάλων βασισμένη σε πειραματικά δεδομένα, χωρίς να

χρησιμοποιηθούν ασαφείς παράμετροι τριών σωμάτων. Οι περιοδικές δομές με Sr/Ga/B/P/O είναι ελάχιστες για τον ακριβή προσδιορισμό παραμέτρων τριών σωμάτων (εδώ χρησιμοποιήθηκε η δομή SrGaBO₄/icsd 410180). Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του δυναμικού προσομοίωσης.

Πίνακας 5.4. Τιμές παραμέτρων δυναμικού Lennard-Jones.

Άτομο 1	Άτομο 2	D ₀ (eV)	R ₀ (Å)
O	Sr	0.667322	2.64709
O	O	0.695476E-02	3.71058
O	P	0.388957E-01	2.15544
B	O	0.721464E-01	1.83818
O	Ga	1.09223	2.06124

Τα ζεύγη των ατόμων που δεν αναφέρονται στον Πίνακα 5.4 δεν θεωρήθηκαν ότι αλληλεπιδρούν με δυναμικά Lennard-Jones, παρά μόνο με δυναμικά Coulomb.

5.5.4 Προσδιορισμός συνθηκών προσομοίωσης

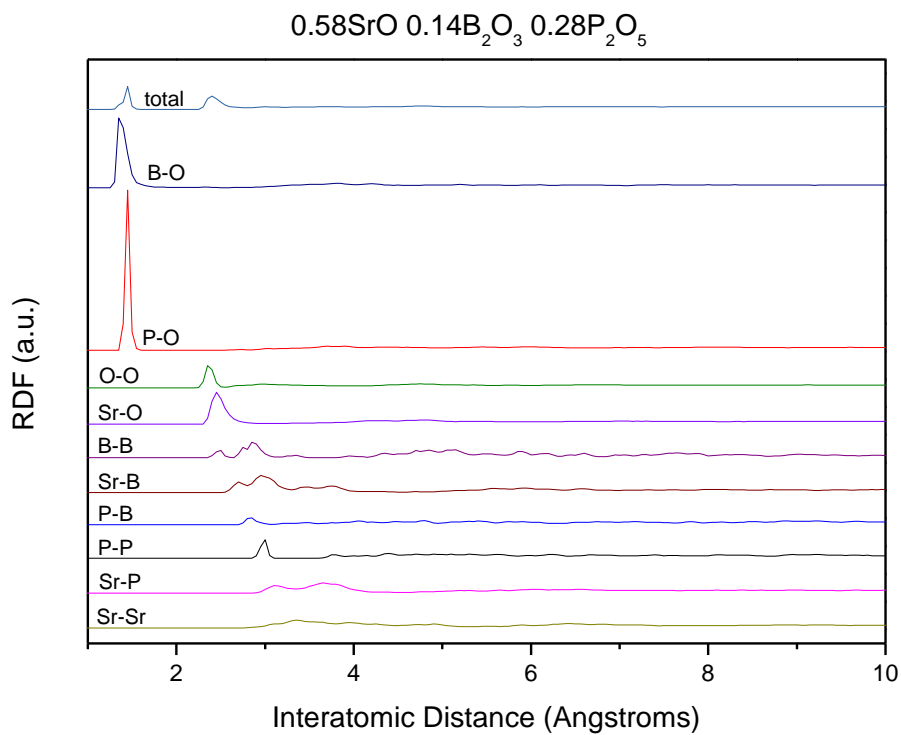
Η προσομοίωση μοριακής δυναμικής της παρούσας διπλωματικής εργασίας διεκπεραιώθηκε σε συνθήκες NVT, με σταθερό μήκος κελιού. Ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης καθορίστηκε στα 200000 steps με “time step” τα 0.3fs (το “time step” καθορίζει το χρονικό διάστημα μεταξύ δυο διαδοχικών εκτελέσεων αριθμητικής ολοκλήρωσης της εξίσωσης κίνησης). Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα βήματα και οι θερμοκρασίες στις οποίες εκτελέστηκε η προσομοίωση, με αρχική θερμοκρασία τους 3000K. Ουσιαστικά, πρόκειται για μια γρήγορη ψύξη του συστήματος με σκοπό την παρατήρηση της υαλώδους μετάβασης και όχι της κρυστάλλωσης.

Πίνακας 5.5. Συνθήκες προσομοίωσης.

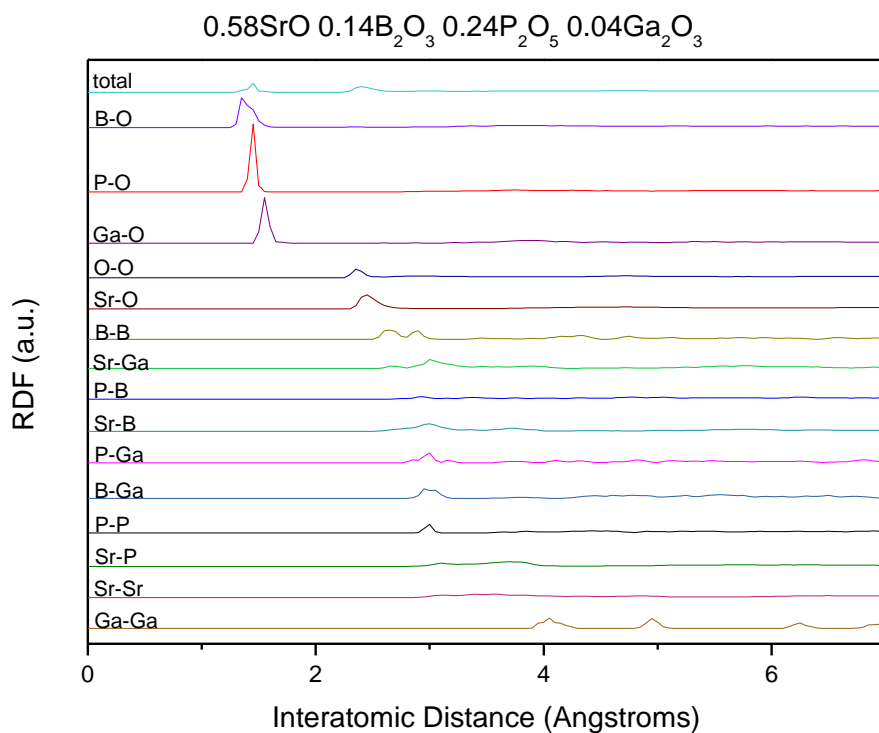
Χρόνος (step)	Θερμοκρασία (K)
100000	2000
130000	300
200000	300

5.5.5 Αποτελέσματα προσομοιώσεων

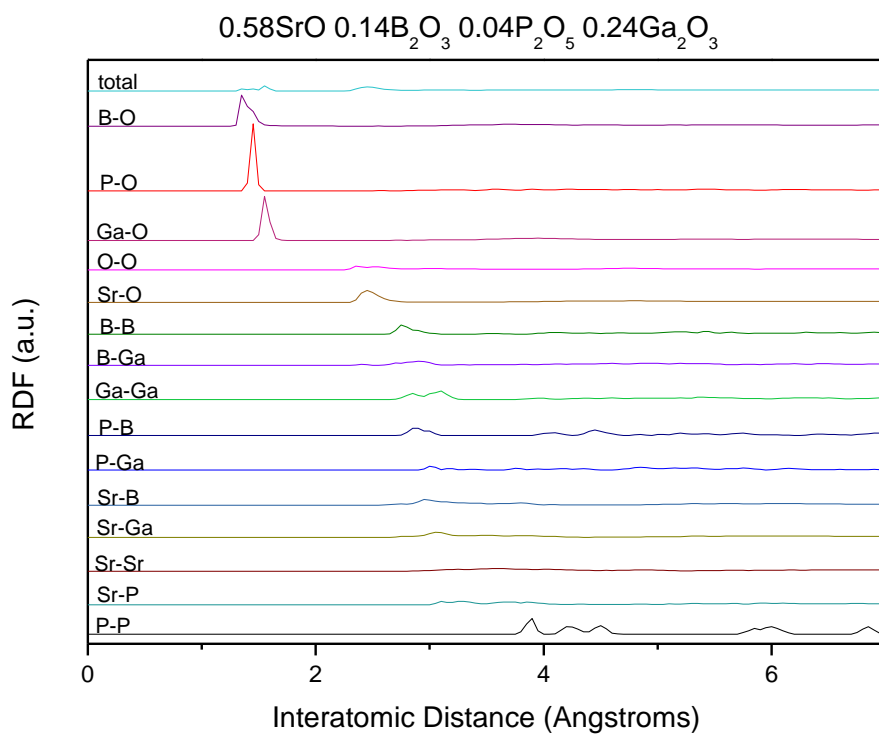
Τα πρώτα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής, $G(r)$, (RDF: Radial Distribution Functions), οι οποίες αφορούν τις αποστάσεις των ατόμων και θα χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Στην Εικόνα 5.9 παρουσιάζονται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τρεις υάλους ($x = 0$, $x = 0.04$ και $x = 0.24$) του εξεταζόμενου συστήματος.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 5.9. Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής $G(r)$ (RDF) των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ για (α) $x=0$, (β) $x=0.04$ και (γ) $x=0.24$.

Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται οι τιμές των μέσων ενδοατομικών αποστάσεων για τις συστάσεις $x = 0$, $x = 0.04$ και $x = 0.24$, οι οποίες αντιστοιχούν στα μέγιστα των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής της Εικόνα 5.9.

Πίνακας 5.6. Κύριες ενδοατομικές αποστάσεις (Å) των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$.

Υαλος:	$x = 0$	$x = 0.04$	$x = 0.08$	$x = 0.24$
Sr-P	3.10/3.65	3.01/3.70	3.15/3.65	3.10/3.25
Sr-B	2.70/2.95	2.80/3.00	2.70/3.00	2.75/2.95
P-P	3.00	3.00	2.95	3.90
B-P	2.85	2.95	2.90	2.88
B-B	2.50	2.65	2.75	2.75
Sr-O	2.45	2.45	2.45	2.45
O-O	2.35	2.35	2.35	2.35
P-O	1.45	1.45	1.45	1.45
B-O	1.35	1.35	1.35	1.35
Ga-B	-	2.95	2.80	2.90
Ga-P	-	3.00	2.90	3.00
Ga-Ga	-	4.05	3.05	2.85
Ga-O	-	1.55	1.55	1.55

Στην Εικόνα 5.10 παρουσιάζονται, για τις συστάσεις $x = 0$, $x = 0.04$ και $x = 0.24$, οι κατανομές των αριθμών σύνταξης (CN: Coordination Number) για τα: βόριο, στρόντιο, γάλλιο, οξυγόνο και για τον φώσφορο συναρτήσει των ενδοατομικών αποστάσεων αυτών από τα άλλα άτομα της δομής των υάλων. Στην Εικόνα 5.11 παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι κατανομές των αριθμών σύνταξης για το βόριο, τον φώσφορο και το γάλλιο για τις ίδιες συστάσεις. Οι κύριοι αριθμοί σύνταξης για κάθε στοιχείο, που προκύπτουν από τις κατανομές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

Το πρώτο μέρος της ανάλυσης αφορά τους αριθμούς σύνταξης και τα μήκη δεσμών του φωσφόρου, του βορίου και του γαλλίου με το οξυγόνο, που σχηματίζουν το ομοιοπολικό δίκτυο. Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 5.7, ο αριθμός σύνταξης του φωσφόρου (P) με το οξυγόνο είναι ακριβώς τέσσερα ($\text{CN}_{\text{P-O}} = 4$) για όλες τις συστάσεις. Ο αριθμός αυτός για τον φώσφορο είναι αναμενόμενος (καθώς σχηματίζει τετράεδρα με τα οξυγόνα) και, ως εκ τούτου, αποδεικνύει την ορθότητα των υπολογισμών της

προσομοίωσης. Παράλληλα, ο μέσος όρος του μήκους δεσμού P – O έχει τιμή 1.45Å για όλες τις συστάσεις. Σε παλαιότερες μελέτες μοριακής δυναμικής, η απόσταση αυτή έχει υπολογιστεί από 1.47Å έως 1.54Å (74), (75), (76).

Όσον αφορά το βόριο (B), ο αριθμός σύνταξης με το οξυγόνο κυμαίνεται από 3.50 έως 3.58. Οι τιμές αυτές αποκαλύπτουν τη συνύπαρξη τριγωνικών ($CN_{B-O} = 3$) και τετραεδρικών ($CN_{B-O} = 4$) βορικών μονάδων. Ο δεσμός B – O έχει ίδιο μέσο όρο μήκους για όλες τις συστάσεις, με τιμή 1.35Å. Σύμφωνα με τους Coulson και Dingle (77), ο δεσμός B – O έχει μήκος από 1.28Å έως 1.43Å.

