

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ, ΒΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

IQANNINA, 2015



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ, ΒΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

IQANNINA, 2015

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».

Ημερομηνία αίτησης της κ. Αναστασοπούλου Μαρίας: 07/11/2008

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 06/03/2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: κ. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής ΤΜΕΥ της Σ.Θ.Ε του Π.Ι.

Μέλη: κ. Θωμάς Μπάκας, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σ.Θ.Ε του Π.Ι.

κ. Γεώργιος Χρυσικός, Ερευνητής Ά, Δρ του ΙΘΦΧ του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 06/03/2009

Τίτλος:Σχεδιασμός, σύνθεση και μελέτη νέων συστημάτων φωσφορικών, βορικών υάλων και υαλοκεραμικών υψηλής χημικής σταθερότητας.

Καρακασίδης Μιχαήλ	Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης
	Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
	<u>Επιβλέπων, μέλος τριμελούς συμβουλευτικής</u>
	<u>επιτροπής</u>
Μπάκας Θωμάς	Καθηγητής Τμήματος Φυσικής,
	Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,
	<u>Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής</u>
Χρυσικός Γεώργιος	Ερευνητής Α Ινστιτούτου Θεωρητικής &
	Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ιδρυμα Ερευνών,
	<u>Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής</u>
Γουρνής Δημήτριος	Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης
	Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Αγαθόπουλος Συμεών	Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος
	Μηχανικών Επιστήμης Υλικών,
	Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Παπαγιάννης Δημήτριος	Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών
	Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Κούτσελας Ιωάννης	Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης
	των Υλικών, Πανεπιστημίου Πάτρας

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ :

<u>Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό</u> «ΑΡΙΣΤΑ» στις 21-10-2015.

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Καρακασίδης Μιχαήλ Καθηγητής Η Γραμματέας του Τμήματος Ξανθή Τουτουνζόγλου Το έργο χρηματοδοτήθηκε:

- από το Υπουργείο Εθνικής Παιδείας & Θρησκευμάτων -Ειδική Υπηρεσία Διαχείρισης Ευρωπαϊκής Ένωσης
- Συγχρηματοδότηση από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΣΠΑ 2007-2013)

Στο πλαίσιο της πράξης ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ ΙΙ: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΥ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ



<u>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</u>

Λίγο πριν το ξεκίνημα του 2010, μέσα σε δύσκολες εργασιακές συνθήκες που τότε βίωνα, η συμβουλή ενός κοντινού συγγενή με αξιόλογη επαγγελματική και ερευνητική πορεία που δεν βρίσκεται πλέον στη ζωή, του Θανάση Σιμόπουλου, με έφεραν στην πόρτα του γραφείου του καθηγητή κ.Μιχάλη Καρακασίδη. Η εγκάρδια υποδοχή του και η δίχως επιφυλάξεις εμπιστοσύνη που έδειξε σε έναν άνθρωπο που έβλεπε για πρώτη φορά, είναι ο λόγος που μπορώ σήμερα και γράφω αυτό το κείμενο.

Από την πρώτη στιγμή κατάλαβα πώς ήρθα σε επαφή με έναν άνθρωπο πραγματικά αξιόλογο επιστημονικά, αλλά ταυτόχρονα απλό και προσιτό, που σε κάνει να αισθάνεσαι άνετα σε ένα χώρο που δεν γνωρίζεις τίποτα και κανέναν, που μπορεί να σε κάνει να θέλεις να ανοίξεις ένα νέο ερευνητικό μονοπάτι σε μέρη που δεν έχεις περπατήσει ποτέ ξανά. Στη διάρκεια των χρόνων που πέρασαν, διαπίστωσα πως έχει στα μάτια μου, μια μαγική ικανότητα να κατανοεί τις ατέλειες και τα λάθη μου, να διώχνει τα άγχη που με διαπερνούσαν όταν κάτι δεν πήγαινε καλά και να μου δίνει διεξόδους στα άπειρα εκείνα σημεία που κολλούσε το μυαλό. Παρά το γεγονός ότι ασχολείται με τόσα διαφορετικά πράγματα συγχρόνως, έβρισκε πάντα χρόνο να με συμβουλεύει, πάντα σε χαμηλούς τόνους, που με έκανε να αναρωτιέμαι πώς γίνεται ένα αυτήν την δουλειά τη χρωστάω ολοκληρωτικά στον άνθρωπο αυτό, που με στήριξε, με εμπιστεύτηκε, με βοήθησε, με πίστεψε, με εμψύχωσε και που έμπρακτα απέδειξε πως στο χώρο του Πανεπιστημίου, η πατρική φιγούρα και ο πανεπιστημιακός δάσκαλος μπορούν να συνυπάρξουν. Ένα μεγάλο ευχαριστώ κ. Καρακασίδη μέσα από την ψυχή μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον κ. Γεώργιο Χρυσικό, Ερευνητή Α του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και στον κ. Θωμά Μπάκα, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για το ενδιαφέρον που έδειξαν για την εξέλιξη και την πρόοδο της δουλειάς μου κατά τη διάρκεια όλων αυτών των χρόνων και οι οποίοι με τις γνώσεις και την πολύχρονη εμπειρία τους τιμούν την διδακτορική μου διατριβή.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω στον κ. Ιωάννη Κούτσελα, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πάτρας, τόσο για τον αμέτρητο χρόνο που αφιέρωσε στους υπολογισμούς των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής της παρούσας εργασίας, όσο και για την πάντα ευγενική και πρόσχαρη διάθεση που είχε στις συζητήσεις μας. Επίσης, οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ σε έναν σπουδαίο και αξιόλογο καθηγητή, τον κ. Δημήτριο Παπαγιάννη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τις θεωρητικές προσομοιώσεις με χημικούς υπολογισμούς που αποτελούν σημαντικό κομμάτι της παρούσας εργασίας. Οι γνώσεις που αποκόμισα κατά τη συνεργασία μαζί του στην Κβαντική Χημεία είναι ιδιαίτερα πολύτιμες και τον ευγνωμονώ ιδιαίτερα για αυτό.

Με μεγάλη μου χαρά θα ήθελα να ευχαριστήσω δύο ακόμη καθηγητές του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, τον κ. Δημήτριο Γουρνή και τον κ. Συμεών Αγαθόπουλο, που με δέχτηκαν θερμά από την αρχή, με στήριξαν, με συμβούλευσαν και με έκαναν να αισθανθώ εξαρχής αναπόσπαστο μέλος του εργαστηρίου. Το ομαδικό πνεύμα, το φιλότιμο και η αμεσότητά τους είναι από τα ελάχιστα μεταξύ άλλων πολλών πράγματα που μου έρχονται στο μυαλό για να μπορέσω να τους περιγράψω. Σας ευχαριστώ για την θετική σας αύρα και τις στιγμές που έχουμε μοιραστεί στο εργαστήριο που δίχως άλλο θα αποτελούν τις καλύτερες αναμνήσεις για μένα.

Στο σημείο αυτό οφείλω ένα ακόμη μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Δημήτριο Αναγνωστόπουλο, Ερευνητή του "TMEY Π.Ι" για τις μετρήσεις XRF και για το προσωπικό χρόνο που αφιέρωσε στις συζητήσεις μας, όπως το ίδιο θερμά ευχαριστώ και τον κ. Αλέξη Δούβαλη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις μετρήσεις Mössbauer. Επιπρόσθετα, πρέπει να ευχαριστήσω το οριζόντιο δίκτυο διατμηματικών εργαστηρίων του Π.Ι., για την προσφορά του οργάνου περίθλασης ακτίνων-Χ και την Δρ. κ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου για τις αντίστοιχες μετρήσεις.

Όσον αφορά στο επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου, δεν θα μπορούσα να ξεκινήσω τις ευχαριστίες διαφορετικά παρά μόνο αν ανέφερα πρώτη την κ. Σουζάνα Παππά, τον πρώτο άνθρωπο που αντίκριζα κάθε πρωί όλα αυτά τα χρόνια και, πραγματικά, μου "έφτιαχνε την μέρα". Η παρουσία της, το χαμόγελό της, η προθυμία και η βοήθειά της αποτέλεσαν αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινής μας επαφής και πλέον συγκαταλέγεται στους ανθρώπους που εκτιμώ και εμπιστεύομαι πολύ.

Ευχαριστώ θερμά το Δρ. κ. Κώστα Βασιλόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά του στην προετοιμασία δειγμάτων και στις μετρήσεις φασματοσκοπίας far-IR, όπως επίσης και για κάθε είδους τεχνική υποστήριξη που μου παρείχε. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη Δρ. κ. Μαρία Μπαϊκούση και στο $\Delta \rho$. κ. Κώστα $\Delta \eta$ μο που με βοήθησαν από την αρχή να εγκλιματιστώ και με υποστήριξαν επιστημονικά, τεχνικά αλλά και ψυχολογικά όποτε το είχα ανάγκη. Ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου το Βασίλη Κώστα για την αυθόρμητη διάθεσή του να με βοηθήσει όλες τις φορές που χρειάστηκα την εργαστηριακή και τεχνική του υποστήριξη αλλά και για τις χαλαρωτικές, ξέρει εκείνος, συζητήσεις όταν τα νεύρα ήταν τεντωμένα...αναμφισβήτητα ένας νέος καρδιακός φίλος. Στη Φούλη, τη Γεωργία, τον Αντώνη, τη Χριστίνα, το Λευτέρη, την Μυρσίνη και στο νέο αίμα Κυριακή-Μαρίνα, Λένα, ένα μεγάλο ευχαριστώ για το υπέροχο κλίμα, τις συζητήσεις και τα γέλια που μοιραστήκαμε όλα αυτά τα χρόνια. Γιούλη μου για σένα, τι να πω? Μεταξύ μας λέμε λίγα αλλά καταλαβαίνουμε πολλά....,αγαπημένη φίλη. Και, φυσικά, ένα πολύ θερμό ευχαριστώ στο παλιό αίμα του εργαστηρίου, τη Δρ. κ. Νάνσυ Σαράντη, που πέρα από τη τεχνογνωσία που μου μετέφερε στο χαρακτηρισμό των υάλων, μοιραστήκαμε σκέψεις, ιδέες και με έκανε να συνειδητοποιήσω ότι οι πολύτιμοι φίλοι μπορεί να μην βρίσκονται στην καθημερινότητά μας αλλά υπάρχουν πάντα στο μυαλό μας.

Σε προσωπικό επίπεδο θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την αμέριστη συμπαράσταση, κατανόηση, υλική και ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφεραν καθόλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μου. Αποτέλεσαν σημαντικό αρωγό στην επιμονή μου για τη συνέχεια στις σπουδές μου και τους ευγνωμονώ για την αλληλεγγύη και την εμπιστοσύνη που μου προσφέρανε όλα αυτά τα χρόνια σε κάθε επαγγελματική και προσωπική μου απόφαση.

Τελευταίους αλλά πρώτους στην καρδιά μου, θέλω να ευχαριστήσω πρώτα το σύζυγό μου Γιώργο, που αποτελεί για μένα ανεξάντλητη πηγή να βρίσκω δύναμη και να προχωρώ σε ότι κάνω στη ζωή μου. Η στήριξή του, η δύναμή του, η υπομονή του, οι συμβουλές του αλλά κυρίως η καθημερινή θετική του ενέργεια, είναι σταθερός πυλώνας της έμπνευσης και του σθένους για την προσήλωση στους στόχους μου, που τους περισσότερους από τους οποίους στη ζωή μου τους έχω υλοποιήσει δίπλα του. Τον ευχαριστώ για τα πολύτιμα χρόνια που έχουμε μοιραστεί και για την υπέροχη οικογένεια που μου έχει χαρίσει. Και φυσικά ευχαριστώ το γιό μου Μάριο, που ήρθε στον κόσμο κατά την εκπόνηση της διατριβής μου, ομόρφυνε και ολοκλήρωσε τη ζωή μου και παράλληλα ενδυνάμωσε την προσπάθεια μου να ολοκληρώσω την παρούσα διατριβή.

Μαρία Αναστασοπούλου

Ιωάννινα, 2015

στο μικρό μου ήρωα, το γιο μου Μάριο

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° : ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	
1.1 Εισαγωγή	2
1.2 Σκοπός της Διατριβής	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2° : ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΕΝΝΟΙΩΝ	
2.1 Ύαλοι - Γενικά	7
2.1.1 Δομή και σύσταση υάλων	7
2.1.2 Σχηματισμός της υάλου	13
2.2 Δομή φωσφορικών και βορικών υάλων	17
2.2.1 Φωσφορικές ύαλοι	17
2.2.2 Βορικές ύαλοι	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° : ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ & ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	
ΔΟΜΗΣ ΥΑΛΩΝ	•
3.1 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης – Φασματοσκοπία	24
3.1.1 Φασματοσκοπία Raman	25
3.1.1.1 Η διάταξη του φασματομέτρου Raman	27
3.1.2 Φασματοσκοπία μέσου και άπω υπερύθρου	28
3.1.2.1 Παρασκευή δειγμάτων – Διατάξεις φασματομέτρων	30
3.1.3 Φασματοσκοπία Φθορισμου Ακτίνων-Χ (XRF)	32
3.1.3.1 Εισαγωγη	32
3.1.3.2 Μασκες περιορισμου της επιφανειας του δειγματος	33
3.1.3.3 Ψασματομετρο φθορισμου ακτινων– X (XRF)	34 25
3.1.4 Ψασματοσκοπία Mössbauer	35
3.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)	38
3.2.1 Διαταξη Περιθλασης Ακτινών–Χ (XRD)	38
3.3 Θερμικες αναλυσεις (DTA/TG)	39
3.3.1 Θερμικός αναλύτης DIA	41
3.4 Πυκνοτητα	42
3.4.1 Μετρησεις πυκνοτητας	42
$3.5 \text{ XH}\mu\text{i}\kappa\eta \alpha \nu\theta\epsilon\kappa\tau i\kappa \sigma\tau\eta\tau\alpha$	43
3.5.1 Μετρησεις χημικής ανθεκτικοτήτας	43
3.6 Υπολογιστική Κραντική λημεια	44
3.6.1 Eltraywyn	44
3.6.2 ME00001 and $\pi \rho \omega \tau \epsilon \zeta \alpha \rho \chi \epsilon \zeta$ (ab-initio methods)	46
$3.6.3 $ 2000 $\lambda \alpha$ pash	50
3. / Μοντελοποιηση Μοριακης Δυναμικης	53
3.7.1 Εισαγωγη στη Μοριακη Δυναμικη	53
3.1.2 Εισαγωγη στη μοριακη μοντελοποιηση	54
3./.3 Προσομοιωση υαλων και συνοριακές συνθήκες	55

<u>σελίδα</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	
4.1 Παρασκευή δυαδικών και τριαδικών υάλων	60
4.1.1Τα συστήματα SrO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , SrO-P ₂ O ₅ και SrO-B ₂ O ₃	62
4.1.2 Το σύστημα BaO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	65
4.1.3 Τα συστήματα SnO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ και SnO- P ₂ O ₅	67
4.2 Ανάπτυξη Υαλοκεραμικών	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5º – ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	
ΒΟΡΙΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ	
5.1 Εισαγωγή	74
5.1.1 Δομή φωσφορικών υάλων – Η ύαλος P ₂ O ₅	74
5.1.2 Δομή βορικών υάλων – Η ύαλος B2O3	77
5.2 Μελέτη δομής τριαδικού συστήματος SrO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	80
5.2.1 Ανάλυση Φασμάτων Raman των υάλων	
xSrO(1-x)[0.68B ₂ O ₃ 0.32P ₂ O ₅], (0.40≤x≤0.68) και σύγκριση	
πυρο- και ορθο- μονάδων με κρυσταλλικά	
ανάλογης στοιχειομετρίας	80
5.2.2 Φάσματα μέσου υπερύθρου (mid-IR) των υάλων	
$xSrO(1-x)[0.68B_2O_30.32P_2O_5], (0.40 \le x \le 0.68)$	92
5.2.3 Φάσματα άπω υπερύθρου (far-IR) των υάλων	
$xSrO(1-x)[0.68B_2O_30.32P_2O_5], (0.40 \le x \le 0.68)$	99
5.3 Υαλοκεραμικά βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου	
για x=0.40, 0.50 και 0.62	110
5.3.1 Επαγόμενη κρυστάλλωση, μελέτη θερμικής ανάλυσης και	
περίθλασης ακτίνων-Χ	110
5.3.2 Φάσματα Raman βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου και	
υαλοκεραμικών ανάλογης στοιχειομετρίας	118
5.4 Μελέτη δομής τριαδικού συστήματος BaO-B2O3-P2O5	122
5.4.1 Ανάλυση φασμάτων RAMAN των υάλων	
xBaO(1-x)[0.68B ₂ O ₃ 0.32P ₂ O ₅], όπου 0.40≤x≤0.53	122
5.4.2 Φάσματα υπερύθρου των υάλων	
xBaO(1-x)[0.68B ₂ O ₃ 0.32P ₂ O ₅], όπου 0.40≤x≤0.53	128
5.5 Μελέτη δομής τριαδικού συστήματος SnO-B2O3-P2O5	131
5.5.1 Ανάλυση φασμάτων RAMAN των υάλων	
0.67SnO·(0.33-x)P ₂ O ₅ ·xB ₂ O ₃ , όπου 0≤x≤0.16	133
5.5.2 Φάσματα υπερύθρου των υάλων	
0.67SnO·(0.33-x)P ₂ O ₅ ·xB ₂ O ₃ , όπου 0≤x≤0.16	139
5.5.3 Φάσματα Mössbauer των υάλων	
0.67 SnO· $(0.33-x)$ P ₂ O ₅ ·xB ₂ O ₃ , (0 \le x \le 0.16)	144

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ & ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

6.1 Εισαγωγή	150
6.2 Μελέτη κβαντοχημικών θεωρητικών υπολογισμών	151

6.2.1 Περιγραφή θεωρητικής κβαντομηχανικής	
υπολογιστικής διαδικασίας	151
6.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση	152
6.3 Μελέτη Μοριακής Δυναμικής	172
6.3.1 Πειραματική διαδικασία	172
6.3.2 Αποτελέσματα προσομοιώσεων-υπολογισμός	
φυσικών ιδιοτήτων	179
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7º – ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΒΟΡΙΟΦΩΣΦ	ΟΡΙΚΩΝ
YAAS2N 7.1 Eigeneené	104
7.1 Είδαγωγη 7.2 Μαλάτη ιδιοτήτων του τοιαδικού πυστήματος SrO P.O. P.O.	194
7.2 MEASTI I DIOTITION TOO TPHOTICO COOTITIATOS SIO- B_2O_3 - F_2O_5	197
x SrO(1 x)[0.68P, O, 0.32P, O, 1, (0.40 $\leq x \leq 0.68$)	107
$x_{SIO}(1-x)[0.08B_2O_30.52F_2O_5], (0.40 \le x \le 0.08)$	197
7.2.2 Hokvotifies kat μοριακοι σγκοι των υαλών	202
7.2.3 Ynuuch gularetuchtrag row with ou	202
x SrO(1 x) [0.68P, O, 0.22P, O, 1] (0.40 < x < 0.68)	208
$7.3 \text{ Ms})$ (1-x)[0.08B ₂ O ₃ 0.52F ₂ O ₅], (0.40 \leq x \geq 0.08)	208
7.3 1 Θ souce σ and ϕ souce μ is the two planets of the transmission of t	219
$0.678 \text{ mO} \cdot (0.33 \text{ m}) \text{ Pr} \text{O} \cdot \text{mB} \cdot \text{O} \cdot (0.5 \text{ m})$	210
$7.3.2 \Pi W \psi \phi \tau \tau \tau s c K \alpha \mu \phi \phi \eta \kappa \phi (\phi - x - \psi + \psi \phi) \phi \psi$	21)
$0.678 \text{ n}\Omega \cdot (0.33 \text{ v}) \text{P}_{2}\Omega_{2} \cdot \text{v} \text{P}_{3}\Omega_{2} \cdot (0.5 \text{ v} \text{ -} 0.16)$	221
7.3.3 Ynuký gylektikótnia tov válov	
$0.678n\Omega(0.33-x)P_{0}\Omega_{c}(0.5x<0.16)$	223
$7.3.4 \text{ F}\pi(\delta_{0}\alpha\sigma_{1}\tau_{0}) \lambda \delta_{1}\delta_{1}\delta_{2}$	225
	220
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	230
ПЕРІЛНΨН	238
ABSTRACT	241
ПАРАРТНМА	245
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	257

$KE\Phi A\Lambda AIO \ 1^{o}$

$\mathbf{EI}\boldsymbol{\Sigma}\mathbf{A}\boldsymbol{\Gamma}\boldsymbol{\Omega}\boldsymbol{\Gamma}\mathbf{H}\textbf{-}\boldsymbol{\Sigma}\mathbf{K}\mathbf{O}\boldsymbol{\Pi}\mathbf{O}\boldsymbol{\Sigma}\ \mathbf{T}\mathbf{H}\boldsymbol{\Sigma}\ \boldsymbol{\Delta}\mathbf{I}\mathbf{A}\mathbf{T}\mathbf{P}\mathbf{I}\mathbf{B}\mathbf{H}\boldsymbol{\Sigma}$

1.1 Εισαγωγή

Η πλειοψηφία των υάλων που χρησιμοποιούνται σήμερα (δόμηση, μεταφορές, είδη εστιάσεως, κλπ) είναι πυριτικές ύαλοι, δηλαδή με βασικό υαλοσχηματιστή το SiO₂. Άλλα οξείδια υαλοσχηματιστών είναι το P₂O₅ και το B₂O₃, που χρησιμοποιούνται επίσης για την παρασκευή υάλων και προστίθενται σε μικρές ποσότητες με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων. Αντίθετα, η εφαρμογή των φωσφορικών και βορικών υάλων, δηλαδή με βασικούς υαλοσχηματιστές το P₂O₅ και το B₂O₃, αντίστοιχα, είναι περιορισμένη λόγω της μικρής χημικής τους ανθεκτικότητας (*chemical durability*). Γενικά, με τον όρο χημική ανθεκτικότητα ή αντοχή ορίζεται η ικανότητα μιας υάλου να ανθίσταται στη διάβρωση. Παρόλα αυτά, τα τελευταία έτη το ενδιαφέρον για την παραγωγή αυτών των υάλων είναι πολύ μεγάλο κυρίως για χρήση τους σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές.

Συγκεκριμένα, οι βορικές ύαλοι χρησιμοποιούνται ως στερεοί υπεριοντικοί αγωγοί σε συσσωρευτές λιθίου,¹⁻³ ως σφραγιστές χαμηλών θερμοκρασιών,⁴⁻⁶ σε συσκευές δοσιμετρίας για ακτινοβολίες και ως πρόδρομες μήτρες υαλοκεραμικών για διηλεκτρικές εφαρμογές.⁷⁻⁹ Οι φωσφορικές ύαλοι, λόγω της φτωχής τους ανθεκτικότητας σε υδατικά διαλύματα, δεν χρησιμοποιούνται σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, παρότι εμφανίζουν μοναδικές φυσικές ιδιότητες όπως υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής,¹⁰ χαμηλά σημεία «τήξης»¹¹ και καλές τιμές στις οπτικές σταθερές,¹² οι οποίες είναι πολύ ανώτερες από αυτές των πυριτικών υάλων. Η αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας αυτών των συστημάτων υάλων έχει επιχειρηθεί τα προηγούμενα χρόνια και τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών έχουν ανοίζει ένα νέο τεχνολογικό παράθυρο δυνατών εφαρμογών. Για παράδειγμα, για τις βορικές υάλους, ως ηλεκτρικών μονωτών, ως ανθεκτικών σε διάβρωση σφραγιστών σε συστήματα συσσωρευτών, ή σε συσκευές βιοϊατρικών εμφυτευμάτων, όπως βηματοδότες,⁶ και ως ακινητοποιητές- υαλοποιητές ραδιενεργών αποβλήτων.¹³

Σε αντίθεση με άλλα υλικά, όπως τα μέταλλα, τα γυαλιά είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και έτσι, κατά μία έννοια, μπορεί να θεωρηθούν ως αντιδιαβρωτικά υλικά. Παρόλα αυτά, υπό ορισμένες προϋποθέσεις και συνθήκες, το γυαλί προσβάλλεται χημικά. Η χημική σύνθεση είναι βασικός παράγοντας που καθορίζει την αλληλεπίδραση του γυαλιού με το περιβάλλον του. Υπό ορισμένες συνθήκες έκθεσης, $\mathsf{EI\Sigma}\mathsf{A}\Gamma\Omega\Gamma\mathsf{H}-\mathsf{\Sigma}\mathsf{K}\mathsf{O}\Pi\mathsf{O}\mathsf{\Sigma}\ \mathsf{T}\mathsf{H}\mathsf{\Sigma}\ \Delta\mathsf{I}\mathsf{A}\mathsf{T}\mathsf{P}\mathsf{I}\mathsf{B}\mathsf{H}\mathsf{\Sigma}$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

οι οπτικές ιδιότητες του γυαλιού, η χημεία και η δομή του τροποποιούνται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το ενδιαφέρον για τη διάβρωση ή γήρανση (weathering) του γυαλιού γεννήθηκε από την ανάγκη των επιστημόνων να κατανοήσουν τη σταθερότητα των γυάλινων δοχείων, που χρησιμοποιούνται για τρόφιμα ή φάρμακα, υαλοπίνακες ή άλλες εφαρμογές. Για παράδειγμα, η γνώση της σταθερότητας του γυαλιού σε υγρό ή ατμοσφαιρικό (αέριο) περιβάλλον έχει μεγάλη σημασία για τη διατήρηση και συντήρηση πολλών αντικειμένων της πολιτιστικής μας κληρονομιάς. Γυαλιά που παράγονταν στις αρχαίες περιόδους (αιγυπτιακή, ελληνική, ρωμαϊκή) καθώς και το σύγχρονο γυαλί μπορούν να χαρακτηριστούν ως γυαλιά νατρίου – ασβεστίου – πυριτίου. Ο γενικός ορισμός του όρου διάβρωση είναι η επιδείνωση (υποβιβασμός των ιδιοτήτων) του γυαλιού, που προκλήθηκε από εξωτερικούς ή εσωτερικούς παράγοντες, που οδηγούν σε μια περισσότερο, ή λιγότερο, ή ακόμα και πλήρη απώλεια της αισθητικής, της λειτουργικότητας, της δομής, ή του σχήματός του.

Η γήρανση του γυαλιού περιλαμβάνει την υποβάθμιση του γυαλιού από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως όξινων αερίων ή αερομεταφερόμενων σωματιδίων. Αυτός μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ειδικός τύπος διάβρωσης και έτσι, συχνά αναφέρεται ως ατμοσφαιρική διάβρωση. Οι παράγοντες που προκαλούν φθορά στο γυαλί διακρίνονται σε ενδογενείς και εξωγενείς. Ενδογενείς είναι οι παράγοντες που αφορούν στη σύσταση του γυαλιού, ενώ εξωγενείς παράγοντες είναι όσοι αφορούν στο περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται το γυαλί. Τα αποτελέσματα της φθοράς μπορεί να επηρεάσουν μόνο τη σύσταση του γυαλιού είτε χωρίς την ύπαρξη φανερών σημείων και έτσι να μην γίνονται αντιληπτά από έναν απλό παρατηρητή, είτε ενδεχομένως να έχουν επηρεάσει έντονα τη μορφή του γυαλιού και να είναι ορατά π_{X} επάνω σ' ένα γυάλινο αντικείμενο. Για παράδειγμα, μπορεί μία γυάλινη φθαρμένη επιφάνεια να εμφανίζει έντονο θόλωμα ή ρηγμάτωση σε τέτοιο βαθμό που να μην μπορεί αυτή να χρησιμοποιηθεί. Γεγονός είναι πάντως ότι, οι εμπορικές ύαλοι με βάση το SiO₂ συνήθως δεν αντιμετωπίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό προβλήματα σε κοινές χρήσεις σε αντίθεση με τις βορικές και φωσφορικές υάλους. Ο σχεδιασμός συστάσεων υάλων, σε αυτά τα συστήματα που να έχουν καλή χημική ανθεκτικότητα όπως και η διερεύνηση των παραγόντων που την ελέγχουν αποτελούν όχι μόνο μια σημαντική επιστημονική πρόκληση αλλά έχει και μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον για στοχευμένες χρήσεις λόγω των εξαιρετικών άλλων ιδιοτήτων των βορικών και φωσφορικών υάλων.

3

1.2 Σκοπός της Διατριβής

Η παρούσα διατριβή στοχεύει να ρίξει φως σε ένα σημαντικό πρόβλημα στο επιστημονικό πεδίο των υάλων οξειδίων που σχετίζεται με τη μειωμένη χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών και βορικών συστημάτων. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, η χρήση των υάλων αυτών είναι περιορισμένη παρόλο που παρουσιάζουν άλλα μοναδικά και αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά. Η ανάγκη για εξεύρεση ικανοποιητικής λύσης του προβλήματος οδήγησε στο παρελθόν σε προσπάθειες σύνθεσης υάλων από συγκεκριμένες πρώτες ύλες, πλην, όμως, χωρίς να ικανοποιούνται άλλες συνθήκες, όπως είναι η διαφάνεια, η εύκολη παρασκευή, ή το μειωμένο κόστος παραγωγής. Το σημαντικότερο, όμως, είναι ότι, παρά το μεγάλο, σχετικά, αριθμό επιστημονικών εργασιών, δεν αντιμετωπίστηκε, ή έστω εξετάστηκε, το πρόβλημα ολοκληρωμένα αλλά συνήθως η προτεινόμενη λύση ήταν προσαρμοσμένη στην εκάστοτε ανάγκη για κάποια συγκεκριμένη τεχνολογική εφαρμογή, π.χ. υαλοποίηση πυρηνικών αποβλήτων.

Η παρούσα διατριβή μελετάει τη δομή και τις ιδιότητες υάλων στο σύστημα SrO-B₂O₃-P₂O₅ που σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να παρουσιάζουν υψηλή χημική ανθεκτικότητα. Για τη μελέτη της δομής του ομοιοπολικού πλέγματος των υάλων χρησιμοποιήθηκε δονητική φασματοσκοπία ενώ για τη μελέτη των ιοντικών αλληλεπιδράσεων των τροποποιητικών κατιόντων και του ανιοντικού περιβάλλοντος φασματοσκοπία άπω υπερύθρου (far-IR). Προσδιορίστηκαν οι φυσικές ιδιότητες των υάλων, όπως είναι η πυκνότητα, ο μοριακός όγκος, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η χημική ανθεκτικότητα. Επίσης, με χρήση μοριακής δυναμικής (MD) και θεωρητικών υπολογισμών από πρώτες αρχές (ab-initio methods), προσομοιώθηκαν οι δομές των υάλων που προέκυψαν από τη διερεύνηση των φασματικών και δομικών τους γαρακτηριστικών και τα ευρήματα συνδυάστηκαν με τα πειραματικά δεδομένα. Με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων στο σύστημα SrO-B₂O₃-P₂O₅, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ύαλοι στα συστήματα $BaO-B_2O_3-P_2O_5$ $SnO-P_2O_5$ και $SnO-P_2O_5-B_2O_3$ και επίσης παρασκευάστηκαν κρυσταλλικές ενώσεις και υαλοκεραμικά συγκεκριμένων συστάσεων, που επίσης μελετήθηκαν.

Ουσιαστικός σκοπός είναι τα αποτελέσματα της μελέτης να οδηγήσουν σε καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού ενίσχυσης της χημικής ανθεκτικότητας των

φωσφορικών και βορικών υάλων με τελικό στόχο την ανάπτυξη νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες. Συνοψίζοντας τα παραπάνω, στην εργασία αυτή παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν πειραματικά και μελετήθηκαν θεωρητικά νέες βοριοφωσφορικές ύαλοι υψηλής χημικής σταθερότητας με σκοπό την κατανόηση της συμπεριφοράς των φυσικών, των θερμικών και των χημικών ιδιοτήτων τους, την αξιολόγηση αλλά και ανάπτυξη νέων θεωρητικών μοντέλων για την προσομοίωση της δομής και των φασματικών χαρακτηριστικών των υάλων, το συνδυασμό δεδομένων από φασματοσκοπικά δεδομένα, θεωρητικές προβλέψεις και τιμές ιδιοτήτων, τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση φυσικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων και την συσχέτισή τους με τη δομή των υάλων, και την κατανόηση του μηχανισμού που οδηγεί στην ενίσχυση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΕΝΝΟΙΩΝ

2.1 Ύαλοι-Γενικά

Στην καθημερινή ζωή ο όρος γυαλί (ύαλος) σγετίζεται με ένα εύθραυστο και διαφανές υλικό, γνωστό από την αρχαιότητα. Στην επιστημονική ορολογία η ερμηνεία αυτού του όρου είναι πολυπλοκότερη αλλά και δύσκολο να καθοριστεί με ακρίβεια. Οι ύαλοι είναι μη-κρυσταλλικά υλικά (non-crystalline solids) που παράγονται με ψύξη υπερψυγμένων υγρών. Είναι γνωστό ότι πολλές ενώσεις μπορούν να στερεοποιηθούν με τον τρόπο αυτό. Ο κλασικός τρόπος για να παράγουμε ύαλο είναι με ψύξη ενός υγρού τόσο γρήγορα όσο χρειάζεται ώστε να μη συμβεί κρυστάλλωση κατά την ψύξη, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και το ιξώδες αυξάνει, γίνεται σταδιακή πήξη του υγρού μέχρι την τελική του στερεοποίηση. Το γυαλί είναι πλήρως ανακυκλώσιμο και κατά συνέπεια, είναι κατάλληλο για κατασκευή συσκευασιών τροφίμων και ποτών. Οι περισσότερο εμπορικές ύαλοι έχουν χημική σύσταση (κ.β.) 70%-74% SiO₂ (σίλικα), 12%-16% Na₂O (οξείδιο του νατρίου), 5%-11% CaO (οξείδιο του ασβεστίου), 1%-3% MgO (οξείδιο του μαγνησίου), και 1%-3% Al₂O₃ (οξείδιο του αλουμινίου). Συνήθως, προστίθενται, κατά περίπτωση, και άλλα υλικά σε μικρές ποσότητες, είτε για να βελτιώσουν τα φυσικά χαρακτηριστικά της υάλου, είτε για να διευκολύνουν τη διαδικασία παραγωγής (π.χ. τήξη, χυτευσιμότητα), είτε για να χρωματίσουν τη μάζα τους. Άλλοι τύποι υάλων, όπως τα λεγόμενα «κρύσταλλα», οι βοριοπυριτικές ύαλοι (pyrex) κλπ, προκύπτουν από συνδυασμούς διαφόρων οξειδίων μετάλλων στις κατάλληλες (συγκεκριμένες) αναλογίες.

2.1.1 Δομή και σύσταση υάλων

Η ύαλος είναι το προϊόν σύντηξης ανόργανων κρυσταλλικών ενώσεων που ψύχθηκε ταχέως και στερεοποιήθηκε χωρίς να αποκτήσει κρυσταλλική δομή, αλλά άμορφη.¹⁴ Συγκριτικά με τα κρυσταλλικά υλικά, η δομή μιας υάλου στερείται μιας κανονικά επαναλαμβανόμενης και γεωμετρικά ισότιμης τοποθέτησης των ατόμων, όπως συμβαίνει στο κρυσταλλικό πλέγμα των διαφόρων ενώσεων. Δηλαδή, ενώ παρόμοια με τους κρυστάλλους, οι ύαλοι αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο δικτύωμα (network), το δικτύωμα αυτό δεν έχει συμμετρία και περιοδικότητα, όπως το πλέγμα της κρυσταλλικής δομής (δηλαδή απουσιάζει η τάξη σε εκτεταμένη κλίμακα, όπως τεκμηριώνεται και πειραματικά από τα περιθλασιογραφήματα των

ακτίνων-Χ). Με άλλα λόγια, ενώ υπάρχει τοπικά συμμετρική και πάντα ίδια διευθέτηση των ατόμων (δηλαδή, τάξη περιορισμένης έκτασης), αυτή η συμμετρία των τοπικών ομάδων ατόμων δεν έχει περιοδικότητα, με αποτέλεσμα, σε μεγάλες αποστάσεις από ένα συγκεκριμένο σημείο εντός της υάλου, να μην παρατηρείται η ίδια τρισδιάστατη διευθέτηση των ατόμων. Η χαρακτηριστική αυτή διαφορά των υάλων από τα κρυσταλλικά στερεά παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 2.1.¹⁵ Αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιείται ο όρος «δικτύωμα», όταν αναφερόμαστε στην ύαλο, αντί για τον όρο «πλέγμα», που αναφέρεται σε κρυσταλλικά, και όχι σε άμορφα, στερεά.¹⁶



Σχήμα 2.1. Δισδιάστατη σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής (αριστερά) και υάλου SiO₂ (δεζιά).

Το δικτύωμα της υάλου μπορεί να συγκριθεί με ένα τεράστιο μόριο ή ένα σύστημα με μια γιγαντιαία μοναδιαία κυψελίδα. Η παραμόρφωση του δικτυώματος εισάγει μια διαταραχή στις δυνάμεις των δεσμών, οι οποίοι με θέρμανση προοδευτικά διαρρηγνύονται. Το τελευταίο εξηγεί το φαινόμενο της σταδιακής ελάττωσης του ιξώδους των υάλων με τη θέρμανση. Η παραμόρφωση του δικτυώματος εξηγεί, επίσης, το γεγονός του υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου των υάλων σε σχέση με τα κρυσταλλικά στερεά. Η ύαλος έχει ιξώδες ίσο ή μεγαλύτερο από περίπου 10¹⁵ poise (το ιξώδες του νερού είναι 0.01 poise σε θερμοκρασία δωματίου) και είναι αρκετά σκληρή ως υλικό καθώς πρακτικά δεν μεταβάλλει το σχήμα της εάν εφαρμοσθούν σε αυτή μηχανικές καταπονήσεις μικρού μεγέθους.

Τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, που περιέχονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες στη σύσταση μιας υάλου είναι το πυρίτιο (Si), το βόριο (B) και ο φώσφορος (P). Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως στοιχεία σχηματισμού υάλου (glass forming elements). Έτσι, τα οξείδια των στοιχείων αυτών που είναι απαραίτητα για το σχηματισμό της υαλώδους δομής ονομάζονται υαλοσχηματιστές (glass formers). Οξείδια τα οποία από μόνα τους δεν σχηματίζουν ύαλο αλλά το επιτυγχάνουν όταν τήκονται ταυτόχρονα με κατάλληλη ποσότητα ενός δεύτερου οξειδίου ονομάζονται ενδιάμεσα (intermediates). Τέλος, τα οξείδια που δεν έχουν την ικανότητα να σχηματίσουν ύαλο ονομάζονται υαλοτροποποιητές (glass modifiers), που σημαίνει ότι τέτοια οξείδια τροποποιούν τις ιδιότητες της υάλου στη σύσταση της οποίας είναι παρόντα (Εικόνα 2.2).¹⁴



Εικόνα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση της δομής μιας τυπικής υάλου.

Αν και δεν υπάρχει ακριβές όριο κατάταξης για ορισμένα οξείδια στις παραπάνω κατηγορίες, στον Πίνακα 2.1 δίνεται μια ταξινόμηση των οξειδίων στις παραπάνω κατηγορίες, παρέχοντας ένα συμβατικό τρόπο καθορισμού της σχετικής τάσης των διαφόρων οξειδίων για σχηματισμό υάλου. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται με βάση την πιο κλασική θεωρία δομής των υάλων, όπως διατυπώθηκε το 1932 από τον Zachariasen¹⁴ και υποστηρίζει ότι οι θεμελιακοί κανόνες της κρυσταλλοχημείας εφαρμόζονται και στις πυριτικές υάλους, όπως και στις ενώσεις πυριτίου.¹⁷

Πίνακας	<i>2.1</i> .	Ταξινόμηση	οζειδίων	ανάλογα	με	την	ικανότητά	τους	για	την	παρασκευή
υάλων. ¹⁸											

ΥΑΛΟΣΧΗΜΑΤΙΣΤΕΣ	ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ	ΥΑΛΟΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΕΣ
(GLASS FORMERS)	(INTERMEDIATES)	(GLASS MODIFIERS)
B ₂ O ₃	Al_2O_3	MgO
SiO ₂	V ₂ O ₅	Li ₂ O
GeO ₂	TeO ₂	BaO
P ₂ O ₅	MoO ₂	CaO
Sb ₂ O ₃	SeO ₂	SrO
As_2O_5	Bi ₂ O ₃	Na ₂ O
	WO_3	K_2O

Πιο συγκεκριμένα, θεώρησε ότι, τα οξείδια έχουν τη σχετική ικανότητα να σχηματίσουν ύαλο και κατέληξε ότι, η συνθήκη για την παρασκευή υάλου έγκειται στο ότι μια ουσία μπορεί να σχηματίσει εκτεταμένα τρισδιάστατα πλέγματα, χωρίς περιοδικότητα, που να περιέχουν ενέργεια ανάλογη αυτής ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, οι προϋποθέσεις για το σχηματισμό ενός τέτοιου ακανόνιστου πλέγματος, που οδηγεί στη δημιουργία υάλου, είναι οι ακόλουθες:

- 1. το οξείδιο να σχηματίζει πολύεδρες μονάδες,
- 2. τα πολύεδρα αυτά να μοιράζονται το πολύ μια γωνία,
- τα ανιόντα (π.χ. O⁻², S⁻², F), να μη συνδέουν περισσότερα των δύο κεντρικών ατόμων, έτσι ώστε να σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ των δύο πολυέδρων,
- 4. οι γωνίες των πολυέδρων να μην ξεπερνούν τις έξι, και
- 5. τουλάχιστον 3 γωνίες, να συνδέονται με γειτονικά πολύεδρα.

Σχεδόν κάθε σύσταση υάλου μπορεί να περιγραφεί με όρους σχετικούς με δομικά, ενδιάμεσα και τροποποιητικά οξείδια, τα οποία ταξινομούνται σε αυτές τις κατηγορίες, ανάλογα με το βαθμό που ικανοποιούν τις προϋποθέσεις σχηματισμού υάλου της θεωρίας του Zachariasen. Η θεωρία αυτή επιβεβαιώθηκε από τον Warren,¹⁶ μετά από μετρήσεις με περίθλαση ακτίνων-Χ. Αναλυτικότερα, επιβεβαιώθηκε ότι, για το σχηματισμό υάλου από οξείδια της μορφής R_xO_y :

- 1. ένα άτομο οξυγόνου δεν ενώνεται με περισσότερα από δύο άτομα R,
- ο αριθμός των ατόμων του οξυγόνου που περιβάλλουν ένα άτομο R πρέπει να είναι μικρός, περίπου 3 ή 4,
- τα πολύεδρα του οξυγόνου διαχωρίζονται μεταξύ τους με γωνίες, παρά με ακμές ή επίπεδα,
- 4. τουλάχιστον τρεις γωνίες σε κάθε πολύεδρο οξυγόνου πρέπει να διαχωρίζονται, και
- 5. η αρχή για το σχηματισμό του δικτύου γίνεται με αντιδράσεις μεταξύ των ομάδων Si-O-Si και του Na₂O, σύμφωνα με την αντίδραση:

 $\text{-Si-O-Si+} Na_2O \rightarrow \text{-Si-O-Na+} Na\text{-}O\text{-}Si\text{-}$

Μια άλλη κατάταξη των κοινών οξειδίων στις υάλους τα διαχωρίζει σε οξείδια υαλοσχηματιστές (glass formers), οξείδια σταθεροποιητές (stabilizers) και ευτηκτικά οξείδια (flux-ρευστοποιητές).¹⁹ Τα σταθεροποιητικά οξείδια προστίθενται στην ύαλο για να της προσδώσουν υψηλό βαθμό γημικής αντογής. Τα ευτηκτικά οξείδια αντιδρούν με την υαλόμαζα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνουν το ιξώδες της υαλόμαζας και βοηθούν τη ροή κατά την τήξη. Τα ευτηκτικά, είναι γενικά, οξείδια στοιχείων της πρώτης ομάδας του περιοδικού πίνακα (οξείδια αλκαλίων) και μεγάλη ποσότητά τους στην ύαλο μειώνει τη χημική της αντοχή. Ο συνδυασμός σταθεροποιητικών και ρευστοποιητικών οξειδίων καθορίζει και τις συνθήκες επεξεργασίας της υάλου. Οξείδια σταθεροποιητές είναι τα οξείδια του ασβεστίου (CaO), του μαγνησίου (MgO), του βαρίου (BaO), του στροντίου (SrO) κλπ., στα οποία πρέπει να προστεθεί και αλούμινα (Al₂O₃), η οποία βελτιώνει την αντοχή των υάλων στο νερό (δηλ. στη διάβρωση). Το οξείδιο του βαρίου αυξάνει την κατεργασιμότητα της υάλου, ενώ το οξείδιο του ψευδαργύρου προσδίδει γημική σταθερότητα και αντοχή της στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ευτηκτικά οξείδια που βρίσκονται συνήθως σε συστάσεις υάλων είναι τα οξείδια του λιθίου (Li₂O), του νατρίου (Na₂O), του καλίου (K₂O) κλπ. Οι ενώσεις αυτές μειώνουν τη θερμοκρασία τήξης με βάση τη σειρά Na >K >Li. Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται, συνοπτικά, οι σχετικές λειτουργίες των οξειδίων, ως πρώτων υλών, κατά την παραγωγή των υάλων.

ΣΧΕΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	ΟΞΕΙΔΙΟ
Κρυστάλλωση	CaO, MgO, ZnO
Χημική ανθεκτικότητα	Al_2O_3
Ιξώδες	SiO ₂
Χαμηλή διαστολή	B_2O_3
Διαλυτότητα	K ₂ O
Υψηλή διαστολή	Na ₂ O
Ρευστότητα	Li ₂ O
Πυκνότητα	РЬО
Κατεργασιμότητα	BaO

Πίνακας 2.2. Σχετικές λειτουργίες των οζειδίων ως πρώτων υλών κατά την παραγωγή των υάλων.²⁰

Τα πιο πρόσφατα θεωρητικά μοντέλα προβλέπουν τις ιδιότητες των υάλων βάσει της σύστασής τους και μάλιστα με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ένα τέτοιο θεωρητικό μοντέλο δομής αναπτύχθηκε από τον Goodman²¹ το 1968 (the strained mixed cluster model), σύμφωνα με το οποίο, ένα τήγμα υάλου κοντά στο σημείο τήξης περιέχει συσσωματώματα που έχουν δομική τάξη μεγέθους μικρότερου του κρίσιμου, για το σγηματισμό πυρήνα κρυστάλλωσης (subcritical clusters: 3 έως 4 nm). Ένα τέτοιο συσσωμάτωμα ατόμων ονομάζεται έμβρυο (embryo) και μετά το σχηματισμό του εξαφανίζεται καθώς δεν έχει ένα κρίσιμο μέγεθος ώστε να επιβιώσει από τις δομικές ανακατατάξεις που προκαλούν οι θερμικές διαταραχές στη μάζα του υγρού. Αν το έμβρυο αποκτήσει μέγεθος μεγαλύτερο από το κρίσιμο, τότε σχηματίζεται ένας πυρήνας (nucleus) μιας κρυσταλλικής φάσης, που αρχίζει να μεγαλώνει και οδηγεί στη δημιουργία κρυστάλλου. Τα συσσωματώματα αυτά υφίστανται κίνηση Brown και προσκολλούνται το ένα στο άλλο. Για μονοκρυσταλλική ένωση, αυτό οδηγεί συνήθως σε κρυστάλλωση. Για μια πολυφασική, όμως, ένωση, η συνένωση συγκροτημάτων διαφορετικής δομής δημιουργεί ένα σύστημα με έντονες τάσεις, το οποίο αντιστοιχεί σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και καταρρέει πριν φτάσει την κρίσιμη ακτίνα δημιουργίας πυρήνα κρυστάλλωσης. Αν ο χρόνος, που δίνεται στο σύστημα, για κρυστάλλωση είναι μικρός, τα συγκροτήματα αντιστέκονται στις τάσεις μέσω μετατόπισης ατόμων,

γεγονός που συνεπάγεται ότι το σύστημα δεν αποσταθεροποιείται, χωρίς όμως, ούτε να κρυσταλλωθεί.²¹ Βάσει του μοντέλου αυτού, υάλους σχηματίζουν οι ουσίες, που:

- έχουν τουλάχιστον δύο αλλοτροπικές μορφές στη στερεά φάση,

- τήκονται δίνοντας υγρή φάση,

- οι πολυμορφικές τους δομές δεν σχηματίζουν διεπιφάνειες χαμηλής τάσης, και

 η δύναμη των δεσμών είναι ισχυρή, ώστε να αποφεύγονται μετατοπίσεις ατόμων υπό την άσκηση τάσης.

Το μοντέλο αυτό αν και στερείται πλήρους θεωρητικής βάσης, εξηγεί με επιτυχία φαινόμενα όπως η αφυάλωση (devitrification), δηλαδή την έναρξη δημιουργίας κρυστάλλων στην υαλόμαζα, η ανόπτηση, η χαμηλή σταθερότητα των μεταλλικών γυαλιών, οι ανωμαλίες στις καμπύλες των ιδιοτήτων (π.χ. θερμική διαστολή) κλπ.

2.1.2 Σχηματισμός της υάλου

Ο σχηματισμός μιας υάλου είναι στενά συνδεδεμένος με το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης, το οποίο παρατηρείται κατά την ψύξη και στερεοποίηση τηγμάτων από την υγρή φάση.^{22,23} Στο διάγραμμα της Εικόνας 2.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα όγκου - θερμοκρασίας στο οποίο απεικονίζονται οι δυο διαφορετικοί τρόποι στερεοποίησης για ένα υλικό. Το διάγραμμα αυτό διαβάζεται καλύτερα από δεξιά προς τα αριστερά, αφού προς αυτήν την κατεύθυνση "τρέχει" ο χρόνος (κατά την ψύξη). Στα σημεία που παρατηρείται αλλαγή κλίσης συμβαίνει κάποια αλλαγή φάσης. Επομένως, η πρώτη αλλαγή φάσης παρατηρείται όταν οι ατμοί συμπυκνώνονται σε υγρό στη θερμοκρασία βρασμού. Η συνέχιση της ψύξης μειώνει τον όγκο του υγρού μέχρι να προσεγγίσει την θερμοκρασίας τήξης. Σε αυτό το σημείο υπάρχουν δυο εναλλακτικές διαδρομές που οδηγούν σε στερεοποίηση:²²

- 1. σχηματίζοντας ένα κρυσταλλικό υλικό, ή
- 2. σχηματίζοντας ένα άμορφο στερεό.



Εικόνα 2.3. Διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας για μια υποθετική αέρια φάση που ψύχεται. Δείχνονται οι δύο τρόποι στερεοποίησης από την υγρή φάση: ακολουθώντας την διαδρομή 1 σχηματίζεται κρυσταλλική δομή ενώ η διαδρομή 2 οδηγεί σε άμορφη δομή.²²

Η μετάβαση στην κρυσταλλική κατάσταση συνοδεύεται από μείωση του όγκου του στερεού. Τέτοιες μεταβολές μπορούν να μετρηθούν με τη χρήση διαστολόμετρου, όπου παρακολουθείται η μεταβολή του ειδικού όγκου συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας.²³ Αυτή η διαδρομή παρατηρείται στις περιπτώσεις που ο ρυθμός ψύξης είναι μικρός. Αντίθετα, η διαδρομή 2 παρατηρείται στην περίπτωση που ο ρυθμός ψύξης είναι αρκετά μεγάλος. Έτσι, όταν η θερμοκρασία του τήγματος ξεπεράσει τη θερμοκρασία τήξης, T_m το δείγμα δεν στερεοποιείται αλλά παραμένει υγρό και μπαίνει σε μία περιοχή θερμοκρασιών η οποία ονομάζεται περιοχή υπέρψυξης. Με περαιτέρω ψύξη προσεγγίζεται μια μικρή περιοχή κοντά στην θερμοκρασία Tg στην οποία παρατηρείται το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης. Παρόμοια συμπεριφορά με τον όγκο έχουν και τα θερμοδυναμικά μεγέθη, εντροπία (S) και ενθαλπία (H). Όταν η μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση είναι συνεχής, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προσδιοριστεί η θερμοκρασία Τ₂, είναι βολικό να χρησιμοποιείται η θερμοκρασία Τ_f η οποία ορίζεται ως εκείνη η θερμοκρασία που προκύπτει από την τομή των ευθειών της υγρής και της υαλώδους φάσης.



Εικόνα 2.4. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται ο τρόπος προσδιορισμού της υποθετικής θερμοκρασίας $T_{f_{-}}^{23}$



Εικόνα 2.5. Απεικόνιση της μεταβολής στην υποθετική θερμοκρασία T_f (ή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στην περίπτωση που εφαρμοστούν διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης.²³

Αυτό γίνεται σαφέστερο στο διάγραμμα της Εικόνας 2.4: Η T_f είναι η θερμοκρασία στην οποία, εάν γίνονταν να θερμανθεί ακαριαία η ύαλος, αυτή θα βρίσκονταν σε

μετασταθή ισορροπία. Παρόλο που ο τρόπος αυτός φαίνεται να προσδιορίζει την T_f με ακρίβεια, η πραγματικότητα διαφέρει. Αυτό συμβαίνει επειδή η T_f εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης του υπερψυγμένου υγρού. Έχει αποδειχθεί ότι, όσο πιο αργά γίνεται η ψύξη, τόσο πιο μεγάλη είναι η περιοχή υπέρψυξης, επομένως τόσο πιο μικρή είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g ή η T_f . Τα παραπάνω φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνας 2.5. Επομένως, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενός συγκεκριμένου υλικού εξαρτάται από τη θερμική προϊστορία του. Η πραγματική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να διαφέρει μεταξύ 10% και 20% για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

Η πειραματική πιστοποίηση της υαλώδους μετάπτωσης είναι δυνατή με παρατήρηση ανάλογων μεταβολών σε θερμοδυναμικά μεγέθη, όπως είναι η ενθαλπία και η εντροπία. Αυτά τα μεγέθη είναι συνεχή μέχρι την υαλώδη μετάπτωση αλλά παρουσιάζουν μεταβολή στην κλίση στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η τιμή της θερμοχωρητικότητας για την ύαλο είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη ενός κρυστάλλου αλλά σημαντικά μικρότερη από αυτή ενός υγρού.



Εικόνα 2.6. Τυπικό διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης υάλου στο οποίο παρατηρούνται τα φαινόμενα: υαλώδης μετάπτωση, κρυστάλλωση, τήζη.²⁴

Για να παρατηρηθούν (και καταγραφούν πειραματικά) οι τιμές αυτών των θερμοδυναμικών μεγεθών χρησιμοποιούνται τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Με τη χρήση της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), στην οποία το δείγμα θερμαίνεται με συγκεκριμένο ρυθμό, οι μεταβολές της θερμοκρασίας (DTA) μετρώνται συγκρινόμενες με ένα δοκίμιο αναφοράς. Στο θερμογράφημα της Εικόνας 2.6 φαίνονται η υαλώδης μετάπτωση, η κρυστάλλωση και η τήξη μίας υάλου. Με αυτήν την τεχνική είναι δυνατόν να γίνει και ελεγχόμενη ψύξη, με αποτέλεσμα να μπορούν να γίνουν λεπτομερείς μελέτες της εξάρτησης της T_g από το ρυθμό ψύξης και τη θερμική προϊστορία μίας υάλου.

2.2 Δομή φωσφορικών και βορικών υάλων

2.2.1 Φωσφορικές ύαλοι

Οι φωσφορικές ύαλοι μπορούν να θεωρηθούν ως ανόργανα πολυμερή, όπου το μονομερές είναι το τετραεδρικό φωσφορικό ανιόν $PO_4^{3^-}$ (Εικόνα 2.7). Το τετραεδρικό φωσφορικό ανιόν είναι αποτέλεσμα του sp³ υβριδισμού των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας του φωσφόρου ($3s^23p^3$). Όπως φαίνεται και στο σχήμα της Εικόνας 2.7, το φωσφορικό ανιόν έχει ένα αρνητικό φορτίο 3^- , το οποίο μπορεί να αντισταθμιστεί μέσω πολυμερισμού ή με την παρουσία μεταλλικών κατιόντων (υαλοτροποποιητών). Εάν δεν υπάρχουν μεταλλικά κατιόντα, τα τετράεδρα αυτά μπορούν να συνδεθούν μέσω ομοιοπολικών γεφυρών οξυγόνου και να σχηματίσουν ένα δικτύωμα.



Енко́va 2.7. То тетрає δ рико́ $\varphi \omega \sigma \varphi o \rho \mu \kappa o$ avióv PO_4^{3-} .

Τα τετράεδρα PO₄ των φωσφορικών ύαλων χαρακτηρίζονται από τον αριθμό (i) των γεφυρωμένων οξυγόνων και συμβολίζονται με Qⁱ. Στην Εικόνα 2.8 παρουσιάζονται οι τετραεδρικές δομικές μονάδες (Qⁱ) ανάλογα με το ποσοστό του υαλοτροποποιητή. Εάν παρασκευαστεί η ύαλος P₂O₅, τότε θα σχηματιστεί μια άμορφη δομή ενός ισχυρά συνδεδεμένου φωσφορικού δικτυώματος που θα αποτελείται αποκλειστικά από μονάδες Q³. Η προσθήκη υαλοτροποποιητή (M₂O, όπου M είναι οποιοδήποτε μονοσθενές κατιόν, π.χ. Na⁺, K⁺ ή Li⁺) θα έχει ως αποτέλεσμα τη διάρρηξη των γεφυρών οξυγόνου P-O-P σε ποσοστό ανάλογο του ποσοστού του υαλοτροποποιητή. Όταν η προσθήκη του μονοσθενούς μεταλλικού κατιόντος φτάσει το 50% κατά mol τότε θα έχουμε τη δημιουργία φωσφορικών αλυσίδων άπειρου μήκους που αποτελούνται από μονάδες Q². ²⁵ Οι συστάσεις με αναλογία 50-50 (%mol) υαλοτροποποιητή και P₂O₅ ονομάζονται μετα-φωσφορικές (meta-phosphates). Οι συστάσεις που περιέχουν υαλοτροποποιητή σε ποσοστό x που κυμαίνεται μεταξύ 0<x<50% (κατά mol) ονομάζονται υπερ-φωσφορικές (ultraphosphates) και αποτελούνται από τετράεδρα Q² και Q³.



Εικόνα 2.8. Φωσφορικά τετράεδρα Qⁱ σε υάλους.

Η επιπλέον προσθήκη υαλοτροποποιητή έχει ως αποτέλεσμα τη διάρρηξη των φωσφορικών αλυσίδων και τη δημιουργία τετραέδρων Q^1 . Όσο αυζάνεται το ποσοστό του υαλοτροποποιητή τόσο περισσότερες μονάδες Q^1 δημιουργούνται και τόσο περισσότερο μειώνεται το μήκος των φωσφορικών αλυσίδων. Όταν το περιεχόμενο σε υαλοτροποποιητή φτάσει το 67% mol τότε η δομή των φωσφορικών υάλων θα αποτελείται αποκλειστικά από μονάδες Q^1 , οι οποίες αποτελούν διμερή φωσφορικά ανιόντα, γνωστά και ως πυρο-φωσφορικές μονάδες (pyro-phosphates).²⁶ Εάν το περιεχόμενο του υαλοτροποποιητή φτάσει το 75 mol%, τότε η δομή της φωσφορικής υάλου θα αποτελείται αποκλειστικά από μονάδες Q^0 , ή αλλιώς ορθοφωσφορικές μονάδες (ortho-phosphates). Για ποσοστά υαλοτροποποιητή ανάμεσα σε 67 και 75%mol στη φωσφορική ύαλο θα έχουμε μια κατανομή μονάδων Q^0 και Q^1 . Στο διάγραμμα της Εικόνας 2.9 φαίνεται η συνολική κατανομή των Q^1 φωσφορικών μονάδων ανάλογα με το ποσοστό του υαλοτροποποιητή.²⁶



Εικόνα 2.9. Κατανομή των φωσφορικών μονάδων Q^i ανάλογα με το ποσοστό του υαλοτροποποιητή M_2O .

2.2.2 Βορικές ύαλοι

Σε ότι αφορά στο οξείδιο του βορίου (B₂O₃), αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως το οξείδιο με τη μεγαλύτερη τάση σχηματισμού υάλου, καθώς το τήγμα του δεν κρυσταλλώνει ακόμη κι αν ψυχθεί με πολύ αργές ταχύτητες ψύξης.²⁷ Εξαιτίας του μικρού του μεγέθους, το κατιόν του βορίου (B³⁺) μπορεί να τοποθετηθεί κεντρικά στο κενό που σχηματίζουν τρία άτομα οξυγόνου σε επαφή και να σχηματίσει μια σταθερή τριγωνική ομάδα BØ₃. Οι τριγωνικές αυτές μονάδες είναι οι βασικές μονάδες όλων των βορικών υάλων. Στην ύαλο B₂O₃, οι τριγωνικές αυτές μονάδες σχηματίζουν βοροξολικούς δακτυλίους. Ο βοροξολικός δακτύλιος (Εικόνα 2.10) αποτελείται από τρεις μονάδες BØ₃ με εξαγωνική διευθέτηση έξι δεσμών B-O και είναι ιδιαίτερα σταθερός εξαιτίας του πιθανού απεντοπισμού των ηλεκτρονίων στους π δεσμούς των ρ τροχιακών του βορίου και του οξυγόνου (τα p τροχιακά είναι κάθετα στο επίπεδο που σχηματίζουν τα άτομα του βορίου και του οξυγόνου στο βοροξολικό δακτύλιο). Σε γενικές γραμμές, η δομή των βορικών υάλων αποτελείται σε μεγάλο βαθμό (~80% των ατόμων βορίου ή περισσότερο) από βοροξυλικές μονάδες οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω απλών τριγωνικών μορίων ΒØ₃.

Οι δομικές αλλαγές που επιφέρει η τροποποίηση στις βορικές υάλους έχουν, επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον. Εφόσον το άτομο του βορίου παρουσιάζει έλλειψη ηλεκτρονίων στις τριγωνικές μονάδες BØ₃ (το B έχει 6 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα), μπορεί να δεχτεί άλλα 2 ηλεκτρόνια μέσω ενός ημιπολικού δεσμού.



Εικόνα 2.10. Βασικές δομικές ομάδες των βορικών υάλων.

Αυτό μπορεί να συμβεί εφόσον στη σύνθεση της υάλου προστεθεί κάποιο οξείδιο– υαλοτροποποιητής (M₂O, M=αλκάλιο). Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται οι τετραεδρικές δομικές μονάδες $BØ_4^-$ στις βορικές υάλους, όπως φαίνεται και στην πιο κάτω αντίδραση:

$$2B\emptyset_3 + M_2O \rightarrow B\emptyset_4^- + 2M^+ \tag{2.1}$$

Με άλλα λόγια, αυτό σημαίνει ότι, η προσθήκη ενός οξειδίου αλκαλίου έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη παρουσία στη δομή του συστήματος, τόσο τριγωνικών (BØ₃) όσο και τετραεδρικών μονάδων BØ₄⁻.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω καταλήγουμε στα εξής. Στην απλή περίπτωση των δυαδικών βορικών υάλων, η προσθήκη αλκαλίου αρχικά επιφέρει τη μετατροπή των τριαδικών βορικών μονάδων σε τετράεδρα BO_4^- , διαδικασία που συνεχίζεται έως ότου το ~50% των τριγωνικών βορίων έχουν μετατραπεί σε τετραεδρικά. Όταν το ποσοστό του αλκαλίου αυξηθεί περισσότερο, τότε μειώνεται ταχέως η συγκέντρωση των τετραεδρικών βορικών μονάδων. Η σύσταση στην οποία τα τριγωνικά βόρια ισούνται σε αριθμό με τα τετραεδρικά βόρια είναι η διβορική και αντιστοιχεί σε 33% mol περιεκτικότητα οξειδίου του αλκαλίου.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ & ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΟΜΗΣ ΥΑΛΩΝ

3.1 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης - Φασματοσκοπία

Με τη φασματοσκοπία μελετάμε και καταγράφουμε την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και συγκεκριμένα την απορρόφηση (absorption), την εκπομπή (emission), και τη σκέδαση (scattering), με σκοπό την ποσοτική ή ποιοτική ανάλυση των υλικών ή τη μελέτη διεργασιών. Η ύλη μπορεί να είναι άτομα, μόρια, ατομικά ή μοριακά ιόντα ή στερεά. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη μπορεί να προκαλέσει αλλαγή κατεύθυνσης της ακτινοβολίας ή/και μεταπτώσεις ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα των ατόμων ή μορίων. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Εικόνα 3.1) διακρίνεται σε διάφορες περιοχές ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Με εξαίρεση την κοσμική ακτινοβολία, όλες οι υπόλοιπες περιογές του φάσματος μπορούν να γρησιμοποιηθούν για διάφορες οπτικές μεθόδους ανάλυσης (Πίνακας 3.1). Αυτές χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις φασματοσκοπικές και τις μη φασματοσκοπικές μεθόδους. Η πρώτη κατηγορία βασίζεται στη μέτρηση ή καταγραφή φάσματος, ενώ η δεύτερη στην αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων της ακτινοβολίας λόγω της αλληλεπίδρασής της με την ύλη. Από το σύνολο των οπτικών μεθόδων ανάλυσης, οι φασματοσκοπίες Raman και IR, φθορισμού ακτίνων – X (X-ray Fluorescence, XRF) και η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) είναι από τις πλέον κατάλληλες για να δώσουν πληροφορίες για τα μελετώμενα συστήματα της παρούσας διατριβής.



Εικόνα 3.1. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Ακτινοβολία	Μήκος Κύματος (λ)	Αιτία Αλληλεπίδρασης	Αναλυτική Εφαρμογή	
Ραδιοκύματα	100 Mm - 1 m	Μεταπτώσεις spin πυρήνων	NMR	
Μικροκύματα	1 m – 1 mm	Μεταπτώσεις spin ηλεκτρονίων	EPR	
Άπω Υπέρυθρο	1 mm - 25 µm	Μοριακές περιστροφές	Far IR	
Εγγύς Υπέρυθρο	25 µm - 800 nm	Μοριακές δονήσεις	IR	
Ορατό	800 nm - 400 nm	Μεταπτώσεις ηλεκτρονίων σε υποστοιβάδες	Raman, PL/PLE, UV-Vis	
Υπεριώδες	400 nm - 10 nm	Διεγέρσεις ηλεκτρονίων εξωτερικών στοιβάδων	UV-Vis	
Ακτίνες-Χ	10 nm - 10 pm	Διεγέρσεις ηλεκτρονίων εσωτερικών στοιβάδων	XPS, XRD, EDS	
Ακτίνες γ	10 pm - 1 fm	Πυρηνικές μεταπτώσεις	Mössbauer	

Πίνακας 3.1. Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας-ύλης.

3.1.1 Φασματοσκοπία Raman

To 1928 ο Ινδός φυσικός Sir Chandrasekhara Venkata Raman (Nobel Φυσικής 1930) ανακάλυψε, πειραματιζόμενος, ότι το φως μεταβάλει τη συγνότητά του όταν σκεδάζεται από μόρια. Η ανακάλυψη αυτή οδήγησε στη δημιουργία μίας νέας φασματοσκοπίας η οποία, προς τιμή του, πήρε το όνομα του. Όλα τα μόρια και άτομα εκπέμπουν χαρακτηριστικό, για τα ίδια, φως (είτε στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, είτε όχι) το οποίο αναφέρεται ως πρωτογενής ακτινοβολία αυτών. Τα ίδια, όμως, άτομα και μόρια μπορούν, παράλληλα, να εκπέμψουν και μια άλλου είδους ακτινοβολία, η οποία ονομάζεται δευτερογενής. Η ακτινοβολία αυτή επάγεται από τα άτομα και τα μόρια σε περίπτωση που διεγερθούν με την πρόσπτωση ισχυρής ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος. Πρώτη περίπτωση της δευτερογενούς ακτινοβολίας είναι ο φθορισμός, οι νόμοι του οποίου έχουν διερευνηθεί ενδελεχώς από τον Stokes. Δεύτερη περίπτωση της δευτερογενούς ακτινοβολίας είναι η σκέδαση του φωτός από άτομα ή μόρια, φαινόμενο κοινό για όλες τις καταστάσεις της ύλης. Το φαινόμενο Raman αποδίδεται στην πρώτη περίπτωση της δευτερογενούς ακτινοβολίας, η οποία, όπως προαναφέρθηκε, απαιτεί αρχικά τη διέγερση των σωματιδίων με μεγάλη και ενεργειακά ισχυρής έντασης ακτινοβολία. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας διάταξης laser η οποία, λόγω συντονισμού, έχει την ιδιότητα να παράγει μονοχρωματική ακτινοβολία πολύ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

μεγάλης έντασης. Εξαιτίας, μάλιστα, του γεγονότος ότι τα φωτόνια αυτής θα πρέπει να έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να διεγείρουν ηλεκτρόνια από τη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση, γρησιμοποιείται laser στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και συνηθέστερα στο πράσινο (532nm). Σε περίπτωση κατά την οποία φωτόνια του συγκεκριμένου μήκους κύματος προσκρούσουν σε άτομα ή μόρια, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό φωτονίων (≤1%) θα αλληλεπιδράσει με τα διάφορα σωματίδια, το οποίο θα υποστεί σκέδαση. Η σκέδαση αυτή είναι ελαστική, που σημαίνει ότι η συχνότητα της σκεδαζόμενης συνήθως ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παραμένει αμετάβλητη (σκέδαση Rayleigh). Το φωτόνιο δεν χάνει καθόλου ενέργεια κατά τη σκέδαση αυτή, καθώς, όπως προαναφέρθηκε, δεν μεταβάλλεται η συχνότητα της ακτινοβολίας, γεγονός που σημαίνει ότι το διεγερμένο ηλεκτρόνιο του μορίου γυρίζει στο βασικό του ηλεκτρονικό επίπεδο και το μόριο στην ίδια ακριβώς δονητική στάθμη. Υπάρχει, όμως, ένα μικρό ποσοστό φωτονίων που σκεδάζεται κατά τρόπο μη ελαστικό και η ακτινοβολία αυτή δίνει τη σκέδαση Raman.