Αντίστοιχα, το γάλλιο (Ga) φαίνεται να έχει αριθμό σύνταξης με το οξυγόνο $CN_{Ga-O} = 4$. Το γάλλιο, δηλαδή, εμφανίζεται στο ομοιοπολικό δίκτυο σε τετραεδρική συμμετρία. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί και με τις παρατηρήσεις από τα φάσματα Raman και ενισχύει την ορθότητα των υπολογισμών μοριακής δυναμικής. Ο δεσμός Ga – O έχει επίσης σταθερή τιμή για όλες τις συστάσεις, ίση με 1.55Å. Σε μελέτη του κρυσταλλικού $\beta - Ga_2O_3$, αναφέρεται πως ο δεσμός Ga – O έχει μέσο μήκος 1.83Å (78).

Ο αριθμός σύνταξης του στροντίου με το οξυγόνο σχετίζεται με τον βαθμό τροποποίησης του υαλώδους δικτύου. Σύμφωνα με τους κανόνες του Zachariasen (Ενότητα 1.4.1), ένα οξειδίο που είναι υαλοσχηματιστής έχει γύρω του μικρό αριθμό οξυγόνων (συνήθως 3 ή 4). Επομένως, όσο πιο μικρός είναι ο αριθμός των οξυγόνων που περιβάλλουν το κατιόν Sr^{2+} , τόσο το Sr^{2+} συμπεριφέρεται σαν υαλοσχηματιστής και δρα λιγότερο αποτελεσματικά ως τροποποιητής. Οι τιμές που υπολογίζονται από τις προσομοιώσεις για τον αριθμό σύνταξης Sr – O κυμαίνονται από 6.96 έως 7.19 και αποδεικνύουν την αποτελεσματικότητα του στροντίου ως τροποποιητή του δικτύου.

Στη συνέχεια, ακολουθεί ανάλυση για τους αριθμούς σύνταξης βορίου, φωσφόρου και γαλλίου μεταξύ τους. Καταρχάς, ο αριθμός σύνταξης P – P αποτελεί δείκτη της τροποποίησης του φωσφορικού δικτύου, καθώς μεταβάλλεται με αύξηση του περιεχομένου του Ga_2O_3 . Μία μεταφωσφορική ύαλος αποτελείται αποκλειστικά από αλυσίδες τετραέδρων $P\emptyset_2O_2^-$ (Q^2) (εκτός από άκρα των αλυσίδων που τα τετράεδρα είναι $P\emptyset O_3^{2-}$ (Q^1)). Κάθε τετράεδρο Q^2 εντός της αλυσίδας έχει δύο γειτονικά όμοια τετράεδρα και ο αριθμός σύνταξης P – P είναι ίσος με 2. Στα άκρα των αλυσίδων, τα τερματικά τετράεδρα Q^1 , που γειτονεύουν με ένα μόνο τετράεδρο Q^2 , ο αριθμός σύνταξης P – P θα πρέπει να ισούται με 1. Στις μεταφωσφορικές αλυσίδες μεγάλου μήκους ο αριθμός των τετραέδρων Q^2 είναι πολύ μεγάλος και η συνεισφορά των Q^1 στον μέσο όρο

του αριθμού σύνταξης είναι αμελητέα. Επομένως, αναμένεται ο αριθμός σύνταξης P – P να είναι 2. Με παρόμοιο συλλογισμό, ο αντίστοιχος αριθμός σύνταξης στις πυροφωσφορικές μονάδες (Q^1) είναι ίσος με 1, ενώ στις ορθοφωσφορικές (Q^0) ίσος με 0. Όταν στην ίδια δομή συνυπάρχουν δύο ή περισσότερες από αυτές τις μονάδες, ή και φωσφορικές αλυσίδες μικρότερου μήκους ή βοριοφωσφορικές μονάδες ή μονάδες γαλλίου, αναμένονται ενδιάμεσες τιμές του αριθμού σύνταξης. Στην περίπτωση των βοριοφωσφορικών αλυσίδων, δακτυλίων ή μονάδων, ο αριθμός σύνταξης P – P αναμένεται να είναι μικρότερος της μονάδας, καθώς η παρεμβολή του βορίου στην αλυσίδα μειώνει τον αριθμό σύνταξης κατά μία μονάδα (π.χ. μετα-αλυσίδες με βόριο και φώσφορο σε εναλλαγή: $CN_{P-P} = 1$, πυρο-βοριοφωσφορικά: $CN_{P-P} = 0$ κ.λπ.).

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.7, οι αριθμοί σύνταξης P – P είναι: 0.40 ($x = 0$), 0.37 ($x = 0.04$), 0.25 ($x = 0.08$) και 0.25 ($x = 0.24$). Από την ανάλυση φασμάτων Raman των υάλων στην Ενότητα 5.4, προκύπτει ότι για $x = 0$, τα φωσφορικά τετράεδρα σχηματίζουν σε μεγάλο ποσοστό πυρο- (Q^1) μονάδες και βοριοφωσφορικές αλυσίδες, ενώ συνυπάρχουν (σε μικρότερο ποσοστό) μονάδες Q^3 και απομονωμένες ορθοφωσφορικές μονάδες (Q^0). Η τιμή $CN_{P-P} = 0.40$ δικαιολογείται σύμφωνα με τα παραπάνω και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η δομή της υάλου αποτελείται από μηδενικό ή πολύ μικρό αριθμό μεταφωσφορικών αλυσίδων. Με αύξηση του περιεχομένου του Ga_2O_3 , ο αριθμός σύνταξης P – P μειώνεται, γεγονός που φαίνεται λογικό, καθώς μειώνεται ο αριθμός των μονάδων Q^3 και Q^1 και αυξάνεται ο πληθυσμός των απομονωμένων μονάδων Q^0 .

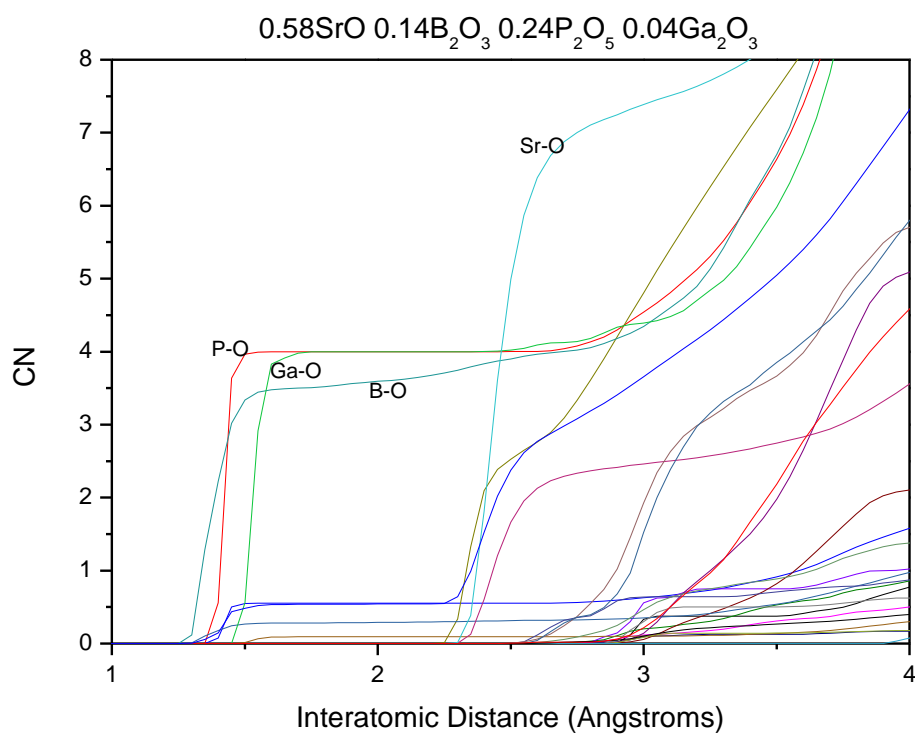
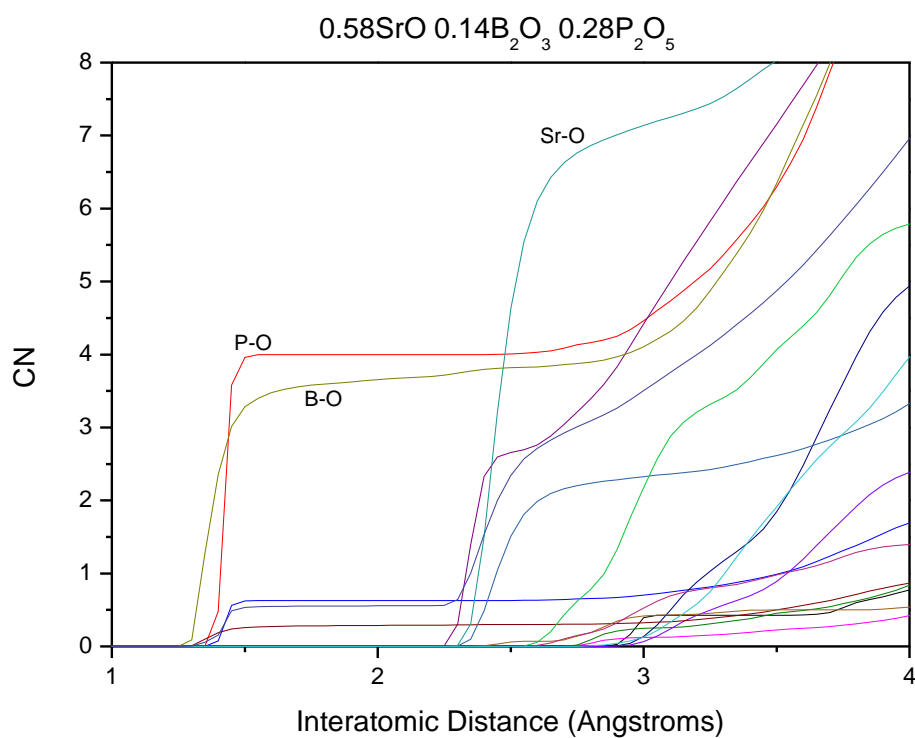
Κατ' αντιστοιχία με τον φώσφορο, ο αριθμός σύνταξης B – B αποτελεί δείκτη της τροποποίησης του βορικού δικτύου. Σε βορικές υάλους η τιμή του μπορεί να είναι 0, 1, 2, 3, ή 4. Συγκεκριμένα, για ένα βορικό τετράεδρο $CN_{B-B} = 4$, για ένα βορικό τρίγωνο σε δακτυλίους $CN_{B-B} = 3$, ενώ σε μονάδες με τριγωνικά βόρια $CN_{B-B} = 3, 2, 1$, ή 0 με κανένα, ένα, δύο ή τρία αγεφύρωτα οξυγόνα, αντίστοιχα. Η ύπαρξη δεσμών B – O – P ή B – O – Ga υποβιβάζει τον αριθμό σύνταξης B – B κατά μία μονάδα για κάθε τέτοιο δεσμό, όπως και στην περίπτωση των φωσφορικών μονάδων.

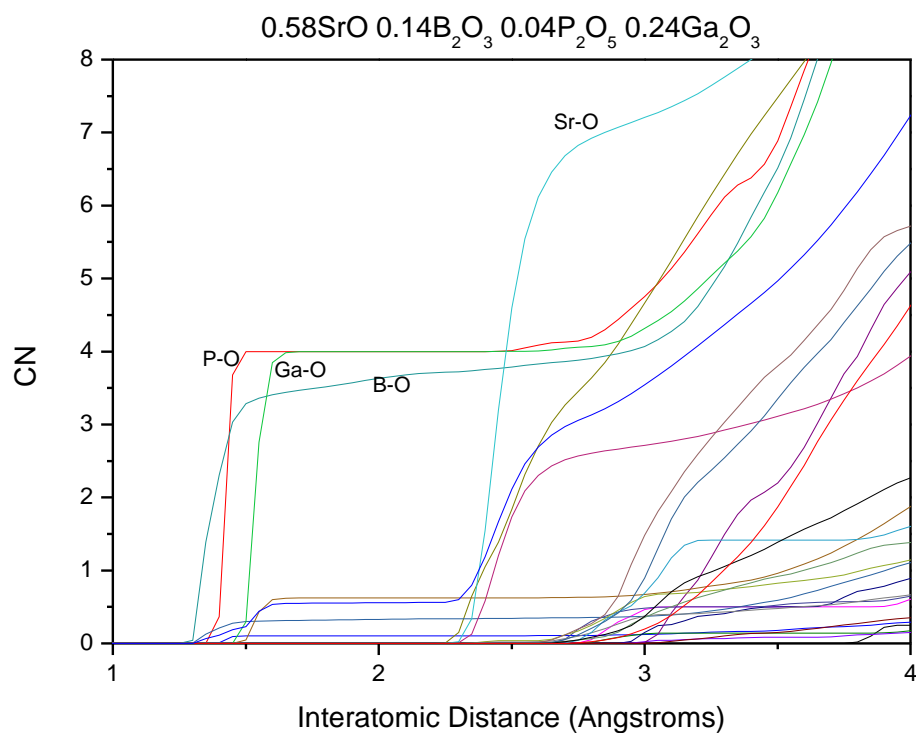
Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, ο αριθμός σύνταξης B – B για το εξεταζόμενο σύστημα υάλων έχει τιμές: 0.18 ($x = 0$), 0.38 ($x = 0.04$), 0.34 ($x = 0.08$) και 0.50 ($x = 0.24$). Η πολύ χαμηλή τιμή $CN_{B-B} = 0.18$ για $x = 0$ συνεπάγεται είτε σημαντικό αριθμό βορικών μονάδων με αγεφύρωτα οξυγόνα, είτε την ύπαρξη βοριοφωσφορικών δομών με γέφυρες B – O – P. Η αύξηση του CN_{B-B} μπορεί να αποδοθεί σε μείωση του αριθμού των αγεφύρωτων οξυγόνων, με παράλληλο

σχηματισμό γεφυρών B – O – B, ο οποίος μπορεί να προέρχεται και από αύξηση του αριθμού των τετραεδρικών βορικών μονάδων $B\text{O}_4$.

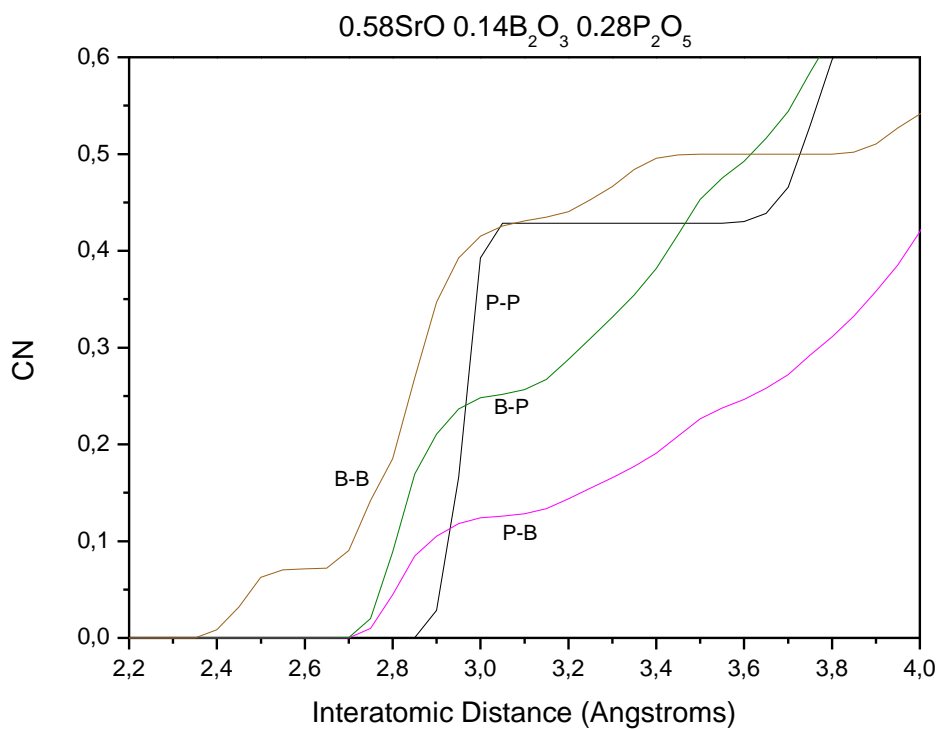
Ενδιαφέρον έχει, επίσης, η μελέτη των αριθμών σύνταξης B – P και B – Ga. Ξεκινώντας με τον αριθμό σύνταξης B – P, προκύπτει ότι παίρνει τιμές: 0.25 ($x = 0$), 0.22 ($x = 0.04$), 0.22 ($x = 0.08$) και 0.14 ($x = 0.24$). Η μείωση του CN_{B-P} με την αύξηση του περιεχομένου του Ga_2O_3 είναι απολύτως λογική, αφού η προσθήκη του Ga_2O_3 γίνεται εις βάρος του P_2O_5 (οπότε μειώνεται ο αριθμός των ατόμων φωσφόρου) και γιατί σύμφωνα με τα φάσματα Raman τα φωσφορικά τετράεδρα γίνονται απομονωμένα (Q^0). Τέλος, παρατηρείται αύξηση του αριθμού σύνταξης B – Ga με αύξηση του περιεχομένου του Ga_2O_3 . Για $x = 0.04$, ο $CN_{B-Ga} = 0.14$ είναι πολύ μικρός και είναι λογικό, αφού το ποσοστό του Ga_2O_3 στο υαλώδες δίκτυο είναι μόλις 4% και υπάρχει μικρός αριθμός γεφυρών B – O – Ga. Για $x = 0.08$ και $x = 0.24$ ο CN_{B-Ga} παίρνει τιμές 0.46 και 0.68 αντίστοιχα, καθώς αυξάνεται ο πληθυσμός των γεφυρών B – O – Ga.

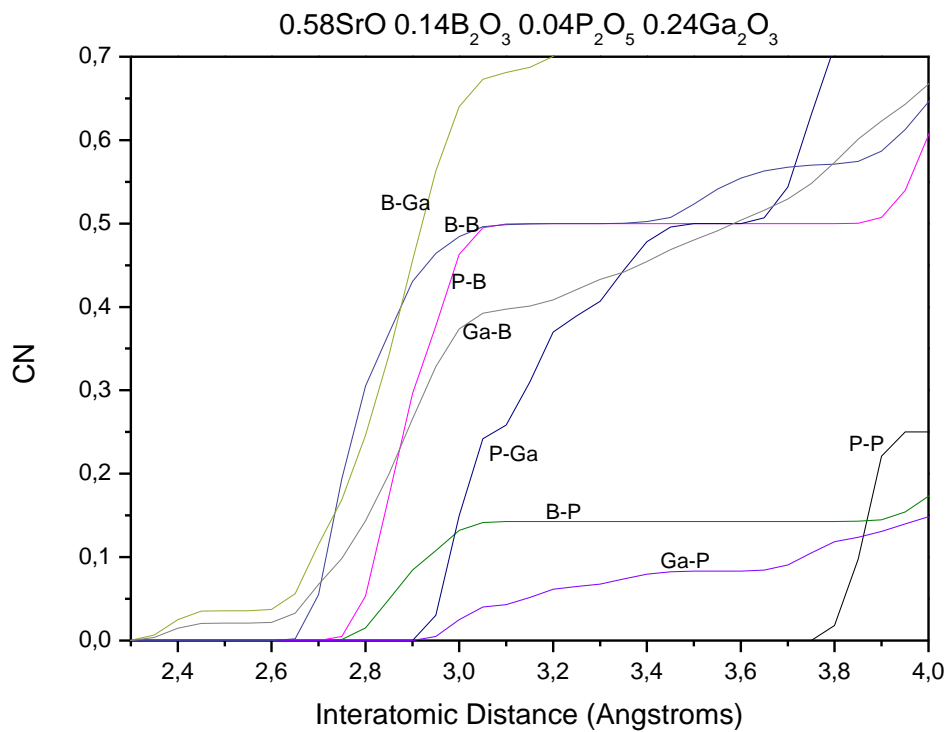
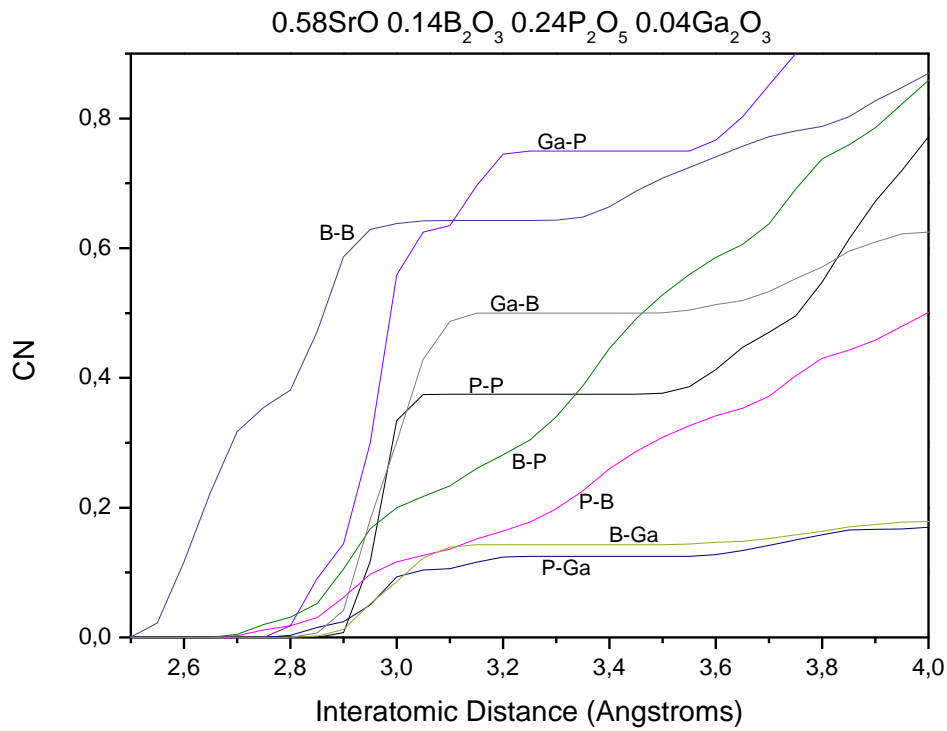
Γενικά, τα αποτελέσματα της μοριακής δυναμικής είναι σε συμφωνία με τα φασματοσκοπικά δεδομένα Raman και IR. Ανάλυση των αποτελεσμάτων σε μεγαλύτερο βάθος μπορεί να γίνει με ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων και κανονικοποίηση ως προς το σύνολο των ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά στην περίπτωση αυτή απαιτείται η χρήση ειδικού λογισμικού για τους υπολογισμούς.





Εικόνα 5.10. Κατανομές αριθμών σύνταξης (CN) των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ για (α) $x=0$, (β) $x=0.04$ και (γ) $x=0.24$ συναρτήσει των ενδοατομικών αποστάσεων.



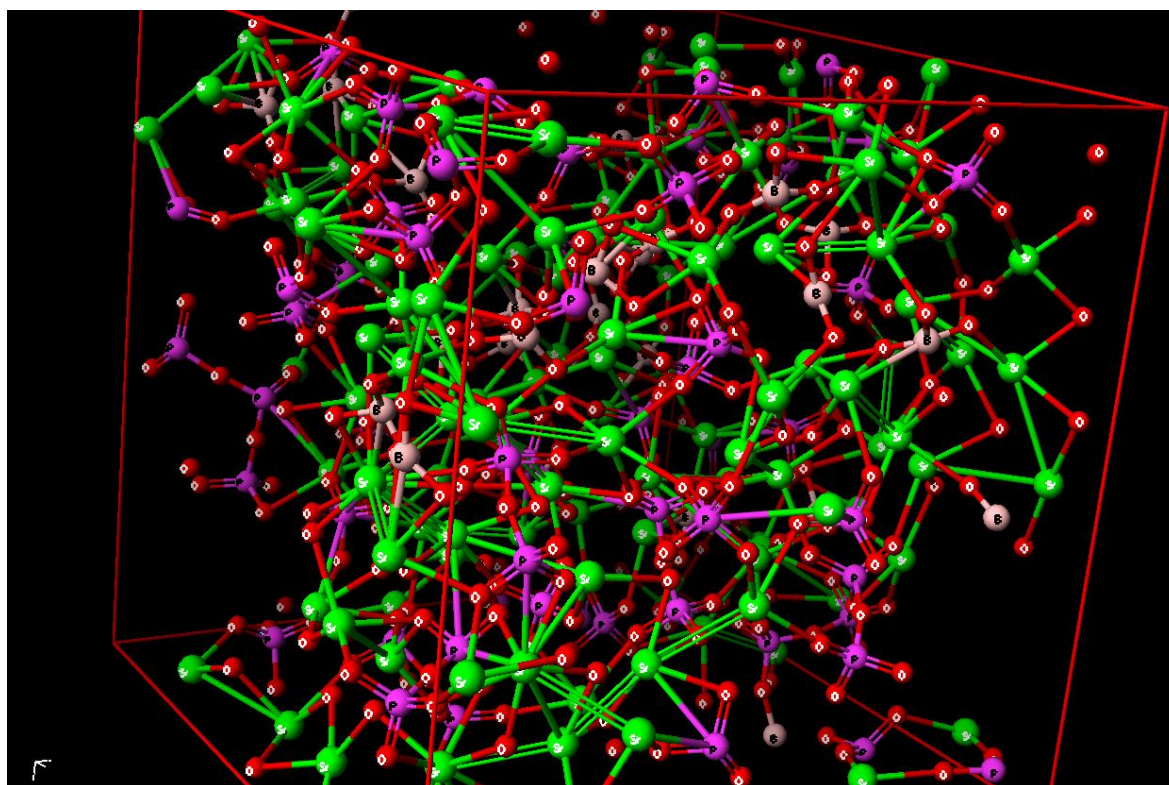


Εικόνα 5.11. Κατανομές αριθμών σύνταξης (CN) για B, P, Ga) για (α) $x=0$, (β) $x=0.04$ και (γ) $x=0.24$ συναρτήσει των ενδοατομικών αποστάσεων σε μεγέθυνση.