Εικόνα 3.2. Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για φαινόμενα σκέδασης, που δείχνει αριστερά γραμμές Stokes και αντί–Stokes (φυσιολογικό φαινόμενο σκέδασης Raman). Στα δεξιά της εικόνας εμφανίζεται ο μηχανισμός σκέδασης Raman συντονισμού.

Σε αυτήν τη μη ελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας τα διάφορα σωματίδια της ύλης παρουσιάζουν μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τα φωτόνια καθώς παρατηρείται μεταφορά ενέργειας από και προς αυτά. Συνήθως το μόριο, μετά τη διέγερση, επιστρέφει σε μια υψηλότερη στάθμη δόνησης από αυτήν που έφυγε αρχικά και για αυτό το λόγο, το σκεδαζόμενο φωτόνιο είναι ελαφρώς μικρότερης ενέργειας (συχνότητας) και οι γραμμές Raman μετατοπίζονται σε χαμηλότερες συχνότητες, ανάλογα προς τις διαφορές των ενεργειών δόνησης. Σπανιότερα, όμως, μπορεί να παρατηρηθεί και το αντίθετο. Αυτό συμβαίνει όταν κάποιο φωτόνιο σκεδάζεται πάνω σε μόριο που βρίσκεται ήδη στη μη βασική δονητική στάθμη, οπότε μεταφέρεται ενέργεια από το μόριο στο φωτόνιο, αυτό σκεδάζεται με μεγαλύτερη ενέργεια και άρα μεγαλύτερη συχνότητα, ενώ το μόριο, μετά τη διέγερσή του, επιστρέφει στη βασική ή χαμηλότερη γενικά δονητική στάθμη σε σχέση με την αρχική του. Παραδείγματα τέτοιων μεταπτώσεων παρατηρούμε στην Εικόνα 3.2. Η σειρά των γραμμών χαμηλότερης συχνότητας ονομάζεται γραμμές Stokes και αυτές με υψηλότερη συχνότητα είναι γνωστές ως γραμμές αντί-Stokes. Στην περίπτωση που τουλάχιστον το 50% του πληθυσμού των μορίων διεγερθεί σε άλλες δονητικές στάθμες πέραν της βασικής, παρατηρείται στο φαινόμενο του συντονισμού Raman, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2 (δεξιά). Συνάγεται, συνεπώς, ότι, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιεί το φαινόμενο της μεταφοράς ενέργειας κατά τη σκέδαση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ορατού από ένα μόριο, για να δώσει τελικά πληροφορίες για τη δομή του μορίου από τις δονητικές μεταπτώσεις του.³ Καταγράφει, δηλαδή, ένα δονητικό φάσμα υπερύθρου.

3.1.1.1 Διάταξη του φασματομέτρου Raman

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με φασματόμετρο micro-Raman System RM 1000 της εταιρείας Renishaw (Εικόνα 3.3) με laser γραμμής διέγερσης 532 nm (Nd:YAG) για εύρος μέτρησης 500-2000cm⁻¹. Τα δείγματα, είχαν τη μορφή μικρών και επίπεδων δοκιμίων. Η ισχύς διέγερσης της δέσμης ήταν 60mW. Η διαχεόμενη δέσμη συλλέχθηκε από οπτικό μικροσκόπιο Leica, εξοπλισμένο με φακούς 5x, 20x, 50x και 100x (Εικόνα 3.4). Η υπό μελέτη περιοχή είχε διάμετρο περίπου 2μm, υπό μεγέθυνση 1000x στο μικροσκόπιο. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε με βάση το φάσμα δείγματος Si με χαρακτηριστική κορυφή στους 520cm⁻¹.



Εικόνα 3.3. Φασματοφωτόμετρο micro-Raman της εταιρίας Renishaw.



Εικόνα 3.4. Σχηματική διάταξη φασματοφωτόμετρου Raman.

3.1.2 Φασματοσκοπία μέσου και άπω υπερύθρου

Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Sir William Herschel με πειράματα θερμικής ακτινοβολίας, που είχαν ως κύριο σκοπό την ανάλυση του ηλιακού φωτός με ένα γυάλινο πρίσμα. Ο Herschel μέτρησε την απορρόφηση της νέας τότε ακτινοβολίας από διάφορες ουσίες αλλά χρειάστηκε σχεδόν ένας αιώνας για να αναπτυχθούν η αναγκαία θεωρία, οι τεχνικές και η

οργανολογία της υπέρυθρης ανάλυσης. Από όλο το εύρος της υπέρυθρης περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (10cm⁻¹-12500cm⁻¹), μόνο μία μικρή περιοχή του χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της φασματοσκοπίας υπερύθρου, η οποία είναι μια τεχνική που βοηθά σημαντικά στο χαρακτηρισμό των υλικών και μας παρέχει πληροφορίες για τη μοριακή δομή και το περιβάλλον των στοιχείων μιας ένωσης.

Γενικά, όταν υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, τότε μπορεί είτε να το διαπεράσει, είτε να σκεδαστεί, είτε να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφούμενη υπέρυθρη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες δονητικές καταστάσεις και για αυτό λέγεται δονητική φασματοσκοπία. Αυτό συμβαίνει όταν η ενέργεια δονητικών σταθμών (συχνότητα) της ακτινοβολίας είναι ακριβώς ίση με την ενεργειακή διαφορά δύο δονητικών σταθμών (ή ίση με τη συχνότητα με την οποία δονείται το αντίστοιχο μόριο). Έτσι, η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων που αποτελούν μέρος των διαφόρων μορίων. Πολλές από αυτές δονούνται σε συχνότητες σχεδόν ίδιες, ανεξάρτητα από το υπόλοιπο μοριακό περιβάλλον. Το γεγονός αυτό καθιστά τη φασματοσκοπία υπερύθρου ιδιαίτερα αποτελεσματική στο χαρακτηρισμό των υλικών. Επιπλέον μικρές δομικές διαφορές από μόριο σε μόριο μπορούν να ανιχνευτούν και να κατανοηθούν με βάση τις διαφορές στις συχνότητες ή σχετικές εντάσεις των απορροφήσεων στο φάσμα υπερύθρου. Οι διαφορές αυτές είναι αποτέλεσμα της σύζευξης των ταλαντώσεων μεταξύ διαφόρων χημικών δεσμών και χαρακτηριστικών ομάδων.^{3,28}

Ο γενικός τύπος 3N-6 δίνει τον αριθμό των βασικών (θεμελειωδών) δονήσεων ενός πολυατομικού μορίου με N άτομα. Αν το μόριο είναι γραμμικό, τότε ισχύει ο τύπος 3N-5. Έτσι, για ένα διατομικό μόριο, έχουμε μόνο μια δόνηση έκτασης, όπως προβλέπει και ο τύπος, ενώ για ένα μη γραμμικό τριατομικό μόριο αναμένονται τρεις θεμελιώδεις δονήσεις, όπως φαίνονται και στην Εικόνα 3.5. Εκτός, όμως, από τις δονήσεις έκτασης και κάμψης, υπάρχουν και άλλες, που εκτείνονται εκτός του επιπέδου του μορίου (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.5. Θεμελιώδεις δονήσεις τριατομικού μορίου (H₂O).



Εικόνα 3.6. Δονήσεις παραμόρφωσης ομάδας για μια ομάδα τριών ατόμων που σχηματίζουν γωνία (π.χ. C-O-O).. Τα (+) και (-) συμβολίζουν δονήσεις κάθετες στο επίπεδο του μορίου.

Το φάσμα υπερύθρου μπορεί να παρουσιάζεται ως ένα διάγραμμα της έντασης (intensity) συναρτήσει της ενέργειας (ergs), ή της συχνότητας (s⁻¹), ή του μήκους κύματος (μm) ή του κυματαριθμού (cm⁻¹). Οι κυματαριθμοί (που έχουν μονάδες συχνότητας) χρησιμοποιούνται τις περισσότερες φορές στον οριζόντιο άξονα των φασμάτων υπερύθρου. Η περιοχή που είναι χρήσιμη για το χαρακτηρισμό των υλικών, εκεί, δηλαδή, που παρατηρούνται οι βασικές δονητικές μεταπτώσεις, είναι του μέσου υπερύθρου (mid–IR), η οποία εκτείνεται από 4000 έως 400cm⁻¹.

3.1.2.1 Παρασκευή δειγμάτων-Διατάξεις φασματομέτρων

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου καταγράφησαν με φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier, της εταιρίας Perkin Elmer Spectrum GX (Εικόνα 3.7 αριστερά), ενώ τα φάσματα άπω υπερύθρου μετρήθηκαν στο φωτόμετρο Jasco FT/IR-6300 υπό συνθήκες κενού (Εικόνα 3.7 δεξιά).



Εικόνα 3.7. Φασματόμετρο μέσου υπερύθρου FT-IR της εταιρίας Perkin Elmer (αριστερά) και φασματόμετρο άπω υπερύθρου της εταιρίας Jasco (δεξίά).

Το κάθε τελικό φάσμα μέσου υπερύθρου είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ με διακριτική ικανότητα 2 cm⁻¹. Τα δείγματα, τα οποία είγαν την μορφή λεπτών και μικρών φυλλιδίων ακανόνιστου σχήματος, κονιορτοποιήθηκαν και υπό μορφή σκόνης αναμείχθηκαν με ξερή σκόνη KBr (που δεν απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία στο μέσο υπέρυθρο) σε ποσοστό περίπου 5%κ.β. Το μείγμα λειοτρίφθηκε σε γουδί από αχάτη 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 μεταλλική μήτρα και συμπιέστηκε σε υδραυλική πρέσα (~10000 Kg/cm²) ώστε να δημιουργηθεί μικρό δισκίο διαμέτρου 1cm και πάχους 1-1.5mm. Το δείγμα τοποθετείται κάθετα στην διεύθυνση της δέσμης του φωτός και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης (Εικόνα 3.8). Για την καταγραφή των φασμάτων στο άπω υπέρυθρο (700-30cm⁻¹), παρασκευάστηκαν σύνθετα υμένια με τήξη μίγματος χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου - σκόνης υάλου. Το κάθε δείγμα περιείχε από ~15 έως και 25%κ.β. ύαλο.



Εικόνα 3.8. Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του Φασματομέτρου FT-IR.

3.1.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ (XRF)

3.1.3.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ αποτελεί μια τεχνική ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης η οποία στηρίζεται στην συλλογή, καταγραφή και ανάλυση χαρακτηριστικών φωτονίων ακτίνων-Χ τα οποία εκπέμπονται από ένα δείγμα κατά τη φωτονική αποδιέγερση που προκαλείται από ιονισμό των ατόμων με ακτινοβόληση του δείγματος με μια δέσμη σκληρών ακτίνων-Χ.²⁹ Η συλλογή και καταγραφή των εκπεμπόμενων φωτονίων πραγματοποιείται με τη χρήση φασματοσκοπίων. Το φασματοσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε είναι φασματοσκόπιο διασκεδασμού μήκους κύματος (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence, WDXRF) (Εικόνα 3.9). Τα φωτόνια φθορισμού καταγράφονται σαν συνάρτηση του μήκους κύματος.



Εικόνα 3.9. Σχηματική διάταξη φασματοσκοπίου διασκεδασμού μήκους κύματος WDXRF: 1) Αυχνία ακτίνων-Χ ως πηγή πρωτεύουσας ακτινοβολίας (X-ray source), 2) Δειγματοφορέας (Sample), 3) Ευθυγραμμιστές, 4) Κρύσταλλος αναλυτής (analyzing crystal), 5) Ανιχνευτής (detector), 6) Σύστημα συλλογής δεδομένων (Electronics-Computer).

3.1.3.2 Μάσκες περιορισμού της επιφάνειας του δείγματος

Ανάλογα με το μέγεθος του δείγματος, υπάρχει η δυνατότητα χρήσης μάσκας μεταξύ του δείγματος και των ευθυγραμμιστών, ώστε να περιορίζουν την επιφάνεια του στόχου, από την οποία φθορίζουσες ακτίνες-Χ κατευθύνονται στο φασματοσκόπιο. Οι διαθέσιμες μάσκες έχουν διάμετρο 8, 18, 28 και 34mm και η επιλογή τους εξαρτάται από το μέγεθος του προς ανάλυση δείγματος (Εικόνα 3.10).



Εικόνα 3.10. Μάσκες περιορισμού της επιφάνειας του δείγματος. Η προβολή του ανοίγματος της μάσκας πάνω στο στόχο είναι κύκλος με διάμετρο 8, 18, 28 ή 34mm.

Επίσης, αντίστοιχα με τις μάσκες περιορισμού της επιφάνειας των ακτίνων-Χ, υπάρχουν και βάσεις στήριξης των δειγμάτων (Εικόνα 3.11) ώστε να μη δημιουργείται πρόβλημα από τα διαφορετικά σχήματα και μεγέθη των δειγμάτων.



Εικόνα 3.11. Δυνατότητα μέτρησης δειγμάτων διαμέτρου των 8mm, 18 mm, 28 ή 34 mm. Προκειμένου να μην υπάρχει συνεισφορά υποβάθρου από τις κυκλικές βάσεις στήριζης, θα πρέπει, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη διάμετρο της βάσης στήριζης, να χρησιμοποιείται και η αντίστοιχης διαμέτρου μάσκα περιορισμού της επιφάνειας του δείγματος.

3.1.3.3 Φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας XRF πραγματοποιήθηκαν στο όργανο S4 Explorer της εταιρείας Bruker AXS GmbH (Εικόνα 3.12). Το υλικό, αφού κονιορτοποιηθεί, τοποθετείται σε μεταλλική μήτρα και συμπιέζεται σε υδραυλική πρέσα. Το δισκίο που δημιουργείται είναι διαμέτρου 20mm και πάχους 2-3mm. Έπειτα, το δείγμα τοποθετείται σε θάλαμο κενού αέρα που δημιουργεί μια αντλία κενού για να στεγνώσει πλήρως. Το δισκίο τοποθετείται σε δειγματοφορέα 18mm και από εκεί στις θέσεις υποδοχείς του οργάνου.



Εικόνα 3.12. Το φασματόμετρο φθορισμού (XRF) Bruker AXS GmbH, S4 Explorer, που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις.

3.1.4 Φασματοσκοπία Mössbauer

Το φαινόμενο του συντονισμού μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προέρχεται από πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις μελετάται με τη φασματοσκοπία Mössbauer. Ο πυρήνας που εκπέμπει και εκείνος που απορροφά βρίσκονται καλά δεμένοι στο πλέγμα του στερεού. Με τη συγκεκριμένη φασματοσκοπία είναι δυνατό να μετρηθούν ενέργειες χαμηλών πυρηνικών σταθμών με μεγάλη ακρίβεια της τάξης των 10⁻⁹eV. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πυρήνα και του ατομικού και κρυσταλλικού περιβάλλοντος που είναι από 10⁻⁸ έως 10⁻⁶eV, μετρούνται με ακρίβεια, παίρνοντας σημαντικές για τη φυσική της στερεάς κατάστασης πληροφορίες.

Σημαντικές παράμετροι της φασματοσκοπίας Mössbauer είναι η ισομερής μετατόπιση (δ), η τετραπολική αλληλεπίδραση (ΔE_Q) και η μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (πεδίο Η). Η ισομερής μετατόπιση (δ) είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s-ηλεκτρόνια του ατόμου. Από τον υπολογισμό της ισομερούς μετατόπισης εξάγονται πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον του πυρήνα που μελετάται, για παράδειγμα το σθένος του ατόμου στο οποίο συμμετέχει. Η τετραπολική αλληλεπίδραση (ΔE_Q) αφορά στο γεγονός ότι σε

πολλούς πυρήνες η κατανομή του πυρηνικού φορτίου δεν είναι πλήρως σφαιρική. Από την τιμή της ΔE_Q λαμβάνονται πληροφορίες για την κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης στην οποία συμμετέχει το άτομο Mössbauer. Η μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (Πεδίο, Η) μετράται πειραματικά ως το μαγνητικό πεδίο Η του πυρήνα. Η τιμή αυτή μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού που συμμετέχει ο πυρήνας Mössbauer. Ο πυρήνας που μελετάται περισσότερο στη φασματοσκοπία Mössbauer είναι αυτός του ⁵⁷Fe, αλλά και οι πυρήνες του ¹¹⁹S και του ¹⁵¹Eu. Οι ενέργειες των ακτίνων-γ που απαιτούνται για την παρατήρηση του φαινομένου Mössbauer είναι συνήθως <100 KeV.



Εικόνα 3.13. Αρχή λειτουργίας φασματόμετρου Mössbauer.

Στην Εικόνα 3.13 περιγράφεται η αρχή λειτουργίας ενός φασματόμετρου Mössbauer. Η διάταξη που χρησιμοποιείται πειραματικά περιλαμβάνει μια ραδιενεργό πηγή, έναν απορροφητή (δείγμα) και ένα σύστημα καταγραφής των φασμάτων (Εικόνα 3.14). Για την επίτευξη μονοχρωματικής ακτινοβολίας, η πηγή είναι κρύσταλλος κυβικής συμμετρίας. Η ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από τον απορροφητή που έχει τα άτομα Mössbauer στη βασική τους κατάσταση μετράται σα συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής. Πειραματικά, μετράται κάθε στιγμή t η ένταση I(t) των ακτίνων που δεν απορροφήθηκαν από τον απορροφητή ενώ είχαν ενέργεια $E= E_{\gamma} + \Delta E(t)$. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.13, όταν η ταχύτητα της πηγής είναι ν=0 στη γραμμή απορρόφησης (Εικόνα 3.13.στ) υπάρχει ελάχιστο. Στις περιπτώσεις όπου η ταχύτητα είναι ν>0 ή v<0 η επικάλυψη των φασματικών γραμμών πηγής και απορροφητή είναι περιορισμένη και η γραμμή απορρόφησης αποκλίνει σταδιακά από το ελάχιστο (Εικόνα 3.13.στ). Όταν η ταχύτητα της πηγής έχει μεγάλες τιμές (θετικές ή αρνητικές, Εικόνα 3.13.ε), τότε δεν παρατηρείται καθόλου συντονισμός και πειραματικά καταγράφεται η βασική γραμμή (base line).



Εικόνα 3.14. Διάταξη φασματοσκοπίας Mössbauer.

3.2 Περίθλαση Ακτίνων – Χ (XRD)

Στην περίπτωση της ελαστικής σκέδασης, το φωτόνιο προσπίπτει σε άτομο και σκεδάζεται χωρίς να υπάρχει απώλεια ενέργειας. Σε αυτή τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία βασίζεται η περίθλαση των ακτίνων-Χ. Η περίθλαση των ακτίνων-Χ απορρέει από τη συμβολή των ακτίνων-Χ, που περιθλώνται από το περιοδικό πλέγμα. Με την περίθλαση ακτίνων-Χ μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες σχετικά με³⁰ τη σύνθεση και την κρυσταλλική δομή υλικών, την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση και τα πάχη λεπτών υμενίων. Έτσι, η περίθλαση ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση της σύστασης ορυκτών και χημικά επεξεργασμένων ορυκτών προϊόντων, την ανάλυση της σύστασης και της δομής κεραμικών και άλλων σύνθετων υλικών, κρυσταλλική και παραδοσιακών.

3.2.1 Διάταξη περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD)

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν με το περιθλασίμετρο D8 Advance της εταιρείας Bruker χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K_{α} (40kV, 40mA, λ =1.54178Å) και δευτερεύουσα μονοχρωματική ακτίνα γραφίτη (Εικόνα 3.15). Τα δείγματα υπό μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν σε κυκλικό μεταφορέα. Τα περιθλασιογραφήματα (ή ακτινογραφήματα) των ακτίνων-Χ καταγράφηκαν στην περιοχή 2θ από 2° ως 80°, με βήμα περιστροφής 0.02° και χρόνο μέτρησης 2s ανά βήμα. Τα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη και τοποθετήθηκαν εντός υάλινης κοιλότητας. Ακολουθεί απλή πίεση με υάλινη πλάκα, έτσι ώστε η επιφάνεια που προσπίπτει η ακτινοβολία X να είναι επίπεδη.



Εικόνες 3.15. Το περιθλασιόμετρο ακτίνων-Χ της Bruker (αριστερά) και η γεωμετρία του ανιχνευτή (δεξιά) με το δείγμα (στο κέντρο) και την πηγή των ακτίνων-Χ.

3.3 Θερμικές αναλύσεις (DTA/TG)

Η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) είναι η απλούστερη και πιο διαδεδομένη τεχνική θερμικής ανάλυσης. Συνίσταται στην παρακολούθηση και καταγραφή της διαφοράς θερμοκρασίας, ΔΤ, ανάμεσα στο μελετώμενο δείγμα και σε μια ουσία αναφοράς τα οποία θερμαίνονται συγχρόνως. Στο "κλασικό DTA" (Εικόνα 3.16), μία ενιαία μονάδα-διάταξη η οποία έχει δυο συμμετρικές κοιλότητες (μία για το δείγμα και μία για την ουσία αναφοράς) θερμαίνεται στο εσωτερικό ενός ηλεκτρικού φούρνου. Το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη η διάταξη επιλέγεται έτσι ώστε να αποτελεί μια καλή αποθήκη θερμότητας (καλός αγωγός της θερμότητας) ενώ οι κυψελίδες στις οποίες τοποθετούνται οι ουσίες έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Αυτό επιτρέπει να καταγράψουμε με ακρίβεια τη διαφορική θερμοκρασία, ΔΤ, κατά τη διάρκεια ενός θερμικού κύκλου. Οι άκρες των θερμοζευγών έρχονται σε επαφή απ'ευθείας με τις ουσίες.



Εικόνα 3.16. Σχηματική απεικόνιση αρχής λειτουργίας διαφορικής θερμικής ανάλυσης και ένα τυπικό θερμογράφημα.

Η θερμική σταθμική ανάλυση στερεών (TGA) γίνεται σε συνδυασμό με τη διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και καταγράφονται ταυτόχρονα οι μεταβολές του βάρους του δείγματος (με τη βοήθεια ενσωματωμένου μικροζυγού) και οι μεταβολές (ενδόθερμες ή εξώθερμες) του δείγματος από την καμπύλη DTA.



Εικόνα 3.17. Τυπικές καμπύλες DTA υάλων. Δείχνονται οι θερμοκρασίες T_g , T_m , T_f και κρυστάλλωσης.