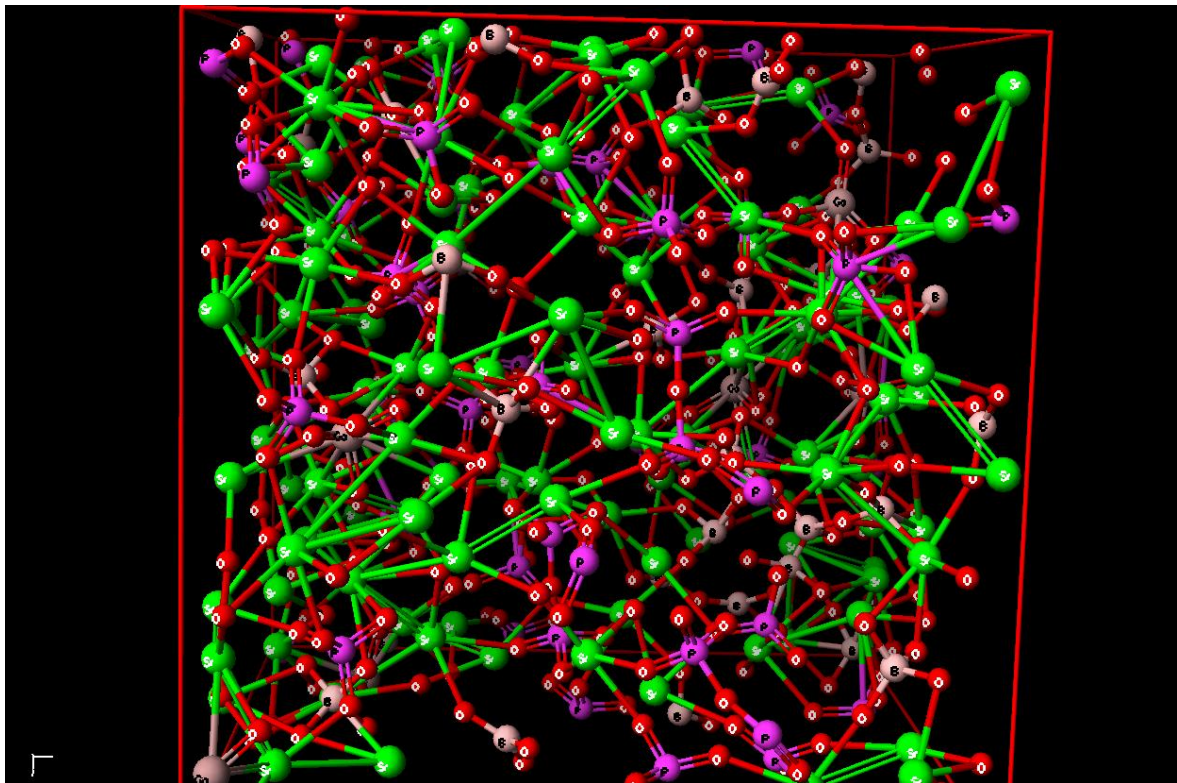
Πίνακας 5.7. Κόριοι αριθμοί σύνταξης των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$.

Υαλος:	$x = 0$	$x = 0.04$	$x = 0.08$	$x = 0.24$
B-O	3.58	3.51	3.52	3.50
P-O	4	4	4	4
Sr-O	6.96	7.19	7.06	7.02
Ga-O	-	4	4	4
B-B	0.18	0.38	0.43	0.50
P-P	0.40	0.37	0.25	0.25
B-P	0.25	0.22	0.22	0.14
P-B	0.12	1.13	0.16	0.50
B-Ga	-	0.14	0.46	0.68
P-Ga	-	0.12	0.32	0.26
Ga-B	-	0.50	0.81	0.40
Ga-P	-	0.75	0.81	0.04

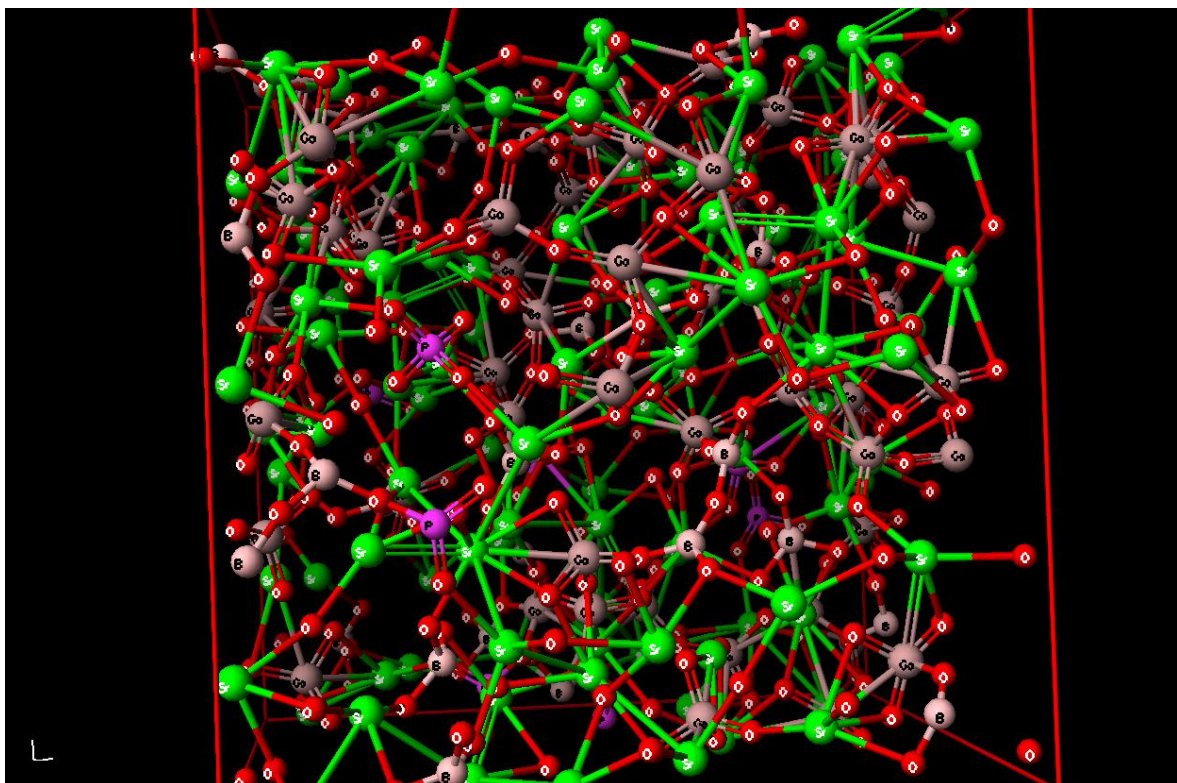
Στην Εικόνα 5.12 παρουσιάζονται δομικά στιγμιότυπα για τις συστάσεις $x = 0$, $x = 0.04$ και $x = 0.24$.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 5.12. Δομικά στιγμιότυπα των υάλων $0.58\text{SrO}\cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot (0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ για (α) $x=0$, (β) $x=0.04$ και (γ) $x=0.24$.

6. ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΑΛΩΝ

6.1 ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ – ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΟΓΚΟΙ

Η πυκνότητα ενός στερεού υλικού, αν και είναι μια από τις απλούστερες φυσικές ιδιότητες που μπορούν να μετρηθούν, παρέχει πλούσια πληροφορία για το υλικό ως προς τη δομή του. Μπορεί, επομένως, να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της δομής σε διαφορετικά είδη υάλων. Η δομή των υάλων μπορεί να κατανοηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια μέσω του μοριακού όγκου¹, V_m (molar volume), καθώς συνυπολογίζεται η συνεισφορά του μοριακού βάρους της υάλου. Ο μοριακός όγκος ορίζεται ως το πηλίκο του μοριακού βάρους της υάλου προς την πυκνότητά της ($V_m = M/\rho$).

Οι τιμές των πυκνοτήτων και των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ καταγράφονται στον Πίνακα 6.1, ενώ η εξάρτηση της πυκνότητας και παράλληλα του μοριακού όγκου από το ποσοστό Ga_2O_3 (x) παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.1.

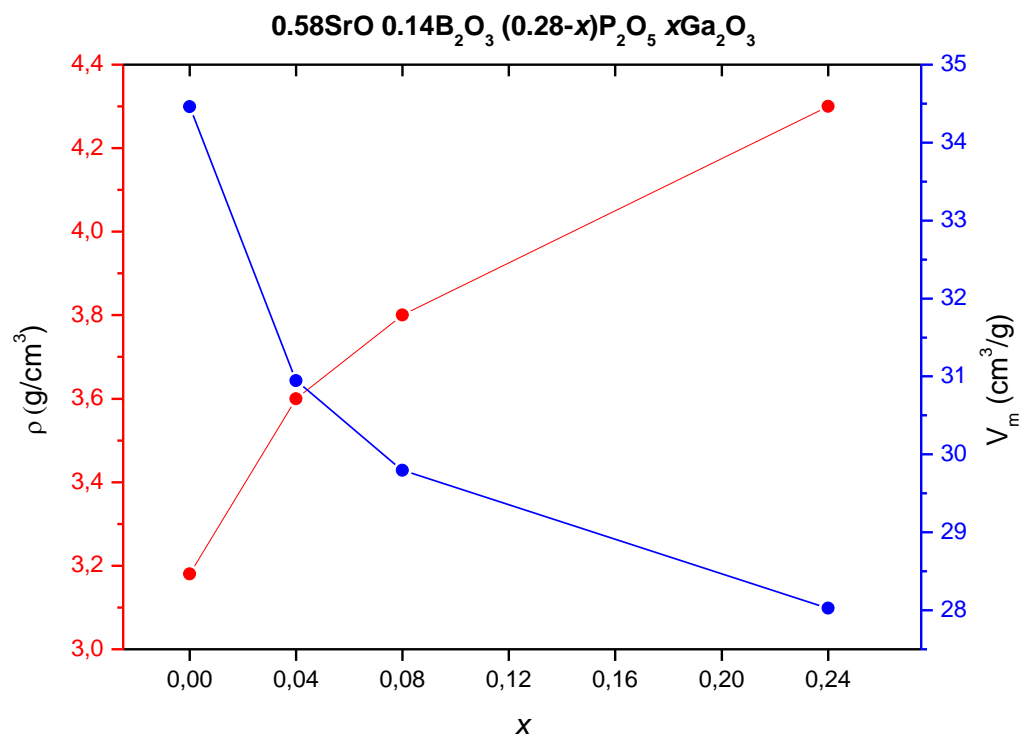
Πίνακας 6.1. Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$.

Ποσοστό Ga_2O_3 (x)	Μοριακό βάρος (g/mol)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Μοριακός όγκος (cm ³ /mol)
0	109.5894	3.18	34.46209
0.04	111.4094	3.60	30.94707
0.08	113.2294	3.80	29.79722
0.24	120.5094	4.30	28.02545

Στην Εικόνα 6.1, παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας και, παράλληλα, μείωση του μοριακού όγκου των υάλων του εξεταζόμενου συστήματος με αύξηση του περιεχομένου του Ga_2O_3 . Το γεγονός, ότι ο μοριακός όγκος ακολουθεί αντιστρόφως τις μεταβολές της πυκνότητας, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι προσθήκη του Ga_2O_3 οδηγεί στον σχηματισμό μιας πιο πυκνής δομής και δεν οφείλεται αποκλειστικά στο μεγαλύτερο μοριακό βάρος του Ga_2O_3 .

¹ Ο όγκος που καταλαμβάνει ένα mole του υλικού

Η αύξηση της πυκνότητας του υαλώδους πλέγματος δικαιολογείται με βάση τα φασματοσκοπικά δεδομένα, καθώς η δημιουργία των απομονωμένων φωσφορικών μονάδων Q^0 οδηγεί σε μεγαλύτερες πυκνότητες στις βοριοφωσφορικές υάλους (72). Επίσης, το Ga_2O_3 , καθώς συμμετέχει με τετραεδρική μορφή, γεφυρώνει με δεσμούς Ga – O βορικές και φωσφορικές μονάδες και αυξάνει την πυκνότητα του δικτύου.



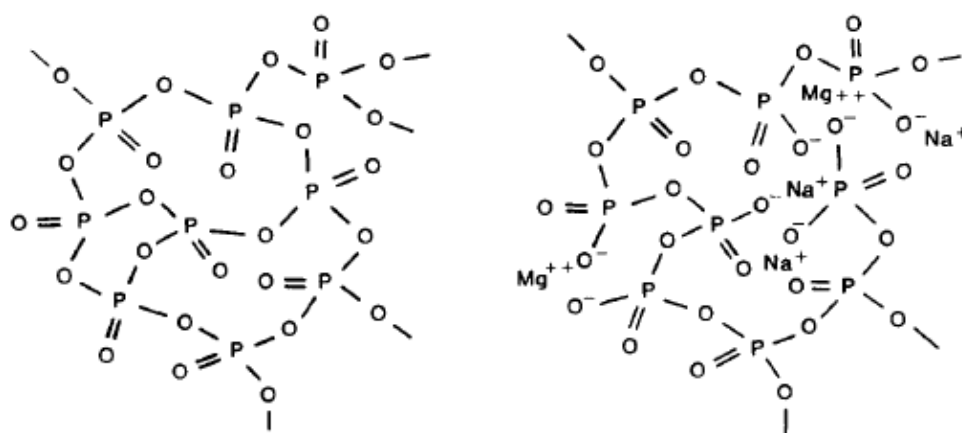
Εικόνα 6.1. Εξάρτηση της πυκνότητας και του μοριακού όγκου των υάλων $0.58SrO \cdot 0.14B_2O_3 \cdot (0.28-x)P_2O_5 \cdot xGa_2O_3$ από το περιεχόμενο x σε Ga_2O_3 .

6.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Οι φωσφορικές υάλους παρουσιάζουν γενικά χαμηλή χημική ανθεκτικότητα, γεγονός που περιορίζει τις πρακτικές εφαρμογές τους. Ο ρυθμός διάλυσης των φωσφορικών υάλους επηρεάζεται σημαντικά από τη σύστασή τους και κυμαίνεται περίπου από 10^{-4} έως 10^{-9} $g/(cm^2 \cdot min)$. Για να γίνει κατανοητό το ευρύ φάσμα της χημικής ανθεκτικότητας και να παρασκευαστούν υάλους με βέλτιστη ανθεκτικότητα και φυσικές ιδιότητες για δεδομένες εφαρμογές και περιβαλλοντικές συνθήκες, είναι απαραίτητη η κατανόηση της

αντίδρασης διαφόρων ειδών που περιέχουν υδρογόνο (συγκεκριμένα H_2O , OH^- , H^+ ή H_3O^+) στη διεπιφάνεια υάλου/διαλύματος (79).

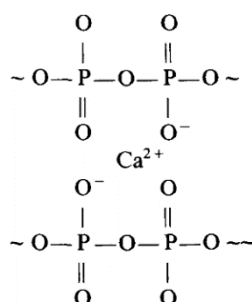
Η διαλυτότητα των φωσφορικών υάλων συσχετίζεται με τη δομή αυτών, τις ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων στις υάλους, με τη διεπιφάνεια υάλων/διαλυμάτων και με την κινητική της υδρόλυσης. Η βασική δομική μονάδα των φωσφορικών υάλων είναι η ομάδα PO_4^{3-} , η οποία μπορεί να συνδεθεί το πολύ με τρεις γειτονικές, όπως στο υαλώδες P_2O_5 . Ο αριθμός των διασυνδέσεων στο φωσφορικό δίκτυο ορίζεται ως το πλήθος των ομάδων PO_4 που συνδέονται με άλλα τρία μέσω γεφυρωμένων οξυγόνων. Η προσθήκη τροποποιητών στην ύαλο όπως Na_2O και CaO οδηγεί στη διάσπαση των δεσμών $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ και τον σχηματισμό αγεφύρωτων οξυγόνων.



Εικόνα 6.2. Δομή φωσφορικών υάλων. Α) Στο P_2O_5 κάθε φωσφορικό τετράεδρο συνδέεται με άλλα τρία. Β) Η προσθήκη τροποποιητών προκαλεί διάσπαση των δεσμών και ο αριθμός των αγεφύρωτων οξυγόνων στην ύαλο αυξάνεται.

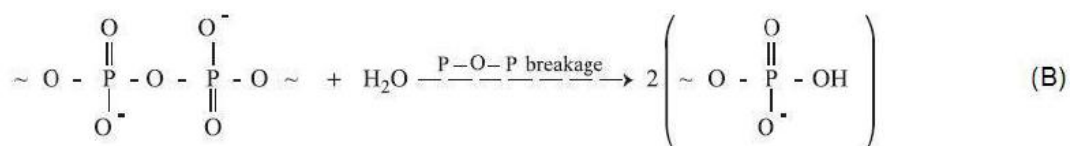
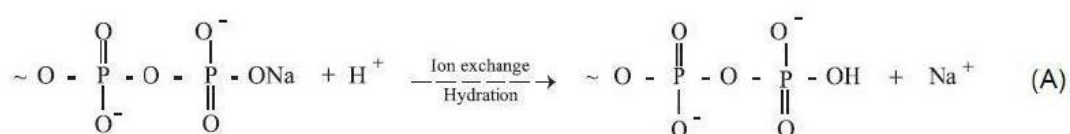
Σε δομές φωσφορικών υάλων που αποτελούνται από μακριές αλυσίδες και συνδέονται μεταξύ τους με ιοντικούς δεσμούς μέσω των κατιόντων του τροποποιητή, αναμένεται τα δισθενή κατιόντα να ενισχύουν τη χημική ανθεκτικότητα των υάλων. Για παράδειγμα, μία ύαλος που περιέχει ασβέστιο, τα ιόντα Ca^{2+} συνδυάζονται με τα φωσφορικά τετράεδρα που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα και σχηματίζουν πιο ισχυρούς δεσμούς σε σχέση με τα ιόντα Na^+ . Ο Van Wazer (80) πρότεινε ότι ο τρόπος που συνδέονται οι αλυσίδες μέσω των κατιόντων τροποποιητή (Εικόνα 6.3) θυμίζει μεταλλική

χημική ένωση. Ανάλογη συμπεριφορά με τα ιόντα Ca^{2+} αναμένεται να έχουν και τα ιόντα Sr^{2+} στο φωσφορικό δίκτυο.



Εικόνα 6.3. Σχηματική απεικόνιση της γεφύρωσης φωσφορικών αλυσίδων από τα κατιόντα ασβεστίου.

Ο μηχανισμός διάλυσης των φωσφορικών υάλων σε υδατικά διαλύματα αποτελείται από δύο στάδια. Στο πρώτο, λαμβάνει χώρα αντίδραση υδρόλυσης, κατά την οποία τα κατιόντα του τροποποιητή (π.χ. Na^+) αντικαθίστανται με κατιόντα υδρογόνου από τον διαλύτη και σχηματίζεται ένα υδρολυμένο στρώμα στη διεπιφάνεια υάλου/νερού. Το δεύτερο στάδιο είναι ο αποπολυμερισμός του δικτύου. Η προσβολή των κατιόντων υδρογόνου και των μορίων του νερού προκαλεί ρήξη των δεσμών $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ στο υδρολυμένο στρώμα, το φωσφορικό δίκτυο αποπολυμερίζεται και φωσφορικές αλυσίδες απελευθερώνονται στο διάλυμα. Τα δύο στάδια, περιγράφονται σχηματικά στην Εικόνα 6.4.

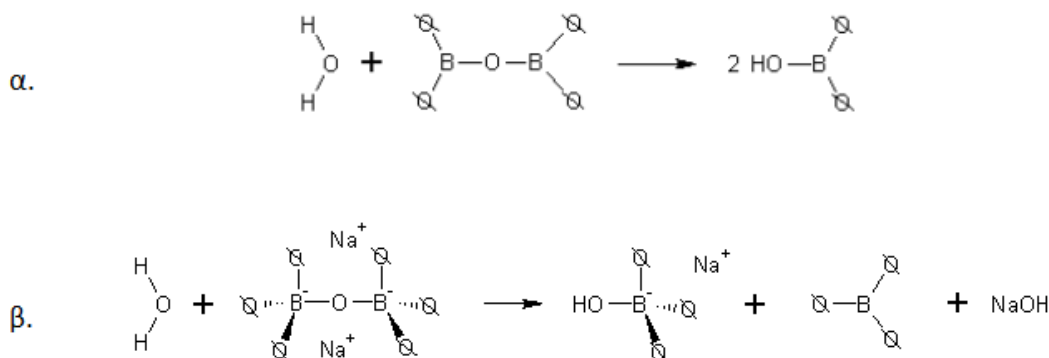


Εικόνα 6.4. Τα δύο στάδια του μηχανισμού διάλυσης φωσφορικών υάλων σε υδατικό διάλυμα. Α) Αντίδραση ανταλλαγής ιόντων Β) διάρρηξη δεσμών $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

Οι καθαρές βορικές ύαλοι, παρουσιάζουν χαμηλή χημική ανθεκτικότητα και μεγάλη ευαισθησία στο νερό. Ο συνδυασμός τους όμως με άλλα οξείδια, όπως Al_2O_3 και SiO_2 ,

οδηγεί σε βελτιωμένη χημική ανθεκτικότητα (31). Σε βορικές υάλους αλκαλίων, έχει παρατηρηθεί αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας με αύξηση του περιεχομένου σε αλκάλιο, η οποία γίνεται μέγιστη στο ποσοστό ~30% mol. Περαιτέρω αύξηση του περιεχομένου οδηγεί σε μείωση της χημικής ανθεκτικότητας. Η εξάρτηση αυτή έχει συνδεθεί με τον σχηματισμό των βορικών τετραεδρικών μονάδων $B\text{O}_4$, καθώς παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η συγκέντρωση των μονάδων αυτών από το περιεχόμενο σε αλκάλιο. Αξίζει δε να σημειωθεί, ότι η χημική ανθεκτικότητα των βορικών υάλων με περιεχόμενο σε αλκάλιο ~30% mol είναι 3-4 τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από εκείνη των κοινών πυριτικών υάλων.

Η χαμηλή χημική ανθεκτικότητα των βορικών υάλων οφείλεται στον υβριδισμό sp^2 του βορίου. Οι τριγωνικές βορικές μονάδες με sp^2 υβριδισμό έχουν ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο προσβάλλεται εύκολα από τα μόρια του νερού (Εικόνα 6.5α). Στις τετραεδρικές βορικές μονάδες με sp^3 υβριδισμό, δεν υπάρχει ζεύγος ελεύθερων ηλεκτρονίων και η προσβολή των δεσμών B – O από τα μόρια του νερού είναι πιο δύσκολη. Σε αυτή την περίπτωση, η αντίδραση υδρόλυσης περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 6.5β.



Εικόνα 6.5. Σχηματική αναπαράσταση της υδρόλυσης βορικών μονάδων (α) τριγωνικών και (β) τετραεδρικών.