3.3.1 Θερμικός αναλυτής DTA

Οι θερμικές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν σε θερμικό αναλυτή DTA Pyris Diamond της εταιρείας Perkin Elmer (Εικόνα 3.18). Το δείγμα, σε μορφή σκόνης, τοποθετείται σε μικρό χωνευτήριο από αλούμινα, και αυτό τοποθετείται σε ειδική θέση επάνω στο μικροζυγό του οργάνου. Σε δεύτερο χωνευτήριο, το οποίο τοποθετείται επάνω στο μικροζυγό δίπλα στο προηγούμενο με το προς μέτρηση δείγμα, τοποθετείται σκόνη από δείγμα αναφοράς που ήταν καθαρή αλούμινα-α (θερμικά αδρανής). Ο μικροζυγός εισέρχεται σε ηλεκτρικό φούρνο όπου η θερμοκρασία ρυθμίστηκε να αυξάνεται με ρυθμό 5K/min ως τους 800°C. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιηθήκανε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα θερμικά χαρακτηριστικά του σώματος αναφοράς είναι γνωστά. Ο ίδιος θερμικός κύκλος (θέρμανση, ψύξη) επιβάλλεται τόσο στο δείγμα όσο και στο σώμα αναφοράς. Η κατάλληλη βαθμονόμηση που πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή μας επιτρέπει να καταγράψουμε όλα τα φαινόμενα που συμβαίνουν στο δείγμα κατά τη διάρκεια του θερμικού κύκλου.



Εικόνα 3.18. Θερμικός αναλυτής DTA Pyris Diamond της εταιρείας Perkin Elmer.

3.4 Πυκνότητα

3.4.1 Μετρήσεις πυκνότητας

Η πιο γνωστή μέθοδος μέτρησης της πυκνότητας βασίζεται στην αρχή του Αρχιμήδη. Το υγρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν νερό (πυκνότητα νερού 1g/cm³). Αρχικά μετριέται το βάρος της υάλου (m_{αέρα}) σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, η ύαλος βυθίζεται (ολόκληρος ο όγκος της), με τη βοήθεια ειδικά προσαρμοσμένης συσκευής αμελητέου (πρακτικά) όγκου, σε νερό και μετράται εκ νέου το βάρος της (m_{νερό}). Η διαφορά βάρους που παρατηρείται οφείλεται στην άνωση και ισούται με το βάρος του νερού που έχει εκτοπιστεί. Επειδή το νερό έχει πυκνότητα 1g/cm³, αυτή η διαφορά βάρους (σε g) ισούται με τον όγκο του νερού (σε cm³) που έχει εκτοπιστεί, δηλαδή με τον όγκο της υάλου που έχει βυθιστεί στο νερό. Η πυκνότητα της υάλου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{m_{\alpha \acute{e} \rho \alpha}}{m_{\alpha \acute{e} \rho \alpha} - m_{\nu \epsilon \rho \alpha \acute{e}}}$$
(3.1)

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις πυκνότητας φαίνεται στην Εικόνα 3.19 (αριστερά) και αποτελείται από έναν αναλυτικό ζυγό Kern-770 ακριβείας (±0.0001g), ένα ποτήρι ζέσεως 1000ml, ένα λεπτό σύρμα από Pt αμελητέου όγκου, ένα συρμάτινο (από Pt) υποδοχέα αμελητέου όγκου, μία βάση στήριξης για το ποτήρι ζέσεως και μια βάση στήριξης για το ζυγό.



Εικόνα 3.19. Πειραματική διάταζη για μετρήσεις πυκνότητας (αριστερά) και χημικής ανθεκτικότητας (δεξιά).

3.5 Χημική ανθεκτικότητα

3.5.1 Μετρήσεις χημικής ανθεκτικότητας

Η πειραματική διαδικασία για τη μέτρηση της χημικής ανθεκτικότητας περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα. Αρχικά μετράται το βάρος και η επιφάνεια της υάλου, στη συνέχεια η ύαλος τοποθετείται σε σφαιρική φυάλη μέσα σε 100ml απεσταγμένο νερό και έπειτα η σφαιρική φυάλη με την υπό μελέτη ύαλο τοποθετείται σε λουτρό ελαίου στους 90°C για διάφορους χρόνους. Τέλος, μετράται το βάρος της υάλου (αφού έχει στεγνώσει καλά). Ο υπολογισμός της χημικής ανθεκτικότητας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$Log D_R = log \ \frac{DW}{S*t}$$
(3.2)

όπου DW είναι η απώλεια βάρους σε g, S είναι η επιφάνεια του δοκιμίου σε cm², και t είναι ο χρόνος σε min.

Οι μετρήσεις της χημικής ανθεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν με τη πειραματική διάταξη της Εικόνας 3.19 (δεξιά), η οποία περιλαμβάνει θερμαινόμενο αναδευτήρα, λουτρό ελαίου, βάση στήριξης και κάθετους ψυκτήρες.

3.6 Υπολογιστική Κβαντική Χημεία

3.6.1 Εισαγωγή

Στις αρχές του 20ου αιώνα, διάσημες προσωπικότητες της Φυσικής Επιστήμης έδειξαν, με μια σειρά ιστορικών πειραμάτων, ότι, η συμπεριφορά των πολύ μικρών σωματιδίων, όπως τα ηλεκτρόνια, οι πυρήνες των ατόμων και τα μόρια, δεν περιγράφονται πλήρως από τους νόμους της κλασικής μηχανικής. Θεμελίωσαν, έτσι, μια νέα μηχανική, την Κβαντική Μηχανική. Η βάση της νέας αυτής θεωρίας είναι η κβάντωση της ενέργειας και η διττή φύση της ακτινοβολίας και των σωματιδίων. Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τον τρόπο εφαρμογής των θεωρητικών αρχών της κβαντομηχανικής σε διάφορα χημικά συστήματα αποτελεί την Κβαντική Χημεία. Αυτή, στηριζόμενη στις αρχές της κβαντικής θεωρίας και στη λύση της εξίσωσης Schrödinger, εξήγησε την ατομική και μοριακή δομή και χρησιμοποίησε τις εφαρμογές της θεωρίας στους κλάδους της, στην οργανική, στην ανόργανη, στην αναλυτική χημεία κ.α.

Οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών, όπως προαναφέρθηκε, αποτελούν στο σύνολό τους την υπολογιστική χημεία. Έτσι, λοιπόν, οι μέθοδοι χημικών υπολογισμών, με τη βοήθεια ικανών και αποτελεσματικών υπολογιστικών προγραμμάτων, κάνουν εφικτό τον υπολογισμό των δομών, των ενεργειών και άλλων ιδιοτήτων των μορίων και των στερεών. Με άλλα λόγια, ένας κβαντικός υπολογισμός μπορεί να δώσει δεδομένα για τη μοριακή δομή, την πυκνότητα φορτίου, την τάξη και τον τύπο του δεσμού, τις ενδοατομικές αποστάσεις, τη διπολική ροπή κ.τ.λ. Η προφανής αντίρρηση είναι ότι τα αποτελέσματα ίσως δεν είναι τόσο αξιόπιστα, αλλά οι δυνατότητες και οι αδυναμίες των κοινών μεθόδων είναι τόσο γνωστές ώστε να μπορούν να γίνουν πραγματικές εκτιμήσεις της πιθανής ακρίβειας. Μάλιστα, σε ορισμένες περιπτώσεις, τα αποτελέσματα των υπολογισμών ίσως είναι πιο αξιόπιστα από εκείνα των πειραμάτων. Το πιο σημαντικό, όμως, πλεονέκτημα των χημικών υπολογισμών είναι ότι παρόλο που τα αποτελέσματά τους συμπληρώνουν τις πληροφορίες που έχουν αποκτηθεί εργαστηριακά από πειράματα, μπορούν σε κάποιες περιπτώσεις να προβλέψουν και τα μη παρατηρούμενα, έως τώρα, χημικά φαινόμενα. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι, η υπολογιστική χημεία χρησιμοποιείται πλέον ευρέως στο σχεδιασμό και την κατασκευή νέων φαρμάκων και υλικών.

Μέχρι σήμερα, οι θεωρητικές μελέτες (θεωρητικοί χημικοί υπολογισμοί) που έχουν πραγματοποιηθεί σε μη κρυσταλλικά στερεά υλικά, όπως είναι οι ύαλοι, και αφορούν στο κομμάτι της έρευνας που χρησιμοποιεί την ab initio μοριακή θεωρία ως βάση υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής, είναι σχετικά περιορισμένες. Ένας πιθανός λόγος ίσως οφείλεται στη δυσκολία μοντελοποίησης ενός άμορφου στερεού συστήματος χρησιμοποιώντας ab initio υπολογιστικές κβαντικές χημικές μεθόδους. Παρά το γεγονός ότι ένα κρυσταλλικό στερεό μπορεί να προσεγγιστεί με διάφορα μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούν την περιοδικότητα του άπειρου συστήματος, η ίδια μεθοδολογία δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε μια θεωρητική μελέτη ενός υαλώδους συστήματος. Προηγούμενες θεωρητικές μελέτες με σκοπό τη μοντελοποίηση υάλων έχουν χρησιμοποιήσει μικρές ομάδες (clusters) ατόμων και ιόντων.^{33,34} Στην περίπτωση που το μέγεθος του μοντέλου cluster που χρησιμοποιείται είναι μικρό, τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν σχετικά με τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού είναι σχετικά περιορισμένα. Όταν αυξήσουμε το μέγεθος του cluster (π.χ. 40 άτομα), αυξάνουμε ασφαλώς το υπολογιστικό κόστος, μπορούν, όμως, να ληφθούν καλύτερα αποτελέσματα και να εξαχθούν πιο ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τη δομή του στερεού.^{35,36} Σύμφωνα με τα παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι πληροφορίες και τα αποτελέσματα από τα πειραματικά δεδομένα δεν δίνουν πάντα μια ολοκληρωμένη εικόνα της εσωτερικής δομής των υάλων, η προσομοίωση και μοντελοποίηση της δομής της υάλου με θεωρητικούς υπολογισμούς αποδεικνύεται ένα αρκετά χρήσιμο εργαλείο. Μεταξύ άλλων τεχνικών, οι υπολογισμοί με μοντέλα ομάδων (clusters) με βάση τη θεωρία μοριακών τροχιακών ab initio και χρήση της μεθόδου Hartree-Fock (HF) μας επιτρέπει να αναλύσουμε το περιβάλλον σύνταξης των κατιόντων, όπως επίσης και την ηλεκτρονιακή τους δομή, χωρίς τη χρήση εμπειρικών παραμέτρων που χρησιμοποιούν άλλες κβαντομηχανικές μέθοδοι, όπως η ευρέως διαδεδομένη θεωρία DFT.

3.6.2 Μέθοδοι από πρώτες αρχές (ab-initio methods)

Οι ημι-εμπειρικές, ab-initio και DFT μέθοδοι λογίζονται κβαντομηχανικές γιατί στηρίζονται στις βασικές αρχές και στους νόμους της κβαντικής θεωρίας. Ιδανικά, η πραγματική λύση για τέτοιου είδους προβλήματα θα έπρεπε να προκύπτει από τη λύση της εξίσωσης Schrödinger. Παρόλα αυτά, η εξίσωση αυτή δεν έχει λυθεί ποτέ αναλυτικά για συστήματα πολλών ηλεκτρονίων. Η επίλυση ενός τέτοιου προβλήματος απαιτεί αναγκαστικά την παραδοχή κάποιων προσεγγίσεων. Συγκεκριμένα, μπορεί να θεωρηθεί ότι η κυματοσυνάρτηση ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος είναι το προϊόν ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων. Αυτή είναι η ονομαζόμενη προσέγγιση HF (Hartree Fock) ενώ οι μέθοδοι που προκύπτουν απευθείας από την εφαρμογή αυτής της προσέγγισης, αποκαλούνται ab-initio.

Ένα χαρακτηριστικό στη θεωρία *Hartree* είναι ότι, για να βρούμε την κυματοσυνάρτηση ψ_i θα πρέπει να γνωρίζουμε προηγουμένως το δυναμικό V(r_i), το οποίο όμως για να το βρούμε πρέπει να γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση Ψ.



Εικόνα 3.20. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής υπολογισμών SCF.

Ανάλογα ισχύουν και για τα υπόλοιπα N-1 ηλεκτρόνια του πολυηλεκτρονιακού συστήματος. Το πρόβλημα αυτό λύθηκε από τον Hartree με την εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών επαναλήψεων (iterations), που στη συγκεκριμένη περίπτωση ονομάστηκε μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου (self-consistent field method), η οποία συμβολίζεται συντομογραφικά ως μέθοδος SCF. Η διαδικασία που ακολουθείται στη μέθοδο SCF εκφράζεται πολύ χαρακτηριστικά με το διάγραμμα ροής που δίνεται στην Εικόνα 3.20, το οποίο αποτελεί και τη βάση προγραμμάτων Η/Υ που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα.

Ο Fock, το 1930, εισήγαγε στη μέθοδο Hartree την αρχή της αντί-συμμετρίας των ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων (με αμοιβαία εναλλαγή της θέσης δυο μονοηλεκτρονιακών MO αλλάζει και το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης ψ), την οποία είχε αγνοήσει ο Hartree, ξεκινώντας, έτσι, τους υπολογισμούς SCF με μία προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση της μορφής των οριζουσών Slater και κάνοντας ταυτόχρονα χρήση της αρχής των μεταβολών. Πιο αναλυτικά, τα περισσότερα μόρια αποτελούνται από διπλά κατεχόμενα MO, με τα δυο ηλεκτρόνια να έχουν αντίθετο spin, το ένα προς τα πάνω και το άλλο προς τα κάτω. Εάν, λοιπόν, ορισθούν δύο συναρτήσεις spin, α και β, ως εξής :

$$\alpha(\uparrow) = 1 \qquad \beta(\downarrow) = 1$$

$$\alpha(\downarrow) = 0 \qquad \beta(\uparrow) = 0$$

τότε οι συναρτήσεις α και β έχουν τιμή ίση με τη μονάδα για ένα ηλεκτρόνιο με spin, αντίστοιχα προς τα πάνω ή προς τα κάτω. Πολλαπλασιασμός, στη συνέχεια, της συνάρτησης του κάθε MO με το α ή β συντελεί στο να περιληφθεί το spin του ηλεκτρονίου και στην ολική κυματοσυνάρτηση, ψ. Έτσι προκύπτουν τα τροχιακά spin, τα οποία είναι ορθοκανονικά εφόσον και τα MO που τα αποτελούν είναι ορθοκανονικά.

Επειδή η απλούστερη αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση, που αποτελείται από ένα συνδυασμό MO, είναι μια ορίζουσα, είναι δυνατό να ορισθεί μια τέτοια ορίζουσα για ένα σύστημα με n/2 συνολικά MO και n συνολικά ηλεκτρόνια. Αντιστοιχίζοντας, στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια σε αυτά τα MO σε ζεύγη με αντίθετο spin, καταργώντας τις συντεταγμένες χώρου (r_i) και υιοθετώντας την παύλα για να δηλώσει τη συνάρτηση spin β, προκύπτει η εξής ορίζουσα Slater :

	$(\phi_1)_1 \overline{(\phi_1)}_1 (\phi_2)_1 \overline{(\phi_2)}_1 \dots (\phi_{n/2})_1 (\overline{\phi_{n/2}})_1$	
	$(\phi_1)_2 (\overline{\phi_1})_2 (\phi_2)_2 (\overline{\phi_2})_2 \dots (\phi_{n/2})_2 (\overline{\phi_{n/2}})_2$	
Ψ (r) = 1/N!	· · · ·	(3.3)
	$(\phi_1)_n$ $(\overline{\phi_1})_n$ $(\phi_2)_n$ $\overline{(\phi_2)_n}$ $(\phi_{n/2})_n$ $(\overline{\phi_{n/2}})_n$	

Στην ορίζουσα αυτή, η κάθε σειρά προκύπτει με βάση όλες τις δυνατές αντιστοιχίσεις του ηλεκτρονίου i σε όλους τους συνδυασμούς των τροχιακών spin. Έξω από την ορίζουσα βρίσκεται η σταθερά κανονικοποίησης. Έτσι, η ανταλλαγή της θέσης δυο ηλεκτρονίων ισοδυναμεί με ανταλλαγή της θέσης δυο σειρών της ορίζουσας, γεγονός που προκαλεί την αλλαγή του προσήμου της. Δηλαδή, με την κατάστρωση αυτής της ορίζουσας προκύπτει μια αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση.

Η μέθοδος HF³⁷ αποτέλεσε την πρώτη προσέγγιση στα προβλήματα πολλών σωματιδίων. Με βάση την εξίσωση Schrödinger και υιοθετώντας την προσέγγιση πακτωμένων πυρήνων (Born-Oppenheimer) αλλά και την αρχή της αντισυμμετρίας, προέκυψαν οι εξισώσεις Hartree-Fock, οι οποίες αποτελούν την εφαρμογή της μεθόδου των μεταβολών για την εύρεση των βέλτιστων τροχιακών spin που εισέρχονται στην κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης ενός ηλεκτρονιακού συστήματος,

 $\Psi_0(1,2,...,N) = |\chi_1(1)\chi_2(2)...\chi_N(N)|$

Η προς ελαχιστοποίηση συνάρτηση είναι η ενέργεια της βασικής κατάστασης του συστήματος, που δίνεται από τη σχέση,

$$E_{0} = \frac{\langle \Psi_{0} \mid \mathbf{H} \mid \Psi_{0} \rangle}{\langle \Psi_{0} \mid \Psi_{0} \rangle}$$

όπου Ĥ είναι ο ολικός ηλεκτρονιακός τελεστής Hamilton

$$\widehat{H} = -\sum_{t=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_{t}^{2} - \sum_{t=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{t=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}}$$

και οι προς βελτιστοποίηση παράμετροι είναι τα ίδια τα τροχιακά spin. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας οδηγεί στις εξισώσεις Hartree-Fock,

$$f_i(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1), t = 1, 2, ..., N$$

όπου ε_i είναι η ενέργεια του τροχιακού spin *i* και f_i ο τελεστής Fock.

Έτσι, στη θεωρία HF, ένα πολυηλεκτρονιακό πρόβλημα ανάγεται σε μια σειρά μονοηλεκτρονιακών προβλημάτων, όπου ο τελεστής Fock είναι άθροισμα δύο μονοηλεκτρονιακών τελεστών (τελεστής *h_i*(1), η αναμενόμενη τιμή του οποίου είναι η κινητική και η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου 1 στο τροχιακό spin *i*, και τελεστής u^{HF}(1) της δυναμικής ενέργειας). Οι εξισώσεις που δίνουν τους δύο αυτούς τελεστές δεν είναι γραμμικές και επιλύονται μόνο επαναληπτικά. Συγκεκριμένα, επιλέγεται ένα αρχικό σύνολο τροχιακών spin, με βάση το οποίο υπολογίζονται οι δύο εξισώσεις, δηλαδή καταστρώνεται οι εξισώσεις Hartree-Fock και προκύπτει ένα νέο σύνολο τροχιακών spin. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε επανειλημμένους κύκλους έως ότου το υπολογιζόμενο πεδίο Hartree-Fock δεν αλλάζει ή το σύνολο των τροχιακών spin ταυτιστεί με τις ιδιοσυναρτήσεις του. Η μέθοδος αυτή καλείται μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self Consistent Field).

Αριθμητικές λύσεις των εξισώσεων ΗF επιτυγχάνονται μόνο για τα άτομα, ενώ στα μόρια η επίλυσή τους είναι αδύνατη. Έτσι, σε πρακτικές εφαρμογές της μεθόδου, τα μοριακά τροχιακά, MO, εκφράζονται προσεγγιστικά ως γραμμικοί συνδυασμοί ενός καθορισμένου συνόλου ορθοκανονικών συναρτήσεων που είναι γνωστό ως σύνολο βάσης (basis set).

$$\mathrm{MO}_{i} = \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu i} \chi_{\mu} \tag{3.4}$$

Έτσι, το πρόβλημα ανάγεται στην εύρεση των συντελεστών του αναπτύγματος για κάθε ΜΟ. Μετέπειτα, η μέθοδος εξελίχθηκε περαιτέρω και σε άλλες μορφές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία με τον όρο "post-Hartree-Fock" και χρησιμοποιούνται ως μέθοδοι για τη μελέτη πολυηλεκτρονικών συστημάτων, στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer, δίνοντας βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με τη Hartree-Fock. Οι μέθοδοι αυτές χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σε αυτές που στηρίζονται στην αρχή μεταβολών και σε αυτές που στηρίζονται στη θεωρία διαταραχών. Ως σημαντική "post-Hartree- Fock" προσέγγιση από αυτές που στηρίζονται στην αρχή μεταβολών θεωρείται η μέθοδος "Configuration Interaction" (CI), που είναι εξαιρετικά ακριβής και ταυτόγρονα κομψή στη θεωρητική της βάση, όμως είναι ιδιαίτερα απαιτητική υπολογιστικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εφαρμογή της μόνο σε σγετικά μικρά συστήματα.

3.6.3 Σύνολα βάσης

Μια κυματοσυνάρτηση ενός πολύπλοκου συστήματος ηλεκτρονίων μπορεί να γραφτεί και ως γραμμικός συνδυασμός ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων. Το σύνολο αυτό είναι προκαθορισμένο και ονομάζεται σύνολο βάσης. Τα σύνολα βάσης μοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά, αλλά ως σύνολο βάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε σύνολο συναρτήσεων. Μπορεί να ερμηνευτεί ως περιορισμός του κάθε ηλεκτρονίου σε μια συγκεκριμένη περιογή του χώρου. Μικρότερα σύνολα βάσης σημαίνει περισσότερους περιορισμούς στα ηλεκτρόνια και όχι καλή προσέγγιση των μοριακών τροχιακών. Αντίστοιχα, μεγαλύτερα σύνολα βάσης σημαίνει λιγότερους περιορισμούς στα ηλεκτρόνια με καλή και ακριβή προσέγγιση των μοριακών τροχιακών καθώς και απαιτήσεις μεγαλύτερης υπολογιστικής δύναμης. Οι συναρτήσεις βάσης πρέπει να είναι κανονικοποιημένες. Οι υπολογισμοί με τη χρησιμοποίηση ενός πλήρους συνόλου συναρτήσεων θα ήταν βελτιωμένοι ως προς την ακρίβειά τους, αλλά πρακτικά αδύνατοι. Έτσι, καταφεύγουμε σε δοκιμασμένα σύνολα βάσης που διαθέτει η κβαντική γημεία (γύρω στα 100 σύνολα βάσης), και κάνουμε την επιλογή μας με γνώμονα την ακρίβεια, την ευελιξία και την ευκολία στην εφαρμογή τους.

Οι συναρτήσεις βάσης αναφέρονται ως πρωταρχικές (primitives) συναρτήσεις ενώ οι διάφοροι συνδυασμοί τους ως συμπυκνωμένες (contracted) συναρτήσεις. Έτσι,

για παράδειγμα, ένα μοριακό τροχιακό μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός πρωταρχικών συναρτήσεων, αλλά μπορεί και να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός συμπυκνωμένων συναρτήσεων βάσης που η κάθε μια αποτελεί γραμμικό συνδυασμό πρωταρχικών συναρτήσεων με συγκεκριμένους συντελεστές. Δύο είναι οι τύποι των πρωταρχικών συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιούνται στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς SCF, τα τροχιακά τύπου Slatter (STO) και τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO).