Πειράματα χημικής ανθεκτικότητας βορικών υάλων έδειξαν πως η μεταβολή της μάζας τους εξαρτάται γραμμικά από τον χρόνο. Η γραμμική εξάρτηση υποδηλώνει πως η διάλυση των βορικών υάλων είναι αντίδραση πρώτης τάξης και δεν ελέγχεται από

φαινόμενα διάχυσης όπως συμβαίνει στις πυριτικές υάλους. Η απώλεια μάζας ανά μονάδα επιφάνειας (Q) εκφράζεται σαν συνάρτηση του ρυθμού διάλυσης (D_R) και του χρόνου (t):

$$Q = D_R \cdot t$$

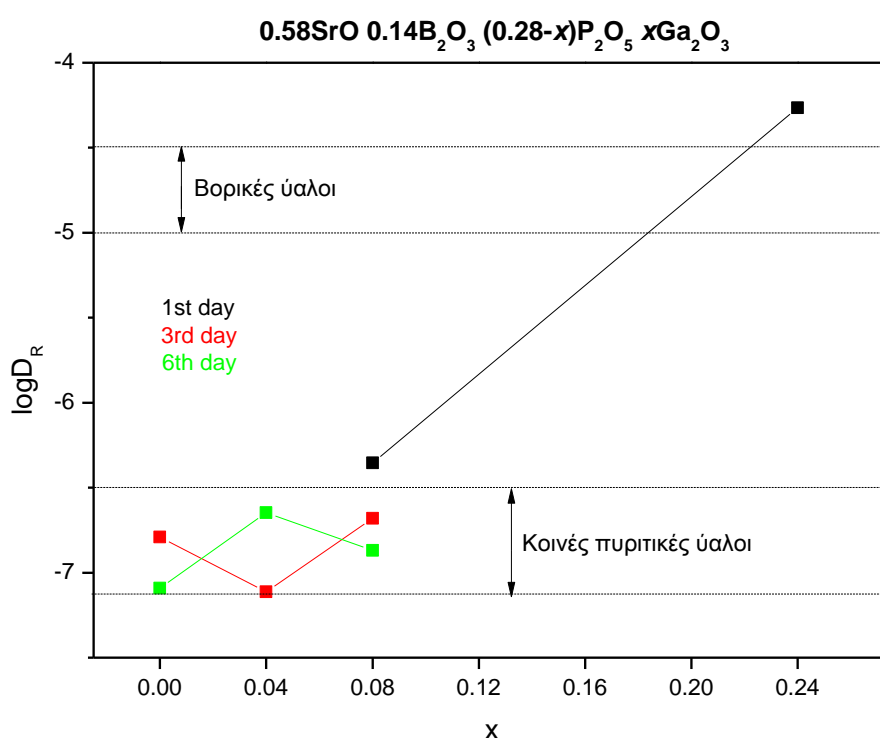
Ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται από την θερμοκρασία και τη σύσταση των υάλων. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι με αύξηση του pH των υδατικών διαλυμάτων ο ρυθμός διάλυσης των βορικών υάλων μειώνεται και, κατά συνέπεια, η χημική ανθεκτικότητα βελτιώνεται.

Τα δεδομένα των πειραμάτων χημικής ανθεκτικότητας των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$ παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.2. Οι υάλοι $x = 0$ και $x = 0.04$ δεν παρουσίασαν απώλεια μάζας στη μία ημέρα, ενώ η $x = 0.24$ διαλύθηκε στις 3 ημέρες, έχοντας μορφή σκόνης.

Πίνακας 6.2. Πειραματικά δεδομένα χημικής ανθεκτικότητας των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$ για 1, 3 και 6 ημέρες σε απεσταγμένο νερό, σε θερμοκρασία δωματίου.

$x = 0$							
Ημέρες	$m_{\text{αρχ}}$ (g)	$m_{\text{τελ}}$ (g)	S (cm ²)	Δm (g)	$S \cdot t$ (cm ² · min)	D_R (g/cm ² · min)	$\log D_R$
1	0.0227	0.0227	0.1714	0	246.86	0	-
3	0.0227	0.0226	0.1429	0.0001	617.14	$1.6204 \cdot 10^{-7}$	-6.79
6	0.0227	0.0226	0.1429	0.0001	1234.3	$8.1019 \cdot 10^{-8}$	-7.091
$x = 0.04$							
Ημέρες	$m_{\text{αρχ}}$ (g)	$m_{\text{τελ}}$ (g)	S (cm ²)	Δm (g)	$S \cdot t$ (cm ² · min)	D_R (g/cm ² · min)	$\log D_R$
1	0.0339	0.0339	0.3000	0	432	0	-
3	0.0339	0.0338	0.3000	0.0001	1296	$7.7160 \cdot 10^{-8}$	-7.113
6	0.0339	0.0334	0.2571	0.0005	2221.7	$2.2505 \cdot 10^{-7}$	-6.648
$x = 0.08$							
Ημέρες	$m_{\text{αρχ}}$ (g)	$m_{\text{τελ}}$ (g)	S (cm ²)	Δm (g)	$S \cdot t$ (cm ² · min)	D_R (g/cm ² · min)	$\log D_R$
1	0.0343	0.0340	0.4714	0.0003	678.86	$4.4192 \cdot 10^{-7}$	-6.355
3	0.0343	0.0339	0.4429	0.0004	1913.1	$2.0908 \cdot 10^{-7}$	-6.68
6	0.0343	0.0338	0.4286	0.0005	3702.9	$1.3503 \cdot 10^{-7}$	-6.87
$x = 0.24$							
Ημέρες	$m_{\text{αρχ}}$ (g)	$m_{\text{τελ}}$ (g)	S (cm ²)	Δm (g)	$S \cdot t$ (cm ² · min)	D_R (g/cm ² · min)	$\log D_R$
1	0.0244	0.0121	0.1571	0.0123	226.29	$5.4356 \cdot 10^{-5}$	-4.265
3	0.0244	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-

Για μια πιο αντιπροσωπευτική εικόνα της χημικής ανθεκτικότητας των υπό μελέτη υάλων σε σχέση με τις άμεσες χρήσεις τους, γίνεται σύγκριση με τη χημική ανθεκτικότητα εμπορικών πυριτικών υάλων που χρησιμοποιούνται ως υαλοπίνακες παραθύρων. Στην Εικόνα 6.6 φαίνεται η εξάρτηση του λογαρίθμου της ταχύτητας διάλυσης ($\log D_R$) των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ από το περιεχόμενο (x) του Ga_2O_3 . Επίσης, σημειώνονται οι περιοχές του $\log D_R$ για κοινές βορικές και πυριτικές υάλους.



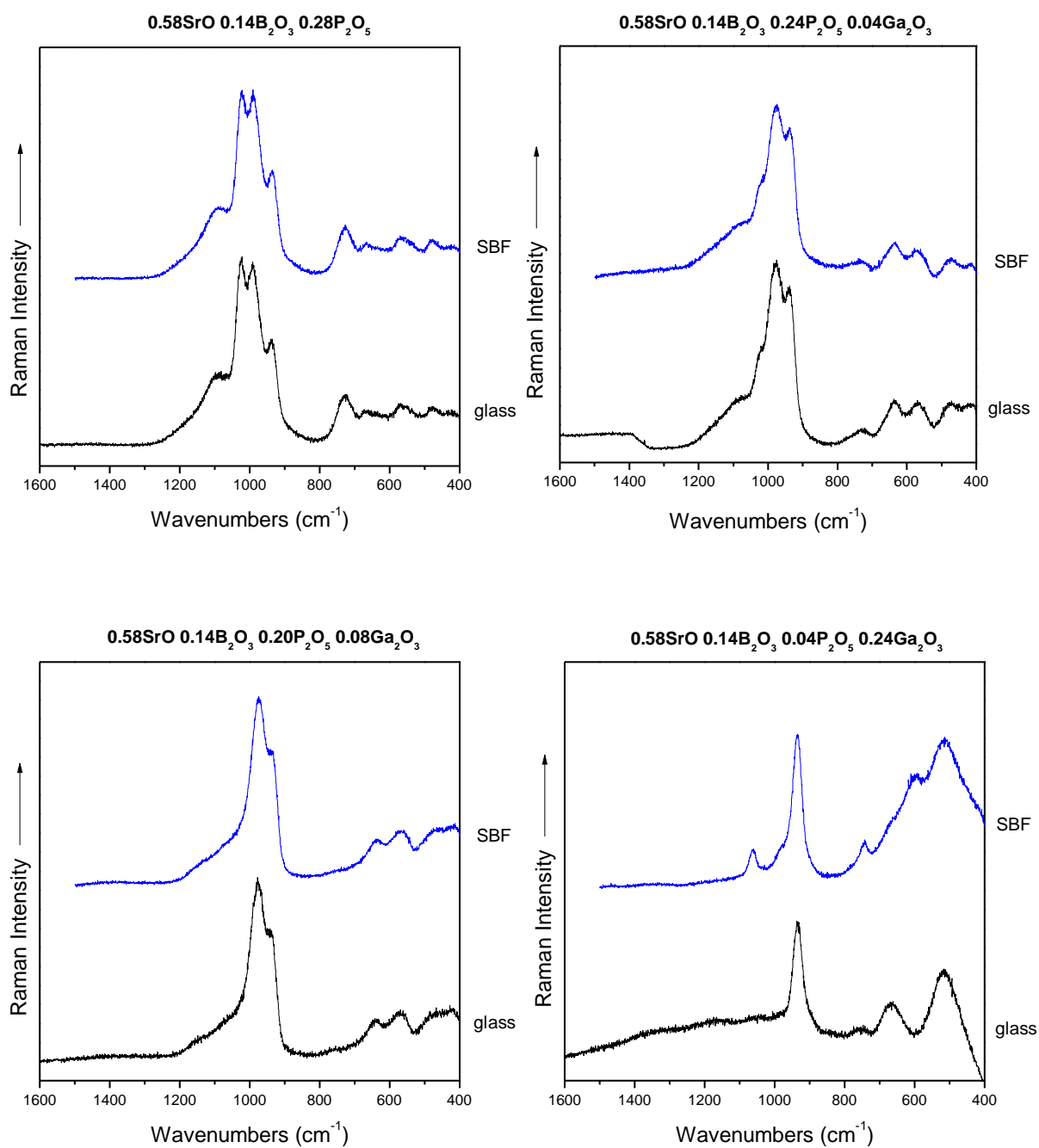
Εικόνα 6.6. Εξάρτηση του λογαρίθμου ταχύτητας διάλυσης ($\log D_R$) των υάλων $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ από το περιεχόμενο x του Ga_2O_3 . Τα δεδομένα αφορούν πειράματα σε θερμοκρασία δωματίου (RT).

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα της Εικόνα 6.6, η αντικατάσταση του P_2O_5 από το Ga_2O_3 δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την χημική ανθεκτικότητα για μικρές τιμές του x . Αντίθετα, για μεγάλες τιμές του x (0.24) η ανθεκτικότητα της υάλου μειώνεται ~100 φορές. Ως πιθανή εξήγηση, μπορεί να προταθεί το πολύ μικρό περιεχόμενο των φωσφορικών μονάδων Q^0 συγκριτικά με τις βορικές μονάδες, οι οποίες είναι περισσότερο επιδεκτικές υδρόλυσης.

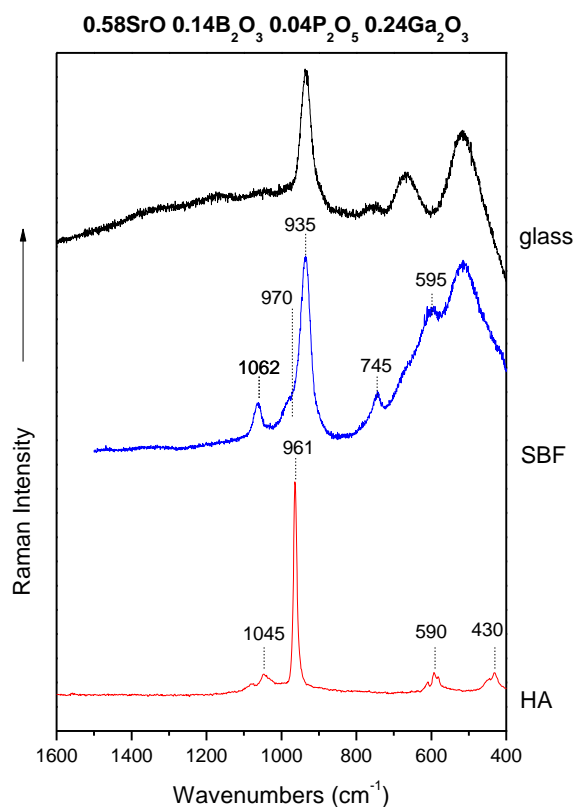
6.3 ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

Οι υάλτοι $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$ παρέμειναν σε SBF για 28 ημέρες, προκειμένου να μελετηθεί η βιοενεργότητά τους. Τα φάσματα Raman παρουσιάζονται για κάθε ύαλο, πριν (glass) και μετά (SBF) την εμβάπτιση στο SBF, στην Εικόνα 6.7. Τα φάσματα των υάλων πριν την εμβάπτιση στο SBF αναλύθηκαν στην Ενότητα 5.4.1. Όπως φαίνεται από τα φάσματα Raman, οι τρεις πρώτες υάλτοι ($x = 0, 0.04, 0.08$) δεν παρουσιάζουν καμία μεταβολή στη δομή τους, ενώ παρατηρούνται ορισμένες αλλαγές στο φάσμα της τελευταίας υάλτου ($x = 0.24$). Στην Εικόνα 6.8 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλτου $x = 0.24$ και παράλληλα το φάσμα του τεχνητού υδροξυαπατίτη προς σύγκριση.

Είναι αξιοσημείωτο, ότι στο SBF (στους 37°C) οι υάλτοι δεν διαλύθηκαν, σε αντίθεση με τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας (σε απεσταγμένο νερό και σε θερμοκρασία δωματίου). Αυτό σημαίνει ότι υπήρχε μια διαφορετικού είδους αλληλεπίδραση των υάλων με το SBF, που σταθεροποίησε την επιφάνειά τους.



Εικόνα 6.7. Φάσματα Raman των υάλων πριν και μετά την παραμονή τους στο SBF για 28 ημέρες.