Τα τροχιακά τύπου Slatter (STO) αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις της μορφής:

$$\chi_{min}(r,\theta,\varphi) = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
(3.5)

όπου, N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης και $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές. Τα STO αποτελούν τις καλύτερες πρωταρχικές συναρτήσεις βάσης σε ατομικούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς SCF και αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι αυτά παρέχουν μια σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης, τόσο στο χώρο κοντά στον πυρήνα, όσο και στις απομακρυσμένες από τον πυρήνα περιοχές. Όμως, η χρησιμοποίησή τους στους μοριακούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς παρουσιάζει μεγάλες δυσκολίες, αφού ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων ως προς τις πολυκεντρικές συναρτήσεις των μορίων είναι πολύ δύσκολος, αν όχι αδύνατος.

Τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO) αποτελούν συναρτήσεις της μορφής :

$$\chi_{nlm}(r,\theta,\varphi,\zeta) = N_{n\zeta}r^{n-1}\exp(-\zeta r^2)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
(3.6)

Διαφέρουν από τα STO στο εκθετικό μέρος και τέτοιες συναρτήσεις έχουν το πλεονέκτημα να μας δίνουν πολυκεντρικές συναρτήσεις εύκολα ολοκληρώσιμες, γι' αυτό και αποτελούν τις κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες πρωταρχικές συναρτήσεις στους μοριακούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Όμως τα GTO δεν μας παρέχουν σωστή συμπεριφορά των συναρτήσεων, τόσο στο χώρο κοντά στον πυρήνα, όσο και στις απομακρυσμένες περιοχές. Λόγω, όμως, των υπολογιστικών τους πλεονεκτημάτων, αντικαθιστούν τα τροχιακά τύπου Slater στους

κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Για την περιγραφή μιας συνάρτησης STO χρησιμοποιούνται συνήθως περισσότερα από ένα τροχιακά τύπου Gauss. Όσο περισσότερα τροχιακά τύπου Gauss αντικαθιστούν ένα τροχιακό τύπου Slater, τόσο το καλύτερο.

Αν θέλουμε να επικεντρωθούμε μόνο στη στοιβάδα σθένους, δίνοντας παράλληλα μεγαλύτερη ευκαμψία σε ένα σύνολο βάσης STO-NG, μπορούμε να διακρίνουμε τα τροχιακά της στοιβάδας αυτής σε "εσωτερικά" και "εξωτερικά" και να επιτρέψουμε σε αυτά να μεταβάλλονται ανεξάρτητα στους υπολογισμούς. Στην περίπτωση αύτη έχουμε τα σύνολα βάσης "διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (split valence basis sets)". Τα σύνολα αυτά έχουν γενικό τύπο STO 1-mnG, όπου τα 1, m, n μας δίνουν τον αριθμό των GTO που προσομοιάζουν τα τροχιακά των εσωτερικά" τροχιακά της στοιβάδας σθένους και τα "εξωτερικά" τροχιακά της στοιβάδας σθένους και τα "εξωτερικά" τροχιακά της ίδιας στοιβάδας, αντίστοιχα.



Εικόνα 3.21. Σύνολο βάσης 3-21 G.

Για παράδειγμα το σύνολο βάσης STO 3-21G (Εικόνα 3.21) περιέχει 3 GTO, που περιγράφουν τα τροχιακά των εσωτερικών στοιβάδων, 2 GTO, που περιγράφουν ένα σύνολο "εσωτερικών" ατομικών τροχιακών (στοιβάδα σθένους), και 1 GTO, που περιγράφει ένα σύνολο "εξωτερικών" ατομικών τροχιακών (στοιβάδα σθένους).

3.7 Μοντελοποίηση Μοριακής Δυναμικής

3.7.1 Εισαγωγή στη Μοριακή Δυναμική

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι τα αποτελέσματα των υπολογιστικών προσομοιώσεων μπορούν να επιβεβαιωθούν με τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις έχουν καταφέρει να δημιουργήσουν αυτήν την αναγκαία σύνδεση θεωρίας και πειράματος. Ο σκοπός της προσομοίωσης είναι να μοντελοποιήσει ένα σύστημα, με τη βοήθεια στις μέρες μας, ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Η υπολογιστική προσομοίωση αποτελεί μια θεωρητική μέθοδο, αφού παρέχει τη δυνατότητα χρήσης ποικίλων προσομοιωτικών μοντέλων. Επίσης, η προσομοίωση μπορεί να θεωρηθεί και υπολογιστικό πείραμα, και μάλιστα παρέχει τη δυνατότητα σύνδεσης της θεωρίας με το πείραμα. Στην Εικόνα 3.22 παρουσιάζεται ο διπλός ρόλος της προσομοίωσης, δηλαδή ο ρόλος της σαν "γέφυρα" μεταξύ μοντέλων και θεωρητικών προβλέψεων, καθώς και ο ρόλος της σαν συνδετικός κρίκος μεταξύ των μοντέλων προσομοίωσης και των πειραματικών αποτελεσμάτων.



Εικόνα 3.22. Σύνδεση μεταξύ πειράματος, θεωρίας και υπολογιστικής προσομοίωσης.³²

Η υπολογιστική προσομοίωση παρέχει πολλές σημαντικές λεπτομέρειες του εξεταζόμενου συστήματος σε μικροσκοπικό επίπεδο, οι οποίες βασίζονται σε παραμέτρους, όπως είναι οι μάζες των ατόμων, οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, η μοριακή γεωμετρία κ.α. Επίσης, η υπολογιστική προσομοίωση παρέχει πληροφορίες για τις μακροσκοπικές ιδιότητες που έχουν εξαιρετικά υψηλό πειραματικό ενδιαφέρον, και είναι προς στιγμήν τεχνολογικά χρήσιμες. Μπορεί να είναι αρκετά δύσκολο ή και αδύνατον να δημιουργηθούν πραγματικά πειράματα κάτω από ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας ή πίεσης, τις οποίες όμως, ένας υπολογιστής μπορεί να ορίσει χωρίς να αντιμετωπίσει καμία απολύτως δυσκολία.³²

3.7.2 Εισαγωγή στη μοριακή μοντελοποίηση

Ο όρος "μοριακή" προφανώς εκφράζει ετυμολογικά σύνδεση με τα μόρια. Το αγγλικό λεξικό της Οξφόρδης ορίζει ως "μοντέλο" μια απλή ή ιδεατή περιγραφή ενός συστήματος ή μιας διαδικασίας, συχνά σε μαθηματικούς όρους, που επινοήθηκε για να διευκολύνει ποικίλους υπολογισμούς ή προβλέψεις. Οι πιο χαρακτηριστικές μέθοδοι προσομοιώσεων της σημερινής εποχής, είναι η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής καθώς και η μέθοδος Monte Carlo.

Η Μοριακή Δυναμική (Molecular Dynamics – MD) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από τους Alder και Wainwright στα τέλη της δεκαετίας του 1950, με σκοπό τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σκληρών σφαιρών. Σύντομα προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα ακόμα και για την συμπεριφορά των απλών υγρών. Η πρώτη ολοκληρωμένη προσομοίωση μοριακής δυναμικής ενός ρεαλιστικού συστήματος επιτεύχθηκε από τους Rahman και Stillinger το 1974, οι οποίοι προσομοίωσαν επιτυχώς το υγρό νερό. Λόγω των επαναστατικών πλεονεκτημάτων της σύγχρονης τεχνολογίας των ηλεκτρονικών υπολογιστών καθώς και λόγω των συνεχών αλγοριθμικών βελτιώσεων, η μοριακή δυναμική έχει αποτελέσει χρήσιμο εργαλείο σε πολλές υποκατηγορίες της φυσικής και της χημείας. Ακόμα και στη σημερινή εποχή, η μοριακή δυναμική αποτελεί ένα σημαντικό μέσο μελέτης της δομής και δυναμικής των μακρομορίων, όπως π.χ. οι πρωτεΐνες, ή τα νουκλεϊκά οξέα.

Με βάση το μοντέλο που επιλέγεται προκειμένου να αναπαρασταθεί ένα φυσικό σύστημα, οι μέθοδοι μοριακής δυναμικής χωρίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες. Σύμφωνα με την κλασική μηχανική, τα μόρια που προσομοιώνονται

μέσω της μοριακής δυναμικής αντιμετωπίζονται σαν κλασικά αντικείμενα. Οι νόμοι της κλασικής μηχανικής, όπως π.χ. ο 2^{ος} νόμος του Νεύτωνα (F=ma), είναι αυτοί που προσδιορίζουν τη δυναμική του συστήματος.

Η μοριακή δυναμική είναι μια ντετερμινιστική τεχνική, αφού για δεδομένες αρχικές ταχύτητες και θέσεις, η εξέλιξη του συστήματος στο χρόνο είναι πλήρως καθορισμένη. Στην περίπτωση προσομοίωσης υάλων, ένας προεπιλεγμένος αριθμός σωματιδίων συλλέγεται σε μια υπολογιστική κυψελίδα κυβικού σχήματος συνήθως με κάποια συγκεκριμένη πυκνότητα και στοιχειομετρία του υπό μελέτη υλικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις δεν ενδιαφερόμαστε για την κίνηση του κάθε ατόμου ξεχωριστά, αλλά για τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού που εξετάζουμε. Η πληροφορία που μας δίνει η μοριακή δυναμική μπορεί να παραμετροποιηθεί κατά μέσο όρο για όλα τα άτομα του συστήματος και παράλληλα με το πέρας του χρόνου, μπορεί να αποκτήσει θερμοδυναμικές διαστάσεις.

Όπως και σε ένα πραγματικό εργαστηριακό πείραμα, έτσι και στην υπολογιστική προσομοίωση, απαιτείται μια συγκεκριμένη μεθοδολογία προκειμένου το αποτέλεσμα να χαρακτηριστεί ως επιτυχές. Αρχικά, επιλέγονται οι βασικές παράμετροι του πειράματος, όπως π.χ. το μέγεθος και η πυκνότητα του κελιού προσομοίωσης, ο αριθμός και τα φορτία των ατόμων κλπ. Στη συνέχεια, επιλέγεται το κατάλληλο δυναμικό στο οποίο υπακούουν τα άτομα, καθώς και οι συνθήκες που θα επικρατήσουν κατά τη διάρκεια του πειράματος, όπως π.χ. η θερμοκρασία, η πίεση, ο όγκος κλπ. Τέλος, το ανάλογο αρχείο εξόδου είναι διαθέσιμο για περαιτέρω ανάλυση, ανάλογα με τις απαιτήσεις του χρήστη.

3.7.3 Προσομοίωση υάλων και συνοριακές συνθήκες

Στην περίπτωση προσομοίωσης υάλων, η αρχική κυψελίδα (κουτί) που επιλέγεται περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό εσωκλειόμενων ατόμων σε έναν αρχικό περιορισμένο όγκο και αναπαριστά σε πραγματικό χρόνο την ψύξη των ατόμων. Φυσικά, ένα στερεό θεωρείται ότι έχει άπειρη έκταση, ενώ η επιλεγμένη κυψελίδα δεν έχει, καθώς επίσης και τα άτομα τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια της παραλληλεπίπεδης κυψελίδας δεν έχουν άτομα γειτνίασης σε όλες τις κατευθύνσεις (Εικόνα 3.23).



Εικόνα 3.23. Σχηματική απεικόνιση των περιοδικών συνοριακών συνθηκών (κυψελίδα).

Αυτά τα δύο προβλήματα λύνονται επιτρέποντας τη κυψελίδα να επαναλαμβάνεται στο χώρο, σαν μοναδιαία κυψελίδα σε κρύσταλλο Bravais, καθορίζοντας ένα άπειρο σύστημα, αφού η περιοδική επανάληψή της μπορεί να γεμίσει ολόκληρο το χώρο με τον αρχικό σχηματισμό και τα αντίγραφά του. Αυτό σημαίνει ότι, αν ένα άτομο βρίσκεται σε κάποια θέση **r** μέσα στον αρχικό περιορισμένο όγκο, τότε αυτό αντιπροσωπεύει ένα άπειρο σύνολο από άτομα, τα οποία είναι περιοδικές εικόνες του. Αυτό σημαίνει ότι, όταν ένα άτομο εγκαταλείπει το *κουτί* από το δεξιό για παράδειγμα όριό του, τότε αυτό μπορεί να ταυτοποιηθεί με ένα άλλο άτομο που εισέρχεται στο κουτί από το αριστερό όριο του κουτιού. Το σύστημα που παράγεται με αυτόν τον τρόπο μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει άπειρο μέγεθος και άπειρο αριθμό ατόμων. Επομένως, ενώ προσομοιώνεται ένα πεπερασμένο σύνολο ατόμων μέσα σε ένα αρχικό κουτί, στην πραγματικότητα είναι σαν να προσομοιώνεται ένα άπειρο σύστημα.

Το πιο γνωστό δυναμικό αλληλεπίδρασης στις περιπτώσεις προσομοίωσης υαλωδών συστημάτων είναι το δυναμικό Lennard Jones (Εικόνα 3.24). Το συγκεκριμένο δυναμικό αναφέρεται σε ένα ζεύγος ατόμων i και j τα οποία έχουν τα αντίστοιχα διανύσματα θέσης \mathbf{r}_i και \mathbf{r}_j :

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \ge r_c \end{cases}$$
(3.7)

όπου $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ και $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$. Η παράμετρος ε αντιστοιχεί στο βάθος του πηγαδιού δυναμικού και η παράμετρος σ αφορά σε μια πεπερασμένη απόσταση στην οποία το δυναμικό μεταξύ των σωματιδίων είναι μηδέν. Τα άτομα απωθούνται σε μικρές αποστάσεις, στη συνέχεια έλκονται και τελικά αποκόπτονται σε μια χαρακτηριστική οριακή απόσταση \mathbf{r}_c . Κάθε ζεύγος αντιμετωπίζεται ξεχωριστά ενώ τα υπόλοιπα γειτονικά άτομα δεν ασκούν επιρροή στη μεταξύ τους δύναμη.



Εικόνα 3.24. Βασική μορφή δυναμικού Lennard Jones.

Η δύναμη που αντιστοιχεί γενικά σε ένα δυναμικό u(r) είναι:

$$\mathbf{f} = -\nabla u(\mathbf{r}) \tag{3.8}$$

οπότε η δύναμη που ένα άτομο j ασκεί σε ένα άτομο i είναι:

$$\boldsymbol{f}_{ij} = \left(\frac{48\epsilon}{\sigma^2}\right) \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^8 \right] \boldsymbol{r}_{ij}$$
(3.9)

υπό την προϋπόθεση ότι $r_{ij} < r_c$, ενώ σε διαφορετική περίπτωση η δύναμη μηδενίζεται. Όσο η απόσταση r αυξάνει και τείνει προς την r_c , η δύναμη μειώνεται στο μηδέν προκειμένου να μην υπάρξει ασυνέχεια στη δύναμη και το δυναμικό. Οι εξισώσεις κίνησης ακολουθούν το 2° νόμο του Νεύτωνα:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i = \sum_{\substack{j=1\\(j\neq i)}}^{N_m} \mathbf{f}_{ij}$$
(3.10)

όπου το άθροισμα υπολογίζεται για όλα τα N_m άτομα, εκτός του ίδιου του ατόμου i (m η ατομική μάζα). Με βάση τον τρίτο νόμο του Νεύτωνα, καταλήγουμε ότι f_{ji} =- f_{ij} , έτσι ώστε κάθε ζευγάρι ατόμων να εξετάζεται μια μοναδική φορά.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, οι ύαλοι που υπόκεινται σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι προϊόντα υπερταχείας ψύξης διότι, ακόμη κι αν χρησιμοποιείται ένα χρονικό βήμα της τάξης των ps και ένα βήμα μεταβολής της θερμοκρασίας 10K, τότε η ταχύτητα ψύξης αγγίζει τους 10¹¹K/s. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται ότι οι ύαλοι της μοριακής δυναμικής ξεφεύγουν κατά πολύ από τις συνθήκες της αντίστοιχης εργαστηριακής τους παρασκευής, όπου η ταχύτητα ψύξης δεν ξεπερνά τους 100K/s. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα της μοριακής δυναμικής συμφωνούν με τα αντίστοιχα εργαστηριακά παρά τις εξαιρετικά υψηλές ταχύτητες ψύξης που χρησιμοποιεί. Οι πολύ υψηλές ταχύτητες ψύξης, όμως, δεν είναι ο μόνος περιορισμός, γιατί η μοριακή δυναμική χρησιμοποιεί δυναμικά προερχόμενα από κεντρικές δυνάμεις, και έτσι είναι κατάλληλη για υπολογισμούς ιοντικών υάλων, συγκεκριμένα. Επίσης μπορεί να μελετήσει και την περίπτωση μεταλλικών υάλων με την υποβολή ψευδο-δυναμικών στις αρχικές συνθήκες, όμως δεν είναι ικανή να περιγράψει μεγαλύτερα ομοιοπολικά συστήματα όπου το δυναμικό προέρχεται από μη κεντρικές δυνάμεις. Για την περίπτωση πολυπλοκότερων συστημάτων αναπτύχθηκαν νέοι τρόποι προσομοίωσης, όπως οι κβαντο-χημικοί υπολογισμοί, οι οποίοι αποτελούν κι αυτοί ένα μέρος θεωρητικής μελέτης της παρούσης διατριβής και ακολουθούν στη συνέγεια.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4[°]

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

4.1 Παρασκευή δυαδικών και τριαδικών υάλων

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

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο, (NH₄)₂HPO₄, σκόνη καθαρότητας 98%, MB=132.06, από τη Sigma-Aldrich.
- Τριοξείδιο του βορίου, B₂O₃, σκόνη καθαρότητας 98.5%, MB=69.62, από την Alfa Aesar.
- Βορικό οξύ, H₃BO₃, σκόνη καθαρότητας 99.5%, MB=61.83, από τη Sigma-Aldrich.
- Ανθρακικό στρόντιο, SrCO₃, σκόνη καθαρότητας 99.995%, MB=147.63, από τη Sigma-Aldrich.
- Ανθρακικό βάριο, BaCO₃, σκόνη καθαρότητας 99+%, M.B=197.35, από τη Sigma-Aldrich.
- Οξείδιο του κασσιτέρου, SnO, σκόνη καθαρότητας 99+%, M.B=134.69, από τη Sigma-Aldrich.
- Ενεργός άνθρακας, C, χημικά ενεργοποιημένος.

Για να είναι δυνατή η παραγωγή βοριοφωσφορικών υάλων κασσιτέρου, πρέπει η ατμόσφαιρα παραγωγής τους να μην είναι οξειδωτική. Αυτός είναι και ο λόγος που μέχρι τώρα η παρασκευή τους αναφέρεται να γίνεται σε ατμόσφαιρα αργού³⁸⁻⁴⁰ καθώς η οξειδωτική ατμόσφαιρα ευνοεί την οξείδωση του δισθενούς κασσιτέρου σε τετρασθενή. Για τη δημιουργία της αναγωγικής ατμόσφαιρας, η παρασκευή τους έγινε χωρίς τη χρήση αργού, με την προσθήκη ενεργού άνθρακα στο μίγμα των αρχικών αντιδραστηρίων,. Έτσι, σε όλες τις βοριοφωσφορικές υάλους SnO, προστέθηκε 1%κ.β. ενεργός άνθρακας στα αρχικά αντιδραστήρια.

Κατάλληλες ποσότητες από τα αντιδραστήρια ζυγίστηκαν αρχικά σε αναλυτικό ζυγό Kern-770, κονιορτοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη για αρκετά λεπτά και τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια πορσελάνης για το στάδιο της προθέρμανσης. Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες καθώς και ο χρόνος τήξης κυμάνθηκαν σε εξάρτηση πάντα από την αρχική σύσταση της υάλου. Το στάδιο αυτό έγινε για μία ώρα στους 500°C για τα βοριοφωσφορικά συστήματα στροντίου και βαρίου και για μισή ώρα στους 250°C για το βοριοφωσφορικό σύστημα κασσιτέρου, σε φούρνο της εταιρίας Termolab, υψηλών θερμοκρασιών. Σκοπός αυτής της προθέρμανσης ήταν η σταδιακή απομάκρυνση από το τελικό μίγμα του νερού και της αμμωνίας (Εξίσωση 4.1) από το φωσφορικό αμμώνιο ώστε να αποφευχθεί η ψαθυροποίηση των χωνευτηρίων πλατίνας που χρησιμοποιήθηκαν στο δεύτερο στάδιο της έψησης για τις υάλους στροντίου και βαρίου.

$$2(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{PO}_4 \rightarrow \mathrm{P}_2\mathrm{O}_5 + 2\mathrm{NH}_3\uparrow + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O}\uparrow \tag{4.1}$$

Επιπλέον με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται και η τάση του φωσφόρου για εξάχνωση στο δεύτερο στάδιο.

Τα μίγματα στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας και τοποθετήθηκαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρίας Termolab. Ο χρόνος παραμονής στο φούρνο και οι θερμοκρασίες παρασκευής διέφεραν αναλόγως του αρχικού συστήματος και της ποσότητας του μείγματος. Η ταχεία ψύξη των τηγμάτων έγινε με χύτευση των τηγμάτων μεταξύ δύο λείων μεταλλικών πλακών ορείχαλκου με τη μέθοδο του splat-cooling (Εικόνα 4.1). Η ταχεία μεταφορά θερμότητας μέσω της επαφής του τήγματος με ένα υλικό (π.χ. ορείχαλκος) υψηλής θερμικής αγωγιμότητας και ανθεκτικότητας έναντι στη διαβρωτική ικανότητα της τηγμένης υάλου οδηγεί στην παρασκευή επίπεδων κομματιών υάλου πάχους λίγων χιλιοστών. Η ταχύτητα ψύξης που επιτυγχάνεται με τον τρόπο αυτό είναι της τάξης των 10³-10⁴K/s.



Εικόνα 4.1. Λείες μεταλλικές πλάκες ορείχαλκου για ταχεία ψύξη τηγμάτων.

Με την παραπάνω μέθοδο παρασκευάστηκαν οι παρακάτω τριαδικές ύαλοι:

- 1. xSrO·(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40 $\leq x \leq 0.68$),
- 2. xBaO·(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.53),
- 3. 0.67SnO·(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, (0 \leq x \leq 0.16).

Παρασκευάστηκαν επίσης μεμονωμένα οι ακόλουθοι δυαδικοί ύαλοι:

- 1. xSrO·(1-x)P₂O₅, (0.60 $\leq x \leq 0.75$),
- 2. xSrO·(1-x)B₂O₃, (0.60 $\leq x \leq 0.75$),
- 3. xSnO·(1-x)P₂O₅, (0.25 $\leq x \leq 0.75$).

Η αύξηση του ποσοστού του οξειδίου των συγκεκριμένων τροποποιητών αυξάνει το βαθμό δυσκολίας της υαλοποίησης. Για το λόγο αυτό, ύαλοι με υψηλό x, όπως θα δούμε στη συνέχεια, απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στο φούρνο. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και παρατεταμένους χρόνους τήξης, πάντως, συχνά παρατηρείται δυσκολία υαλοποίησης λόγω αλλαγών στη στοιχειομετρία των υάλων. Έτσι οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι τήξης που παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες των συστημάτων που μελετήθηκαν, επιλέχθηκαν με γνώμονα ώστε η υαλοποίηση να είναι μεν εφικτή αλλά και οι τελικές χημικές συστάσεις των υάλων (όπως προκύπτουν από μετρήσεις XRF για τις βοριοφωσφορικές υάλους στροντίου) να παραμένουν όμοιες με τις ονομαστικές.

4.1.1 Τα συστήματα SrO-B₂O₃-P₂O₅, SrO- P₂O₅ και SrO-B₂O₃

Στην Εικόνα 4.2 παρουσιάζεται το τριαδικό διάγραμμα φάσεων SrO-B₂O₃-P₂O₅, επί του οποίου σημειώνονται οι συστάσεις των υάλων και κρυσταλλικών ενώσεων που παρασκευάστηκαν. Οι άσπροι κύκλοι αντιστοιχούν σε συστάσεις υάλων, οι μαύροι κύκλοι σε συστάσεις που κρυστάλλωσαν κατά την παρασκευή και οι κύκλοι με διαγράμμιση σε επιθυμητές κρυσταλλικές ενώσεις που παρασκευάστηκαν.



Εικόνα 4.2. Τριγωνικό διάγραμμα του συστήματος $SrO-B_2O_3-P_2O_5$. Με το σύμβολο (ο) σημειώνεται σύσταση υάλου, με (•) σύσταση που κρυσταλλώθηκε κατά την ψύζη και με το σύμβολο (\varnothing) επιθυμητή κρυσταλλική ένωση που παρασκευάστηκε.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται, για το παραπάνω σύστημα, ξεχωριστά οι συστάσεις των υάλων που παρασκευάστηκαν μαζί με τις υπόλοιπες λεπτομέρειες για τις συνθήκες παρασκευής.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ SrO-B2O3-P2O5 (mol%)	XPONOΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (min)	ΘΕΡΜ/ΣΙΑ ΤΗΞΗΣ (°C)	ΤΡΟΠΟΣ ΨΥΞΗΣ	МОРФН	
0.40-0.40-0.20	10	1500	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.45-0.37-0.18	10	1500	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.48-0.35-0.17	15	1500	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.50-0.34-0.16	15	1500	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.53-0.32-0.15	15	1500	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.56-0.30-0.14	20	1500	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.62-0.26-0.12	20	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.68-0.22-0.10	20	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.70-0.20-0.10	30	1600	Splat cooling	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ*	
0.75-0.17-0.08	30	1600	Splat cooling	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ*	
0.60-0.40-0.00	20	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.60- 0.00 -0.40	20	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.67-0.33-0.00	20	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
		1000	Αργή ψύξη ΕΠΙΘΥΜΗΤΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ		
0.67-0.00-0.33	20	1600	Splat cooling ΥΑΛΟΣ		
		1000	Αργή ψύξη	ΕΠΙΘΥΜΗΤΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ	
0.75-0.25-0.00	30	Splat cooling		ΥΑΛΟΣ	
	50	1000	Αργή ψύξη	ΕΠΙΘΥΜΗΤΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ	
0.75.0.00.0.25	20	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ	
0.75-0.00-0.25	30	1000	Αργή ψύξη	ΕΠΙΘΥΜΗΤΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ	

Πίνακας 4.1. Συστάσεις υάλων και συνθήκες παρασκευής των υάλων του συστήματος SrO-B₂O₃-P₂O₅, όπως και αντίστοιχων δυαδικών υάλων και επιθυμητών κρυσταλλικών ενώσεων.

*με βάση οπτική παρατήρηση, αδιαφάνεια και φασματοσκοπική μελέτη Raman.

Για στοιχειακή ανάλυση των υάλων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ. Στην Εικόνα 4.3 παρουσιάζεται η εξάρτηση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°

του λόγου των εντάσεων φθορισμού Sr/P από τον ονομαστικό λόγο στις διάφορες συστάσεις των υάλων. Όπως παρατηρείται, η γραμμική εξάρτηση του λόγου των εντάσεων που εμφανίζεται και στις δύο γραμμές με τις ονομαστικές συστάσεις των υάλων, πιστοποιεί την αντίστοιχη αύξηση του περιεχομένου SrO στις υάλους που μελετήθηκαν (η απόκλιση από τις αρχικές ονομαστικές συστάσεις είναι μικρή).



Εικόνα 4.3. Εξάρτηση του λόγου έντασης φθορισμού Sr/P από την ονομαστική σύσταση των υάλων του συστήματος SrO- B_2O_3 - P_2O_5 .

4.1.2 Το σύστημα BaO-B₂O₃-P₂O₅

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζεται το τριαδικό διάγραμμα φάσεων BaO-B₂O₃-P₂O₅, επί του οποίου σημειώνονται οι συστάσεις των υάλων και κρυσταλλικών ενώσεων που παρασκευάστηκαν. Οι άσπροι κύκλοι αντιστοιχούν σε συστάσεις υάλων και οι μαύροι κύκλοι σε συστάσεις που κρυστάλλωσαν κατά την παρασκευή.



Εικόνα 4.4. Τριγωνικό διάγραμμα του συστήματος $BaO-B_2O_3-P_2O_5$. Με το σύμβολο (ο) σημειώνεται σύσταση υάλου ενώ με (•) σύσταση που κρυσταλλώθηκε κατά την ψύζη.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται, για το παραπάνω σύστημα, ξεχωριστά οι συστάσεις των υάλων που παρασκευάστηκαν μαζί με τις υπόλοιπες λεπτομέρειες για τις συνθήκες παρασκευής.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ BaO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ (mol%)	XPONOΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (min)	ΘΕΡΜ/ΣΙΑ ΤΗΞΗΣ (°C)	ΤΡΟΠΟΣ ΨΥΞΗΣ	МОРФН
0.40-0.40-0.20	15	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.45-0.37-0.18	15	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.48-0.35-0.17	15	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.50-0.34-0.16	15	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.53-0.32-0.15	15	1600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.56-0.30-0.14	20	1600	Splat cooling	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ*
0.62-0.26-0.12	20	1600	Splat cooling	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ*
0.68-0.22-0.10	20	1600	Splat cooling	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ*

Πίνακας 4.2. Συστάσεις υάλων και συνθήκες παρασκευής των υάλων του συστήματος $BaO-B_2O_3-P_2O_5$.

*με βάση οπτική παρατήρηση, αδιαφάνεια και φασματοσκοπική μελέτη Raman.

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω στοιχεία, η τροποποίηση του υαλώδους βοριοφωσφορικού πλέγματος σταματά για x≥0.53, αφού η τάση για κρυστάλλωση του συστήματος είναι υψηλή.

4.1.3 Та бибт
и́рата SnO-B2O3-P2O5 ка
і SnO-P2O5

Στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζονται στο διάγραμμα φάσης οι συστάσεις των υάλων που παρασκευάστηκαν. Σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι τελικά ο προσδιορισμός των περιοχών εκείνων στα διαγράμματα φάσεων που εμφανίζουν δυνατότητα υαλοποίησης.



Εικόνα 4.5. Διάγραμμα φάσεως στο σύστημα SnO- B_2O_3 - P_2O_5 . Σημειώνονται οι συστάσεις υάλων που παρασκευάστηκαν με το σύμβολο (\circ).

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται αναλυτικά για το παραπάνω σύστημα ξεχωριστά οι συστάσεις των υάλων που πραγματοποιήθηκαν μαζί με τις υπόλοιπες λεπτομέρειες των συνθηκών παρασκευής.

Πίνακας 4.3. Συστάσεις υάλων και συνθήκες παρασκευής των υάλων του συστήματος SnO- B_2O_3 - P_2O_5 .

ΔΕΙΓΜΑΤΑ SnO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ (mol%)	XPONOΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (min)	ΘΕΡΜ/ΣΙΑ ΤΗΞΗΣ (°C)	ΤΡΟΠΟΣ ΨΥΞΗΣ	МОРФН
0.25-0.00-0.75	15	500	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.50-0.00-0.50	15	500	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.60-0.00-0.40	15	600	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.67-0.00-0.33	15	700	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.75-0.00-0.25	20	700	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.67-0.32-0.01	20	700	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.67-0.29-0.04	20	700	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ
0.67-0.17-0.16	20	700	Splat cooling	ΥΑΛΟΣ

Σημειώνεται ότι παρασκευάστηκαν και τριαδικοί ύαλοι χαμηλού περιεχομένου σε SnO (x≤0.50) αλλά παρουσίαζαν υψηλό βαθμό υγροσκοπικότητας.

4.2 Ανάπτυξη Υαλοκεραμικών

Οι μέθοδοι παρασκευής υαλοκεραμικών διαφέρουν σε σχέση με τις υάλους καθώς τα υαλοκεραμικά παράγονται σε δύο διακριτά στάδια επεξεργασίας. Στο πρώτο στάδιο, οι θερμοκρασίες που θα χρησιμοποιηθούν καθορίζονται από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης (αναλυτικά θερμογραφήματα στο Κεφάλαιο 5). Επιλέγεται θερμοκρασία κοντά στην T_g ώστε σε πρώτο στάδιο να δημιουργηθούν στο εσωτερικό της υάλου ικανός αριθμός πυρήνων κρυστάλλωσης. Η μεγάλη

πυκνότητα σε πυρήνες οδηγεί στη δημιουργία μεγάλου αριθμού μικροκρυσταλλιτών που με αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλώνουν σε μέγεθος (δεύτερο στάδιο) και προσδίδουν στο υαλοκεραμικό την επιθυμητή μικροδομή.⁴¹

Στην παρούσα εργασία, η ειδική θερμική κατεργασία κρυστάλλωσης των υάλων, προκειμένου αυτά να μετασχηματιστούν σε υαλοκεραμικά, έγινε σε δύο φάσεις (two-step heat treatment) σύμφωνα με τα παραπάνω. Στην Εικόνα 4.6 δείχνονται αναλυτικά για διαφορετικές συστάσεις υάλων, οι συνθήκες των πειραμάτων (θερμοκρασίες και χρόνοι θέρμανσης).



(α)



(β)

71



(γ)

Εικόνα 4.6. Σχηματικά διαγράμματα της θερμικής επεξεργασίας (two-step heat treatment) των υάλων xSrO·(1-x)· $[0.68B_2O_3·0.32P_2O_5]$ για (a) x=0.40, (β) x=0.50 και (γ) x=0.62, που οδήγησαν στην ανάπτυξη των υαλοκεραμικών. Οι δύο θερμικοί κύκλοι για την ύαλο x=0.50 που οδηγούν σε διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις έγιναν λόγω της εμφάνισης δύο κορυφών κρυστάλλωσης στα αντίστοιχα θερμογραφήματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ

ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΒΟΡΙΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα που αφορούν υάλους στα τριαδικά συστήματα SrO-B₂O₃-P₂O₅, BaO-B₂O₃-P₂O₅ και SnO-B₂O₃-P₂O₅. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η μελέτη της δομής των υάλων με φασματοσκοπίες Raman και IR για κάθε σύστημα ξεχωριστά όπως και για τα υαλοκεραμικά που προέκυψαν από αυτά με θερμική επεξεργασία. Επιδιώχθηκε η ταυτοποίηση των βασικών ταινιών των φασμάτων σε συγκεκριμένες δονήσεις δομικών μονάδων της υαλώδους δομής, Χρησιμοποιήθηκε επίσης περίθλαση ακτίνων-Χ για την μελέτη των κρυσταλλικών φάσεων σε συνδυασμό με μετρήσεις θερμικής ανάλυσης. Προτού παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της μελέτης με δονητική φασματοσκοπία των υάλων αυτών των συστημάτων, κρίνεται απαραίτητη μια μικρή εισαγωγή στη δομή των υάλων P₂O₅ και B₂O₃ που χρησιμοποιήθηκαν ως υαλοσχηματιστές στην παρούσα διατριβή ώστε να κατανοηθούν τα κύρια φασματικά χαρακτηριστικά όπως έχουν δημοσιευθεί στην διεθνή βιβλιογραφία δηλ. οι βασικές ταινίες των φασμάτων και οι αποδόσεις αυτών σε χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης.

5.1.1 Δομή φωσφορικών υάλων – Η ύαλος P_2O_5

Το φωσφορικό τετραέδρο PO₄ αποτελεί θεμέλιο λίθο της δομής της υάλου P₂O₅. Τα τετράεδρα αυτά, PØ₃O, που σχηματίζονται με φώσφορο (P) και 4 οξυγόνα (τρία γεφυρωμένα (Ø) κι ένα αγεφύρωτο (O)) συνδέονται μεταξύ τους, μέσω κορυφών, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο δικτύωμα. Στην περίπτωση των δυαδικών φωσφορικών υάλων, π.χ ενός συστήματος $xM_2O(1-x)P_2O_5$ όπου M=αλκάλιο, η προσθήκη του οξειδίου M₂O τροποποιεί το φωσφορικά τετράεδρα PØ₃O να μετασχηματιστούν σε τετράεδρα PØ₂O₂⁻ που φέρουν ένα επιπλέον αγεφύρωτο οξυγόνο.

Τα φάσματα Raman και IR της υάλου P_2O_5 δείχνονται στην Εικόνα 5.1. Στο φάσμα Raman διακρίνονται οι ισχυρές κορυφές στους 1370cm⁻¹ και ~980cm⁻¹ που αποδίδονται αντίστοιχα σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού P=O και των γεφυρών P-O-P. Σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των ίδιων γεφυρών οφείλεται και η ταινία στους ~800 cm⁻¹ ενώ σε συμμετρικές δονήσεις κάμψης αυτών οφείλεται και η ταινία στους ~500 cm⁻¹.



Εικόνα 5.1. Φάσματα Raman (α) και υπερύθρου (β) της υάλου $P_2O_5^{42}$.

Συμπληρωματικά, με το φάσμα Raman, στο φάσμα υπερύθρου διακρίνονται τέσσερις χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης: 400-600cm⁻¹ (δονήσεις παραμόρφωσης φωσφορικού πλέγματος), 600-800cm⁻¹ (συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P), 800-1050cm⁻¹ (ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P), ενώ η ταινία στους 1375cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού P=O. Η παρουσία των δεσμών P=O υποβαθμίζει την συμμετρία από T_d σε C_{3v} λόγω του διαφορετικού μήκους δεσμού των αγεφύρωτων οξυγόνων, γεγονός που συνεπάγεται ότι όλες οι δονήσεις της τετραεδρικής μονάδας PØ₃O θα είναι ενεργές και στο Raman και στο υπέρυθρο. Οι συχνότητες και οι χαρακτηριστικές δονήσεις του τετραέδρου PØ₃O στην ύαλο P₂O₅ συγκεντρώνονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Συχνότητες των ταινιών Raman και υπερύθρου στα				
φασματα της υαλου Ρ2O5. Δειχνονται οι χαρακτηριστικοι τροποι δόνησης του τετραέδρου ΡØ2O στην ύαλο Ρ2O5.				
Συχνότητα Raman Συχνότητα IR				
(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)			
1370	1375			
980	800-1050			
800	600-800			
500	400-600			



5.1.2 Δομή βορικών υάλων – Η ύαλος B_2O_3

Στην Εικόνα 5.2α παρουσιάζεται το φάσμα Raman του άμορφου B_2O_3 (x=0) καθώς και το φάσμα Raman έπειτα από την προσθήκη σε αυτό 25% mol οξειδίου του λιθίου (x=0.25). Στην Εικόνα 5.2β παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου τριών βορικών υάλων που περιέχουν 12, 25 και 38% mol οξειδίου του νατρίου (Na₂O).

Κατά τον Zachariasen¹⁴ το άμορφο δικτύωμα της υάλου B_2O_3 αποτελείται από τυχαία συνδεδεμένα μεταξύ τους τρίγωνα βορίου-οξυγόνου, $BØ_3$. Οι τριγωνικές αυτές μονάδες, στις οποίες το άτομο του βορίου καταλαμβάνει το κέντρο του τριγώνου ενώ τα άτομα του οξυγόνου καταλαμβάνουν τις κορυφές, συνδέονται μεταξύ τους κατά κορυφή και μέσω των γεφυρών οξυγόνου σχηματίζουν ένα συνεχόμενο τυχαίο δίκτυο.



Εικόνα 5.2. a) Φάσματα Raman των υάλων $xLi_2O(1-x)B_2O_3$, x=0 και 0.25 και β) φάσματα υπερύθρου των υάλων $xNa_2O(1-x)B_2O_3$, x=0.12, 0.25 και 0.38.

Αργότερα οι Goubeau και Keller⁴³ βασιζόμενοι σε φάσματα Raman πρότειναν ότι η δομή του άμορφου B₂O₃ αποτελείται από μεγαλύτερες δομικές μονάδες. Μεταγενέστερες μελέτες ακτίνων-X⁴⁴ και NMR^{45,46} του άμορφου B₂O₃ έδωσαν αποτελέσματα συμβατά με την ύπαρξη βοροξολικών δακτυλίων (B₃O₃) αλληλοσυνδεδεμένων με γέφυρες B-O-B. Μάλιστα σύμφωνα με τον Johnson⁴⁷, το ποσοστό των ατόμων βορίου που συμμετέχουν σε βοροξολικούς δακτυλίους αντιστοιχεί στο 60% του συνόλου, ενώ το υπόλοιπο 40% αυτών ανήκουν σε βορικές μονάδες οι οποίες σχηματίζουν τυχαίες γέφυρες.

Στο φάσμα Raman του άμορφου B_2O_3 η οξεία ταινία στους 806 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση αναπνοής του βοροξολικού δακτυλίου και σχετίζεται περισσότερο με την κίνηση των ατόμων οξυγόνου παρά των ατόμων βορίου⁴⁸. Η προσθήκη αλκαλικών οξειδίων στις βορικές υάλους επιφέρει σημαντικές δομικές αλλαγές οι οποίες μπορούν να παρακολουθηθούν μέσω φασματοσκοπίας Raman και οι οποίες έχουν μελετηθεί εκτενώς⁴⁹⁻⁵¹. Επιστρέφοντας στην Εικόνα 5.2, παρατηρείται ότι με την αύξηση του Li₂O (x=0.25), η ταινία στους 806 cm⁻¹ δεν εμφανίζεται πλέον ενώ παράλληλα μια νέα ισχυρή ταινία εμφανίζεται στους 780cm⁻¹. Η νέα αυτή ταινία οφείλεται σε εξαμελείς δακτυλίους με ένα η περισσότερα άτομα βορίου, τα οποία βρίσκονται σε τετραεδρική συμμετρία⁵². Σε υψηλότερα ποσοστά τροποποιητή (x>0.25) είναι γνωστό ότι η ταινία στους 780 cm^{-1} μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες⁵³. Οι ταινίες που αναπτύσσονται στις φασματικές περιοχές 900-1000 cm⁻¹, 400-550 cm⁻¹ και κοντά στους 650 cm^{-1} έχουν αποδοθεί στην ύπαρξη πενταβορικών, τριβορικών και τετραβορικών μονάδων. Το κοινό χαρακτηριστικό των μονάδων αυτών είναι η απουσία αγεφύρωτων οξυγόνων και η συνύπαρξη τριγωνικών και τετραεδρικών ατόμων βορίου σε ισχυρά ομοιοπολικούς πλεγματικούς σχηματισμούς. Μια ασύμμετρη ταινία που εμφανίζεται στην περιοχή υψηλών συγνοτήτων 1300-1500 cm⁻¹, η οποία αυξάνει σε ένταση με την αύξηση του ποσοστού του υαλοτροποποιητή, μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις έκτασης των δεσμών Β-Ο-, δηλαδή στην παρουσία αγεφύρωτων οξυγόνων στην βορική ύαλο⁵⁴.

Περισσότερες πληροφορίες για την δομή των βορικών υάλων αλκαλίων μπορούν να εξαχθούν από τα φάσματα μέσου υπερύθρου (4000-400cm⁻¹) καθώς εκεί αναμένονται δονήσεις βορικών μονάδων οι οποίες βάσει των κανόνων επιλογής είναι ανενεργές στο Raman⁵⁵. Παρατηρώντας τα φάσματα της Εικόνας 5.2.β γίνεται φανερό ότι η προσθήκη του οξειδίου του νατρίου επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη δομή των βορικών υάλων. Γενικότερα είναι δυνατόν στα φάσματα αυτά να διακριθούν τρείς περιοχές που οφείλονται σε δονήσεις διαφορετικών δομικών μονάδων

 A) 1200-1600cm⁻¹: στη φασματική περιοχή αυτή απορροφούν οι δονήσεις έκτασης του δεσμού B-O σε τριγωνικές βορικές μονάδες BO₃.

B) 800-1200cm⁻¹: στη φασματική περιοχή αυτή απορροφούν οι δονήσεις έκτασης του δεσμού B-O σε τετραεδρικές βορικές μονάδες BØ₄.

Γ) 600-800cm⁻¹: στη φασματική περιοχή αυτή απορροφούν οι δονήσεις κάμψης του βορικού πλέγματος (γέφυρες B-O-B, τριγωνικές BO₃ και τετραεδρικές BØ₄ βορικές μονάδες).

Η σημαντικότερη μεταβολή των χαρακτηριστικών φασμάτων υπερύθρου παρατηρείται στην περιοχή συχνοτήτων 800-1200cm⁻¹, στην οποία η προσθήκη οξειδίου του νατρίου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ορισμένων ταινιών, οι οποίες αλληλοεπικαλύπτονται και δημιουργούν μια ευρεία ζώνη απορρόφησης. Στη ζώνη αυτή για το άμορφο B₂O₃, το οποίο αποτελείται αποκλειστικά από βοροξολικούς δακτυλίους και ανεξάρτητα τριγωνικά βόρια, δεν παρατηρείται απορρόφηση. Όσο δε αυξάνει το περιεχόμενο σε Na₂O, εμφανίζονται και αυξάνουν σε ένταση νέες ταινίες απορρόφησης. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται για περιεχόμενο σε Na₂O έως x≈0.38. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει αρχικά τη δημιουργία ομάδων, οι οποίες περιέχουν βορικά τετράεδρα (BØ₄⁻). Εν συνεχεία και με την περαιτέρω αύξηση του περιεχομένου σε Na₂O (x>0.40), είναι γνωστό ότι η σχετική ένταση των ταινιών απορρόφησης της περιοχής αυτής μειώνεται εκ νέου υποδηλώνοντας τη διάλυση των βορικών τετραέδρων και τη δημιουργία ομάδων, οι οποίες περιέχουν μη γεφυρωμένα οξυγόνα.

5.2 Μελέτη δομής τριαδικού συστήματος SrO-B2O3-P2O5

5.2.1 Φάσματα Raman των υάλων $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.4 \le x \le 0.68)$ και σύγκριση με κρυσταλλικά ανάλογης στοιχειομετρίας

Στην Εικόνα 5.3 δείχνονται τα φάσματα Raman των υάλων στροντίου xSrO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], για 0.40≤x≤0.68 και των κρυσταλλικών ενώσεων φωσφορικού στροντίου με πυροφωσφορική (2:1) και ορθοφωσφορική στοιχειομετρία (3:1). Στην ίδια εικόνα δείχνεται επίσης και το θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα Raman της βοριοφωσφορικής μονάδας $[BP_2O_9]^{5-}$ που αποτελείται από 2 φωσφορικά τετράεδρα και ένα τριγωνικό βόριο (Εικόνα 5.4). Όπως παρατηρείται, τα φάσματα των κρυσταλλικών ενώσεων του φωσφόρου στοιχειομετρίας 2:1 και 3:1 (Sr:P) εμφανίζουν ταινίες κοντά στις συγνότητες που εμφανίζονται και οι ταινίες στις υάλους. Οι ταινίες αυτές είναι οξύτερες και ισχυρότερης έντασης Raman, κάτι που αναμένεται για φάσματα κρυσταλλικών ενώσεων. Οι ομοιότητες των φασμάτων Raman των υάλων και κρυσταλλικών ενώσεων είναι ενδεικτικές μιας παρόμοιας δομής σε περιορισμένη έκτασης τάξη σε υάλους και αντίστοιχους κρυστάλλους. Οι μικρές μετατοπίσεις στις συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα των βοριοφωσφορικών υάλων του στροντίου σε σχέση με τους κρυστάλλους μπορεί να αποδοθούν στην επίδραση βορικών μονάδων που γειτονεύουν με τα φωσφορικά τετράεδρα. Από την σύγκριση των φασμάτων είναι σαφές ότι οι ύαλοι και τα κρυσταλλικά πυρο- και ορθο-φωσφορικής στοιχειομετρίας, αποτελούνται από παρόμοιες μονάδες. Για τις ανάγκες της ανάλυσης των φασμάτων Raman, στον Πίνακα 5.2. συγκεντρώθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα για τις συχνότητες και τα είδη δονήσεων που έχουν αποδοθεί παλαιότερα σε μελέτες διαφόρων συστημάτων φωσφορικών και βορικών υάλων.