Εικόνα 6.8. Φάσμα Raman της υάλου πριν και μετά την παραμονή της στο SBF για 28 ημέρες. Παρατίθεται επίσης και το φάσμα του τεχνητού HA.

Στο φάσμα Raman της υάλου για $x = 0.24$ εμφανίζονται τρεις νέες ταινίες: στους 1062 cm^{-1} , 745 cm^{-1} και 595 cm^{-1} . Η ταινία στους 595 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία υδρολυμένων ομάδων του Ga. Η ταινία στους 745 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις εκτάσεις των γεφυρών P–O–P πυροφωσφορικών μονάδων, οι οποίες είτε καταβυθίστηκαν από το SBF στην επιφάνεια της υάλου, είτε προήλθαν από την τροποποίηση των ορθοφωσφορικών μονάδων. Η ταινία στους 1062 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί είτε στις εκτάσεις των αγεφύρωτων οξυγόνων των πυροφωσφορικών μονάδων είτε οφείλεται σε προσρόφηση ή καταβύθιση στην επιφάνεια ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}) από το SBF. Τέλος, ο ώμος που σχηματίζεται στους $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, είναι πιθανό να αποτελεί ένδειξη για σχηματισμό υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια της υάλου για $x = 0.24$.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν βοριοφωσφορικές ύαλοι με συστάσεις $0.58\text{SrO} \cdot 0.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.28 - x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, για $x = 0, 0.04, 0.08, 0.24$, με σκοπό να διερευνηθεί ο ρόλος του Ga_2O_3 στη δομή και τις ιδιότητές τους. Η φασματοσκοπική ανάλυση των υάλων με Raman και IR έδειξε τη σταδιακή τροποποίηση του βοριοφωσφορικού δικτύου, με αντικατάσταση του P_2O_5 από Ga_2O_3 , προς σχηματισμό απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων PO_4^{3-} (Q^0) και γεφυρών $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ και $\text{B} - \text{O} - \text{Ga}$, αλλά και βορικών μονάδων με αγεφύρωτα οξυγόνα. Το γάλλιο, σε όλες τις συστάσεις, διαπιστώθηκε ότι σχηματίζει τετραεδρικές δομές GaO_4 , που συνδέονται με γέφυρες οξυγόνων με το βόριο και τον φώσφορο.

Η μελέτη μοριακής δυναμικής (MD) έδειξε γενικά να βρίσκεται σε συμφωνία με τα φασματοσκοπικά δεδομένα και ενίσχυσε την προτεινόμενη εικόνα τροποποίησης του υαλώδους βοριοφωσφορικού δικτύου. Οι αριθμοί σύνταξης για P, B, Ga και Sr με το O υπολογίστηκαν σε 4, ~ 3.5 , 4 και ~ 7 αντίστοιχα. Οι αποστάσεις των δεσμών των παραπάνω στοιχείων με το οξυγόνο υπολογίστηκαν με τιμές παραπλήσιες της βιβλιογραφίας.

Οι μετρήσεις πυκνότητας έδειξαν ότι η πυκνότητα των υάλων αυξάνει με αύξηση του περιεχομένου σε Ga_2O_3 , γεγονός που υποδηλώνει τον σχηματισμό μιας πιο συμπαγούς δομής και τον σχηματισμό δεσμών στις τρεις διαστάσεις. Αντίθετα, η χημική ανθεκτικότητα των υάλων φαίνεται να μειώνεται με την αντικατάσταση του P_2O_5 από Ga_2O_3 , γεγονός που δικαιολογείται από τη μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών μονάδων, οι οποίες είναι γενικά ανθεκτικότερες από αυτές του βορίου όταν φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα. Τέλος, οι ύαλοι δεν έδειξαν βιοενεργότητα στο SBF και η αύξηση του περιεχομένου του Ga_2O_3 δεν βοήθησε προς αυτή την κατεύθυνση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Rao, K J.** The world of inorganic glasses. *Structural Chemistry of Glasses*.
2. **Rao, K. J.** *Structural Chemistry of Glasses*. s.l. : Elsevier Science & Technology Books, 2002. ISBN: 0080439586.
3. **Καρακασιδης.** Υαλοι Οξειδιων. Σημειώσεις "Εργαστήριο Υλικών ΙΙ: Κεραμικά και Σύνθετα Υλικά". 2002.
4. **Zachariasen, W. H.** The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, Τόμ. 10, 54, σσ. 3841-3851.
5. **Krogh-Moe, J.** *Phys. Chem. Glasses*. 1965, Τόμ. 6, σ. 30.
6. **Brow, Richard K.** *Review: the structure of simple phosphate glasses*. 2000.
7. **Zachariasen, W. H.** *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, σ. 3841.
8. **Hägg, G.** *J. Chem. Phys.* 1935, 3, σ. 42.
9. **Fukumi, K. και Sakka, S.** *J. Non-Cryst. Solids*. 1987, 95&96, σ. 193.
10. **Miyaji, F., και συν.** *J. Non-Cryst. Solids*. 1994, 175, σ. 211.
11. **Hannon, A., Parker, J. και Vessal, B.** *J. Non-Cryst. Solids*. 1996, 196, σ. 187.
12. **Miyaji, F. και Sakka, S.** *J. Non-Cryst. Solids*. 1991, 134, σ. 77.
13. **Fukumi, K. και Sakka, S.** *Phys. Chem. Glasses*. 1988, 29, σ. 1.
14. **Janewicz, M. και Wasylak, J.** *Phys. Chem. Glasses*. 1994, 35, σ. 169.
15. **Ruller, J. A. και Jewell, J. M.** *J. Non-Cryst. Solids*. 1944, 175, σ. 91.
16. **Heo, J., Kim, Ch. G. και Kim, Y. S.** *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, 78, σ. 1285.
17. **Miyaji, F., και συν.** *J. Non-Cryst. Solids*. 1992, 139, σ. 268.
18. **Πieva, D., και συν.** Infrared and Raman spectra of Ga₂O₃-P₂O₅ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001, 283, σσ. 195-202.
19. **Mazurin, O. V., Strelcina, M. V. και Shvaiko-Shvaikovskaja, T. P.** Properties of Glasses and Glassforming Melts. 5, 1987.
20. **Urusovskaja, L. H., και συν.** *Fiz. Khim. Stekla*. 1983, 9, σ. 46.
21. **Hee, P., και συν.** Properties and structural investigation of gallophosphate glasses by ⁷¹Ga and ³¹P nuclear magnetic resonance and vibrational spectroscopies. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014.
22. **Αναστασοπούλου, Ιωάννα , και συν.** *Βιοϋλικά - Εφαρμογές*. s.l. : ΣΕΑΒ, 2015. ISBN: 978-960-603-061-1.
23. **Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberley.** *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 1990.

24. **Ewen Smith, Geoffrey Dent.** *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach.*
25. **Wartewig, Siegfried.** *IR and Raman Spectroscopy.* 2003.
26. **Allen, Michael P.** Introduction to Molecular Dynamics Simulation. *Soules, Thomas F; Molecular dynamic calculations of glass structure and diffusion in glass.* 2004, 23, σσ. 1-28.
27. **Soules, Thomas F.** Molecular dynamics of glass structure and diffusion in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1982, 49, σσ. 29-52.
28. **Hewitt, Paul G.** *Οι έννοιες της φυσικής.* σ.λ. : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2005. ISBN: 960-524-192-7.
29. **Φτίκος, Χρήστος Π.** *Παραδοσιακά κεραμικά.* 2015. ISBN: 978-960-603-001-7.
30. **N-J Kim, S-H Im, D-H Kim, D-K Yoon, B-K Ryu.** Structure and Properties of Borophosphate Glasses. *Electronic Materials Letters.* 2010.
31. **Bengisu, Murat.** Borate glasses for scientific and industrial applications: a review. *J Mater Sci.* 2015.
32. **H. Takebe, T. Harada, and M. Kuwabara.** *J. Non-Cryst. Solids* 352, 709 . 2006.
33. **Videau, J. F. Ducel and J. J.** *Mater. Lett.* 13, 271. 1992.
34. **Jones, J. R., Sepulveda, P. και Hench, L. L.** *J. Biomed. Mater. Res.* 2001, 58, σσ. 720-726.
35. **Yiannopoulos, Y. D., Chryssikos, G. D. και Kamit, E. I.** Structure and properties of alkaline earth borate glasses. *Phys. Chem. Glasses.* 2001, 42 (3), σσ. 164–72.
36. **Kamitsos, E. I., Patsis, A P. και Chryssikos, G. D.** *J. Non-Cryst. Solids.* 1993, 152, σ. 246.
37. **Kamitsos, E. I., και συν.** *J. Non-Cryst. Solids.* 1990, 126, σ. 52.
38. **Kamitsos, E. I. και Chryssikos, G. D.** *J. Molec. Struct.* 1991, 247.
39. **Chryssikos, G. D., και συν.** *J. Non-Cryst. Solids.* 1990, 126, σ. 42.
40. **Varsamis, C. P., Kamitsos, E. I. και Chryssikos, G. D.** *Phys. Rev. B.* 1999, 60, σ. 3885.
41. **Kamitsos, E. I., Karakassides, M. A. και Chryssikos, G. D.** *J. Phys. Chem.,.* 1987, 91, σ. 1073.
42. —. *Phys. Chem. Glasses.* 1989, 30 (6), σσ. 229–34.
43. *Proc. Second Int. Conf. Borate Glasses, Crystals and Melts.* **Yiannopoulos, Y. D., και συν.** [επιμ.] A. C. Wright, S. A. Feller και A. C. Hannon. UK : Society of Glass Technology, Sheffield., 1997. σσ. 514-21.

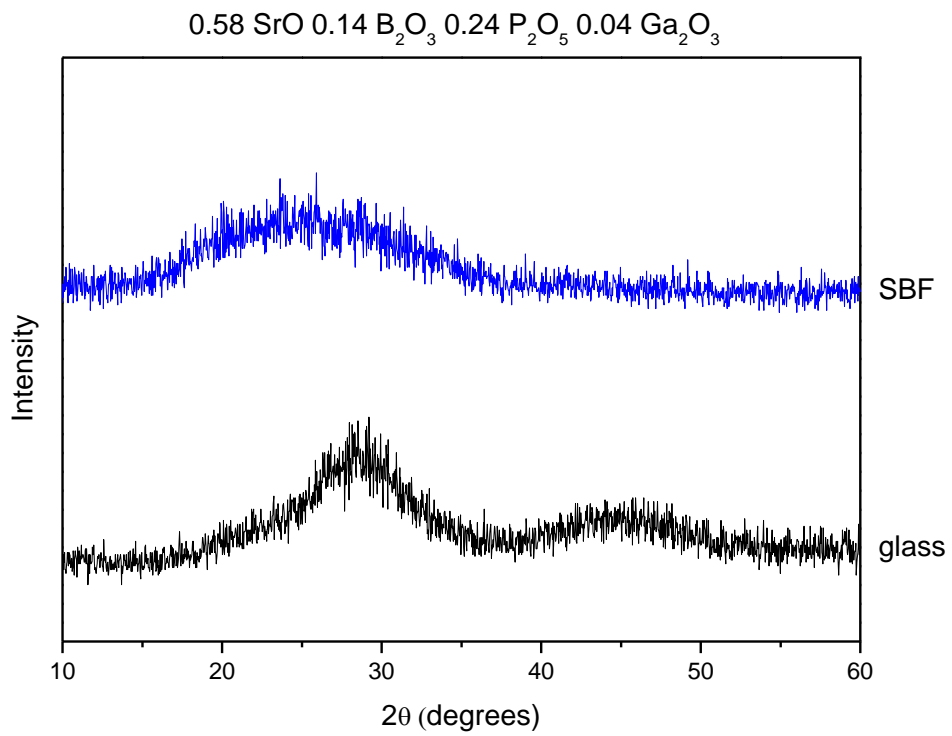
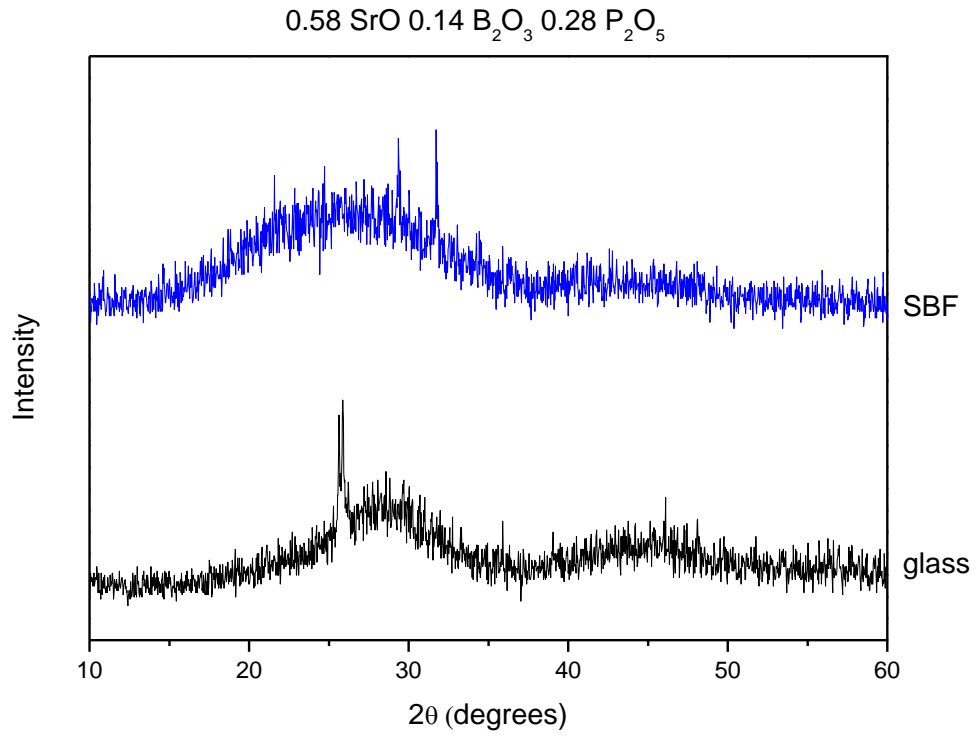
44. **Kapoutsis, J. A., και συν.** *Phys. Chem. Glasses.* 2000, 41 (5), σσ. 321-4.
45. **Miyaji, Fumiaki και Sakka, Sumio.** Structure of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1991, 134, σσ. 77-85.
46. **Fukumi, K. και Sakka, S.** *Phys. Chem. Glasses.* 1988, 29, σ. 1.
47. **Bues, W. και Gehrke, H. W.** *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1956, 288, σ. 367.
48. **Nelson, B. N. και Exarhos, G. J.** *J. Chem. Phys.* 1979, 71, σ. 2739.
49. **Janewicz, M. και Wasylak, J.** *Phys. Chem. Glasses.* 1994, 35, σ. 169.
50. **Merzbacher, C. I.** *Phys. Chem. Glasses.* 1992, 33, σ. 233.
51. **Higazy, A. A. και Bridge, B.** Infrared spectra of the vitreous system Co₃O₄-P₂O₅ and their interpretation. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE.* 1985, 20, σσ. 2345-2358.
52. **Hudgen, J. J. και Martin, S. W.** *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, 76, σ. 1691.
53. **Ouchetto, M., Elouadi, B. και Parke, S. .** *Physics and Chemistry of Glasses.* 1991, 32, σ. 22.
54. **Aomari, K., Saidi, M. και Drissi, I.** *Phys. Chem Glasses.* 1997, 38, σ. 15.
55. **Kamitsos, E. I., και συν.** Infrared study of AgI-containing superionic glasses. *Phys. Chem. Glasses.* 1995, 36, σ. 141.
56. **Mouhsine, N., και συν.** *Physical and Chemical News.* 2004, 19, σ. 130.
57. **Ahmed, J., και συν.** *Biomaterials.* 2004, 25, σ. 491.
58. **Doweidar, H., και συν.** *Vibr. Spectrosc.* 2005, 37, σ. 91.
59. **Ramzi, Z., και συν.** Investigation of structural and physical properties of xSrO-(100-x)P₂O₅ glasses. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2016, 627, σσ. 97-105.
60. **Rulmont, A., Cahay, R. και Tarte, P.4.** *Eur. J. Solid State Inorg Chem.* 1991, 28, σ. 207.
61. **Sinouh, H., Bih, L. και Azrour, M.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2012, 73, σσ. 961–968.
62. **Garrigou-Lagrange, C., Oucheto, M. και Elouadi, B.** *Can. J. Chem.* 1985, 63, σ. 1436.
63. **Ardelean, I., και συν.** *Mater. Leters.* 2007, 61, σ. 3301.
64. **Hudgens, J. J., και συν.** *J. Non-Cryst. Solids.* 1998, 223, σ. 21.
65. **Brow, R. K., και συν.** *J. Non-Cryst. Solids.* 1995, 191, σσ. 45–55.
66. **Zhang, L. Y. και Brow, R. K.** *J. Am. Ceram. Soc.* 2011, 94, σ. 3123.
67. **Scagliotti, M., Villa, M. και Chiodelli, G.** *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1987, Τόμ. 93, σ. 350.

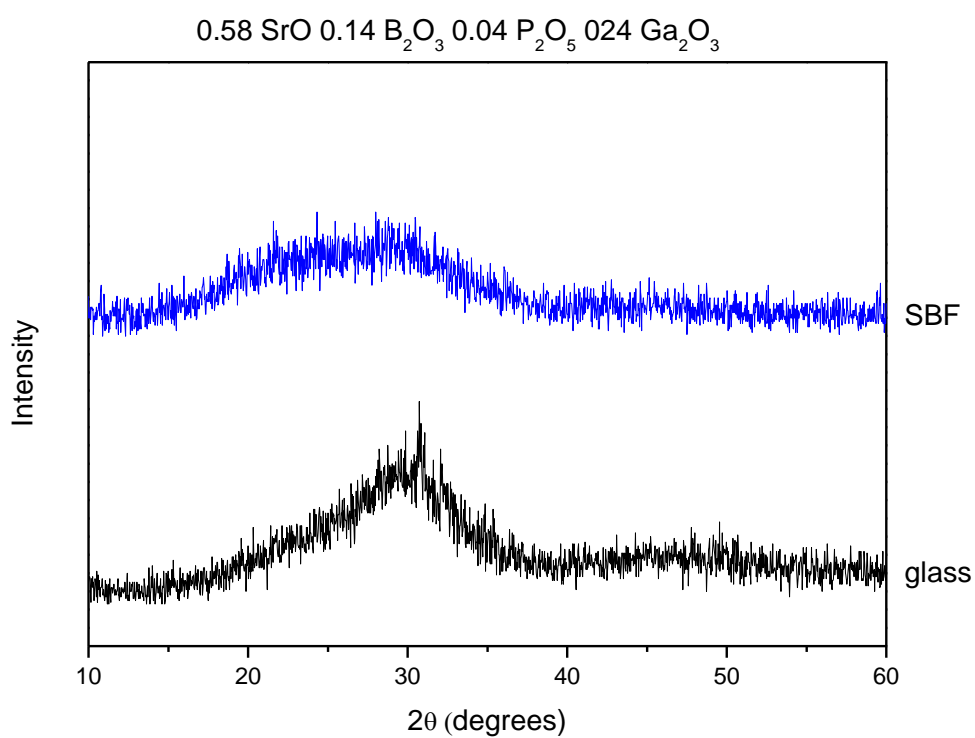
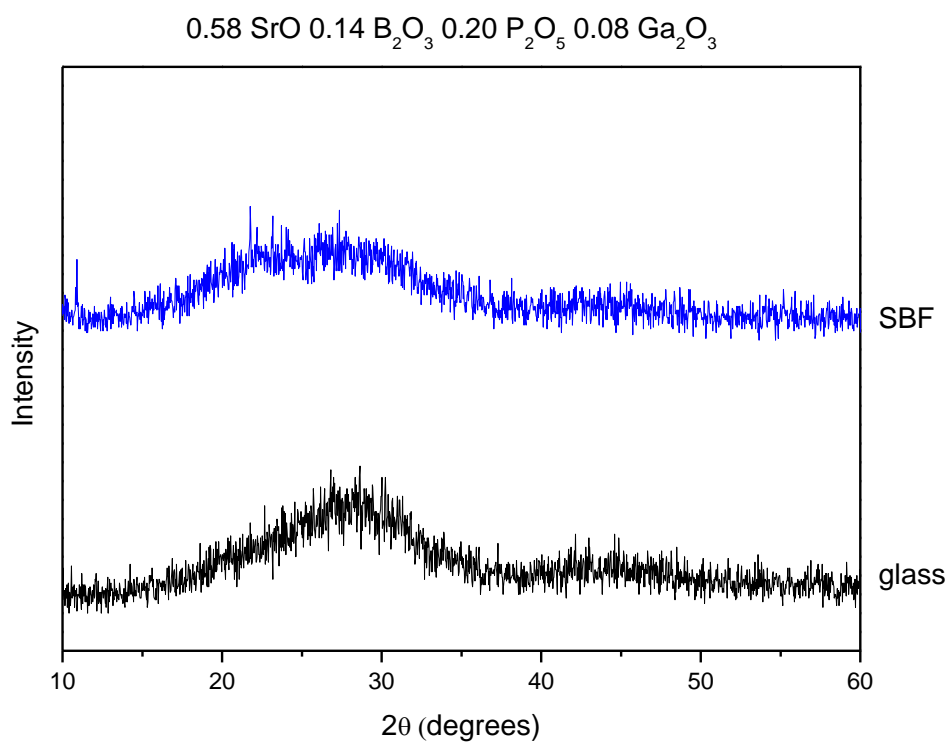
68. **Raguenet, B., και συν.** *Solid State Ionics*. 2012, 208, σ. 25.
69. **Lee, S., Kim, J. και Shin, D.** *Solid State Ionics*. 2007, Τόμ. 178, σ. 375.
70. **Anastasopoulou, M., και συν.** Structural and Theoretical Study of Strontium Borophosphate Glasses Using Raman Spectroscopy and ab Initio Molecular Orbital Method. *J. Phys. Chem. B*. 2017, Τόμ. 121, 17, σσ. 4610-4619.
71. **Fukumi, K. και Sakka, S.** Raman spectroscopic study of the structural role of alkaline earth ions in alkaline earth gallate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987, Τόμ. 94, σσ. 251-260.
72. **Αναστασοπούλου, Μαρία.** Σχεδιασμός, σύνθεση και μελέτη νέων συστημάτων φωσφορικών, βορικών υάλων και υαλοκεραμικών υψηλής χημικής σταθερότητας. Ιωάννινα : s.n., 2015.
73. **Rao, K. J., Sobha, K. C. και Kumar, S.** Infrared and Raman spectroscopic studies of glasses with NASICON-type chemistry. *Journal of Chemical Sciences*. 2001, 113, σσ. 497-514.
74. **Boiko, G. G., Andreev, N. S. και Parkachev, A. V.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998, 238, σ. 175.
75. **Cormier, G., Capobianco, J. A. και Monteil, A.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994, 168, σ. 115.
76. **Tischendorf, B. C., Alam, T. M. και Cygan, R. T.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, 316, σ. 261.
77. **Coulson, C. A. και Dingle, T. W.** The B-O Bond Lengths in Boron-Oxygen Compounds. *Acta Cryst.* 1968, Τόμ. B, 24, σ. 153.
78. **Geller, S.** Crystal Structure of β -Ga₂O₃. *Journal of Chemical Physics*. 1960, Τόμ. 33, 3, σ. 676.
79. **Bunker, B. C., Arnold, G. W. και Wilder, J. A.** Phosphate glass dissolution in aqueous solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1984, 64, σσ. 291-316.
80. **Van Wazer, J. R. και Campanella, D. A.** *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, σ. 655.
81. **Rao, K. J.** The Glassy State. *Structural Chemistry of Glasses*.
82. **Corbridge, D. E. C. και Lowe, E. J.** The infra-red spectra of some inorganic phosphorus compounds. *Journal of the Chemical Society*. 1954, σ. 493.
83. **Koudelka, L. και Mosner, P.** Borophosphate glasses of the ZnO–B₂O₃–P₂O₅ system. *Materials Letters*. 2000, 42, σσ. 194-199.

84. *Structure, biological and physical properties of strontium bioactive glasses.*
O'Donnell, M. D., Gentleman, E. και Candarlioglu, P. 56th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society.
85. **Fredholm, Y. C., και συν.** Strontium containing bioactive glasses: Glass structure and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010, 356, σσ. 2546–2551.
86. **Pan, H. B., και συν.** Strontium borate glass: potential biomaterial for bone regeneration. *J. R. Soc. Interface*. 2010, 7, σσ. 1025-1031.
87. **Massera, J. , και συν.** Effect of the glass composition on the chemical durability of zinc-phosphate-based glasses in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Solids*. 2013, 74, σσ. 121-127.
88. **Franchini, M., και συν.** Gallium-containing phospho-silicate glasses: Synthesis and in vitro bioactivity. *Materials Science and Engineering*. 2012, Τόμ. C, 32, σσ. 1401–1406.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αποτελέσματα μετρήσεων XRD υάλων πριν και μετά την εμβάπτιση στο SBF





Αποτελέσματα Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής της υάλου $x = 0.08$.