Στην Εικόνα 5.3, στο φάσμα της υάλου 0.40SrO· $0.40B_2O_3·0.20P_2O_5$ (x=0.40) παρατηρείται ότι οι ισχυρότερες ταινίες εμφανίζονται στην περιοχή συχνοτήτων 800– 1300cm⁻¹ ενώ ένας αριθμός ταινιών μικρότερης έντασης εμφανίζονται και στην περιοχή συχνοτήτων 300-800cm⁻¹. Σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες βοριοφωσφορικών υάλων, η ταινία στους 1084cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις των φωσφορικών τετράεδρων που σχηματίζουν αλυσίδες μεγάλου μήκους.



Εικόνα 5.3. Φάσματα Raman των υάλων στροντίου της σειράς $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, για $0.40 \le x \le 0.68$, των κρυσταλλικών ενώσεων $xSrO \cdot yP_2O_5$ (x/y=2:1 και 3:1) και το θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα (a)της μονάδας (BP_2O_9)⁵⁻.

Συχνότητα (cm ⁻¹)	Δεσμός	Δόνηση	Ομάδα	Παρατηρήσεις
1000			B ₂ O ₃	
660-675	Р-О-В	v _{sym}	Q^2	PØ ₂ O ₂
770-779	B-Ø	v _{sym}	$2BO_4$	Εξαμελής βορικός δακτύλιος
806		v _{sym}	BO_4	Εξαμελής βορικός δακτύλιος
1485	B-O ⁻	v _{sym}	BØ ₂ O⁻	Τερματικά Ο, (meta)
550		δ	BØ4	
960			BØ4	Καλύπτεται από PO ₄ ³⁻
840-850	B-O-P	δ	BØO ₂ ²⁻	(pyro)
1250-1285	B-O ⁻	v _{asym}	BØO ₂ ²⁻	(pyro)
~355 (Ca-P), 330 (Mg-P)		δ		Ευρεία
425, 590	O-P-O	δ	Q^0	Χαρακτηριστική
450-650		δ	Q^0	PO_4^{3-} (ortho)
680, 708-720 (Ca-P),706-720 (Mg-P)	PØP	V _{sym}	Q^2	$PO_2O_2^-$ (meta)
694	PO ₂	δ	Q^2	$PØ_2O_2^-$
745	O-P-O	δ	Q^1	$P_2O_7^{4-}$ (pyro)
736, 747 (Ca-P),768 (Mg-P), 757 (B-P)	PØP	V _{sym}	Q ¹	POO_3^{2-}
795	PØP	v _{asym}	Q ²	$PØ_2O_2^-$
952	P-O ⁻	v _{sym}	Q^0	Χαρακτηριστική
952 (Ca-P), 982 (Mg-P)	PO_4	V _{sym}	Q^0	PO ₄ ³⁻
1045, 1000 (B-P, broad)	P-O ⁻	v _{sym}	Q^1	$P_2O_7^{4-}$
1045 (Ca-P), 1062 (Mg-P)	PO ₃	V _{sym}	Q ¹	PØO ₃ ²⁻
1106, 1155-1179 (Ca-P),1204-1210 (Mg-P)	PO ₂	V _{sym}	Q^2	Τερματικά Ο, NBO's
1270 (Ca-P), 1280 (Mg-P)	PO ₂	v _{asym}	Q^2	NBO's
~1390	P=0	v _{sym}	Q ³	PØ ₃ O
938	P-O ⁻	v _{asym}	Q^0	v ₁
420	P-O ⁻	v _{asym}	Q^0	v ₂
567	P-O ⁻	v _{asym}	Q^0	v_4
1017	P-O ⁻	v _{asym}	Q^0	ν _{3,} Ανενεργή
967, 941	P-O ⁻	V _{sym}	Q^0	v ₁
405, 438, 479	0-P-0	δ	Q^0	v ₂ , Διπλά εκφυλισμένη
1015, 1044, 1088	P-O ⁻	V _{asym}	Q^0	v3, Τριπλά εκφυλισμένη
545, 588, 609, 625	O-P-O	δ	Q^0	v4, Τριπλά εκφυλισμένη

Πίνακας 5.2. Συχνότητες και τρόποι δόνησης χαρακτηριστικών φωσφορικών, βορικών και βοριοφωσφορικών ομάδων^{50,58-68}.

Γενικά στις φωσφορικές υάλους αλκαλικών γαιών οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης $v_s(PO_2^-)$ των αλυσίδων αποτελούνται από μονάδες Q^2 και εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες (Ca:1179-1155cm⁻¹, Mg:~1210cm⁻¹)⁶³. Η προσθήκη όμως του βορίου στις μεταφωσφορικές αλυσίδες προκαλεί σημαντική μείωση στις συχνότητες (συμμετρικές δονήσεις έκτασης) τετραέδρων (PO₂⁻) που βρίσκονται στις μεταφωσφορικές αλυσίδες⁶⁹. Η παρουσία του βορίου συμβάλλει στην τροποποίηση των φωσφορικών αλυσίδων μέσω της συμμετοχής βορικών μονάδων BØ₂O⁻ ή BØ₄⁻ ανάμεσα σε φωσφορικά τετράεδρα PØ₂O₂⁻ και του σχηματισμού γεφυρών B–O–P στα άκρα των αλυσίδων με τερματικές μονάδες PØO₃²⁻. Με τον τρόπο αυτό, η ταινία που οφείλεται στις μονάδες "Q²" μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες όπου εμφανίζονται οι δονήσεις των πυροφωσφορικών μονάδων Q¹. Σε φάσματα Raman βοριοφωσφορικών υάλων ασβεστίου με πύρο και όρθο στοιχειομετρίες έχει παλαιότερα παρατηρηθεί ότι εμφανίζεται μια ισχυρής έντασης ταινία Raman⁶⁴ περίπου στους ~1000cm⁻¹, η οποία και αποδίδεται γενικά στη παρουσία του βορίου και στην δημιουργία βοριοφωσφορικών μονάδων στις υάλους.

Σύμφωνα με τον M.Scagliotti⁷⁰ οι δονήσεις P-O⁻ των ενδιάμεσων μεταφωσφορικών τετραέδρων $v_s(PO_2^-)$ των λιθιούχων φωσφορικών υάλων εμφανίζονται στους 1115-1145cm⁻¹ ενώ οι αντίστοιχες δονήσεις των τερματικών τετραέδρων (PO₄³⁻) στους 1045 cm⁻¹. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη του βορίου προκαλεί την μείωση της έντασης των ταινιών 1115-1145cm⁻¹ και την παράλληλη αύξηση της ταινίας 1045 cm^{-1} . Παράλληλα η αύξηση του περιεχομένου βορίου στις υάλους αυτές προκαλεί και αύξηση της έντασης της ταινίας στους ~1010cm⁻¹ που αποδίδεται σε αύξηση του αριθμού τερματικών βορικών μονάδων $(BOO_2)^{2-}$. Σε άλλη εργασία οι B. Raguenet⁷¹ και S. Lee⁷² υποθέτουν ότι η σκέδαση που εμφανίζουν οι βοριοφωσφορικοί ύαλοι λιθίου στους $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ κοντά οφείλεται σε αλληλοεπικαλυπτόμενες ταινίες δονήσεων πυροφωσφορικών μονάδων και βοριοφωσφορικών (B-O-P), ενώ αυτή κοντά στους 1010cm⁻¹ σε υπέρθεση ταινιών που οφείλονται σε δομικές μονάδες όπως $(P_4O_{13})^{-6}$, $(P_3O_{10})^{-5}$ και $(B-O-P)^0$.

Με βάση όσα αναφέρονται παραπάνω και είναι γνωστά στην βιβλιογραφία, φαίνεται ότι η πιθανότητα να οφείλεται η ταινία στους 1084 cm⁻¹ (Εικόνα 5.3) σε πυροφωσφορικές μονάδες (δονήσεις δεσμών P-O⁻ των δύο φωσφορικών τετραέδρων που αποτελούν την πυροφωσφορική μονάδα P₂O₇⁴⁻) είναι μικρή καθώς οι συγκεκριμένες μονάδες εμφανίζουν την κύρια ταινία τους στους 1063 cm⁻¹. Η ύπαρξή τους πάντως στην δομή της υάλου δεν αποκλείεται καθώς το μεγάλο εύρος της ταινίας με μέγιστο στους 1084cm⁻¹ υποδηλώνει την πιθανή συνεισφορά από δονήσεις των πυροφωσφορικών μονάδων που σκεδάζουν κοντά στους 1063cm⁻¹. Από την άλλη μεριά όπως αναφέρθηκε, η ύπαρξη σκέδασης κοντά στους 1000cm⁻¹ σε πολλές βοριοφωσφορικές υάλους διαφορετικού οξειδίου τροποποιητή, συνδέεται κυρίως με την ύπαρξη αλυσίδων P-O-B.

Είναι επομένως λογικό ότι η ταινία στους 985cm⁻¹ στο φάσμα της υάλου $0.40 SrO \cdot 0.40 B_2 O_3 \cdot 0.20 P_2 O_5$ (x=0.40) va ofeiletai se donhseig monádon pou περιέχουν φωσφορικά τετράεδρα και τριγωνικά βόρια ενωμένα μεταξύ τους σε μικρές ή μεγαλύτερες αλυσίδες. Στην προσπάθεια για μια περισσότερο ασφαλή απόδοση της ταινίας Raman στους 985cm⁻¹ σε δονήσεις συγκεκριμένης στοιχειομετρίας, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές και υπολογίστηκαν τα αντίστοιχα θεωρητικά φάσματα σε μια σειρά από πιθανές δομές. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με τη βοήθεια του λογισμικού απεικόνισης Gauss [X2], το οποίο εκτελέστηκε προσομοιώνοντας πύρο- και όρθοδομές διαφόρων δομικών μονάδων με βόριο και φώσφορο όπως και αντισταθμιστικά κατιόντα Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και Sr^{2+} και καταγράφησαν τα αντίστοιχα θεωρητικά φάσματα Raman και IR. Τα αποτελέσματα των πειραματικών τιμών της προσομοίωσης (περαιτέρω ανάλυση της μεθοδολογίας του θεωρητικού υπολογισμού της παραπάνω ταινίας θα ακολουθήσει στο Κεφάλαιο 6 σε συνδυασμό με την ανάλυση της μοριακής δυναμικής της δομής των υάλων) απέδωσαν σύμφωνα με τους αρχικούς ab υπολογισμούς την κορυφή στους 985cm⁻¹ σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης των $P-O^{-}$ δεσμών των φωσφορικών τετραέδρων της $[BP_2O_3]^{5-}$ μονάδας (Εικόνα 5.4).

Η παραπάνω συχνότητα δόνησης εμφανίζεται χαμηλότερα σε σχέση με τις δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων στις πυροφωσφορικές μονάδες των υάλων μαγνησίου ή ασβεστίου (1062 και 1040cm⁻¹ αντίστοιχα) καθώς και με τις δονήσεις της κρυσταλλικής φάσης $Sr_2P_2O_7$ (Εικόνα 5.3, 2:1 στους 1063cm⁻¹), γεγονός που αποδίδεται στη παρουσία του βορίου στην μονάδα $[BP_2O_9]^{5-}$. Στις ίδιες ή και λίγο υψηλότερες συχνότητες αναμένεται και η δόνηση P-O⁻ των τερματικών δεσμών φωσφορικών τετραέδρων που σχηματίζουν μικρές βοριοφωσφορικές αλυσίδες $v_s(PO_3^{2-})$ με τα τετράεδρα του φωσφόρου να συνδέονται μεταξύ τους μέσω τριγωνικών μονάδων BØ₂O⁻.

Παράλληλα, παρατηρείται επίσης ότι οι δύο ταινίες στους 1084cm⁻¹ και 985cm⁻¹ παρουσιάζουν ασυμμετρία σε υψηλότερες (~1200cm⁻¹) και χαμηλότερες

συχνότητες (940cm⁻¹) της κύριας κορυφής αντίστοιχα, που υποδηλώνει την συνύπαρξη και άλλων ταινιών.



Εικόνα 5.4. Σχηματική απεικόνιση βοριοφωσφορικής μονάδας [BP₂O₉]⁵⁻.

Με βάση την βιβλιογραφία (Πίνακες 5.2 και 5.3) η ταινία στους ~1200 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις έκτασης, ν_s(PO₂⁻), των αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνου των φωσφορικών τετραέδρων Q² που αποτελούν μέλη φωσφορικών αλυσίδων. Από την άλλη μεριά, η ταινία στους ~940 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης (v_s) των δεσμών P-O⁻ απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων Q⁰ (PO₄³⁻). Στην Εικόνα 5.3 δείχνεται το φάσμα Raman της κρυσταλλικής ένωσης 3SrO·P₂O₅ (3:1) και όπως παρατηρείται εμφανίζει την ισχυρότερη ταινία του ακριβώς στην ίδια συχνότητα, γεγονός που ενισχύει την παραπάνω υπόθεση.

Η μεγέθυνση του φάσματος της υάλου 0.40SrO·0.40B₂O₃·0.20P₂O₅, (x=0.40) στις χαμηλές συχνότητες (Εικόνα 5.5) αποκαλύπτει την ύπαρξη αριθμού ταινιών ασθενούς έντασης. Ξεκινώντας από τις σχετικά υψηλότερες συχνότητες, ο ώμος που παρατηρείται στους 764cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών v_s(P–O–P) σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες. Οι Koudelka και Mosner⁶⁰ εξετάζοντας τα φάσματα Raman των βοριοφωσφορικών υάλων με Pb και Zn, αποδίδουν την ανάπτυξη μιας ασθενούς ταινίας περί τους 660cm⁻¹ στις συμμετρικές δονήσεις των γεφυρών P-O-B οι οποίες δημιουργούνται στις βοριοφωσφορικές αλυσίδες. Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγουν και οι Villa και

Scagliotti⁶¹ για τις βοριοφωσφορικές υάλους με Li και Ag. Επομένως η ταινία στους 625cm⁻¹ στο φάσμα της υάλου με x=0.40, μπορεί να αποδοθεί σε ανάλογες δονήσεις έκτασης των ομάδων P-O-B καθώς τα άτομα του βορίου ενσωματώνονται στο φωσφορικό υαλώδες πλέγμα. Η ταινία που παρατηρείται στους 728cm⁻¹ μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη βοριοφωσφορικών δακτυλίων των οποίων η ύπαρξη ευνοείται σε σχετικά μικρά περιεχόμενα σε τροποποιητή και για συστάσεις κοντά στην μεταστοιχειομετρία. Ο A.Osaka⁷³ αποδίδει επίσης την ύπαρξη ταινίας στους 720cm⁻¹, στις βοριοφωσφορικές υάλους καλίου σε δόνηση αναπνοής εξαμελών βοριοφωσφορικών

Από την άλλη μεριά η παρουσία των βορικών μονάδων δεν είναι εμφανής με κύριες ταινίες στο φάσμα. Η παρουσία βοροξολικών δακτυλίων πρέπει να αποκλειστεί καθώς δεν εμφανίζεται η χαρακτηριστική ταινία στους 806cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση «αναπνοής» των δακτυλίων. Η ύπαρξη πάντως δακτυλίων με ένα ή δύο βορικά τετράεδρα δεν μπορεί πάντως να αποκλειστεί καθώς τα φάσματα των βοριοφωσφορικών υάλων (Εικ. 5.3) εμφανίζουν ταινίες στην περιοχή συχνοτήτων 700-800cm⁻¹. Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται όπως αναφέρθηκε δονήσεις των γεφυρών ν_s(P-O-P) σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες, εμφανίζονται όμως και οι δονήσεις των δακτυλίων με ένα ή δύο βορικά τετράεδρα $(750-765 \text{ cm}^{-1})$ με βάση τα φάσματα των βορικών υάλων αλκαλικών γαιών¹⁰⁵. Από την ανάγνωση των φασμάτων Raman δεν μπορεί επομένως να προκύψει ξεκάθαρα η ύπαρξη ή όχι των βορικών μονάδων που φέρουν τετράεδρα καθώς γενικά στα φάσματα των υάλων υπάρχουν επικαλύψεις ταινιών όπου κυριαρχούν οι δονήσεις των φωσφορικών μονάδων. Παράλληλα εξαμελείς δακτύλιοι [B₃O₉]⁹⁻ που φέρουν τετραεδρικά βόρια με 2 γεφυρωμένα και δύο αγεφύρωτα οξυγόνα δεν ανιγνεύονται με βάση την απουσία κυρίως της ταινίας στους 860 cm^{-1} που έγει αποδοθεί⁷⁵ σε δονήσεις έκτασης (RS: Ring Stretch) των δακτυλίων που εμπλέκονται μόνο δεσμοί Β-Ø. Οι μονάδες αυτές εμφανίζουν στα φάσματα Raman των βορικών υάλων με στρόντιο και μαγγάνιο μια ασθενή ταινία στους 1000cm⁻¹ που αποδίδεται στις δονήσεις των τερματικών δεσμών B-O- (TS: Terminal Stretch) των τετραέδρων και ταινίες στους 860 και 660 cm⁻¹ που όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποδίδονται σε δονήσεις RS των γεφυρωμένων οξυγόνων των δακτυλίων. Οι μονάδες αυτές είναι ενεργές και σε χαμηλότερες συχνότητες με δονήσεις κάμψης (417cm⁻¹). Από την άλλη μεριά στην δομή της υάλου 0.40SrO $\cdot 0.40$ B₂O₃ $\cdot 0.20$ P₂O₅ (x=0.40) τα υπόλοιπα άτομα βορίου είναι είτε τριγωνικά αποκλειστικά με γεφυρωμένα (BØ3) και

αγεφύρωτα οξυγόνα (BØ₂O⁻, BØO₂²⁻), είτε αποκλειστικά, με αγεφύρωτα (BO₃³⁻). Με βάση παλαιότερες μελέτες σε βορικές υάλους, η ύπαρξη μεταβορικών αλυσίδων [BØ₂O⁻]_n ή δακτυλίων [B₃Ø₃O₃]^{3- 74} προκαλεί την εμφάνιση ταινιών στα φάσματα Raman στους ~1450, 720, 660 και 630cm⁻¹. Η ύπαρξη αντίστοιχων ταινιών στο φάσμα Raman της υάλου 0.40SrO·0.40B₂O₃·0.20P₂O₅ (x=0.40) υποστηρίζει την υπόθεση ότι η πλειοψηφία των αποκλειστικά βορικών μονάδων στο υαλώδες δικτύωμα είναι αυτής της μορφής. Η πιθανότητα ύπαρξης απομονωμένων βορικών μονάδων όπως διμερών πυροβορικών [B₂O₅]⁴⁻ και μονομερών ορθοβορικών [BO₃]³⁻ είναι μικρή καθώς στο φάσμα της υάλου δεν παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ταινίες των μονάδων αυτών⁷⁵: 830, 1233cm⁻¹ που αποδίδονται σε συμμετρικές εκτάσεις των γεφυρών B-O-B και συμμετρικές εκτάσεις των τερματικών δεσμών B-O⁻ των [B₂O₅]⁴⁻ και 922cm⁻¹ που αποδίδεται σε συμμετρική δόνηση έκτασης των δεσμών B-O⁻, ν₁(A₁⁻) των μονομερών [BO₃]³⁻.

Στο φάσμα της υάλου 0.40SrO $\cdot 0.40$ B₂O₃ $\cdot 0.20$ P₂O₅ (x=0.40) και για συχνότητες χαμηλότερες των 600 cm⁻¹ παρατηρούνται επίσης ταινίες στους 558, 488, 430 και 323 cm^{-1} . Γενικά στην περιοχή αυτή των συχνοτήτων παρατηρούνται οι δονήσεις κάμψης των φωσφορικών τετραέδρων που βρίσκονται είτε σε αλυσίδες είτε είναι απομονωμένες. Συγκεκριμένα οι δονήσεις κάμψης των τετραέδρων σε μεταφωσφορικές αλυσίδες και σε πυροφωσφορικές μονάδες στα φάσματα των υάλων αλκαλικών γαιών προκαλούν την εμφάνιση μιας ευρείας ταινίας με μέγιστο στους 555cm⁻¹, η οποία φαίνεται να διαγωρίζεται σε διακριτές κορυφές, 570, 530 και 490 cm⁻¹ με αύξηση του μεγέθους του αλκαλίου⁶⁴. Στην Εικόνα 5.5 όπου παρουσιάζονται τα φάσματα της Εικόνας 5.3 μεγενθυμένα στην περιοχή συχνοτήτων 400-800cm⁻¹ μπορεί να παρατηρηθεί ότι το φάσμα της υάλου $0.40 \text{SrO} \cdot 0.40 \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 0.20 \text{P}_2 \text{O}_5$ (x=0.40) φαίνεται να αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από την υπέρθεση των φασμάτων των κρυσταλλικών φωσφορικών ενώσεων και του θεωρητικώς υπολογισμένου φάσματος (a) της μονάδας $[BP_2O_9]^{5-}$. Οι κορυφές που 400-580cm⁻¹ παρατηρούνται στην περιοχή στο φάσμα της υάλου $0.40 \text{SrO} \cdot 0.40 \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 0.20 \text{P}_2 \text{O}_5$ (x=0.40) μπορούν επομένως να αποδοθούν σε αντίστοιχες δονήσεις κάμψης φωσφορικών τετραέδρων ανάλογων αυτών των κρυσταλλικών φάσεων $2SrO P_2O_5$ (2:1) και $3SrO P_2O_5$ (3:1) είτε στην μορφή τετραέδρων $PØ_2O_2^{-1}$ και $PØO_3^{-2}^{-1}$ ενωμένων μέσω βορικών μονάδων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°



Εικόνα 5.5. Φάσματα Raman των υάλων $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.40 \le x \le 0.68)$, κρυσταλλικών ενώσεων $3SrO \cdot P_2O_5(3:1)$ και $2SrO \cdot P_2O_5(2:1)$ και θεωρητικώς υπολογισμένου φάσματος της μονάδας $(BP_2O_9)^{5-}$ (a) μεγενθυμένα σε υψηλές και χαμηλές συχνότητες.

Το φάσμα της υάλου 0.45SrO $\cdot 0.37$ B₂O₃ $\cdot 0.18$ P₂O₅ που έχει υψηλότερο περιεχόμενο σε SrO (x=0.45) παρουσιάζει μικρές μεταβολές όπως η εμφάνιση ώμου στους 940cm⁻¹ (Εικ. 5.3) που μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης $v_s(PO_4^{3-})$ δεσμών P-O⁻ των απομονωμένων ορθοφωσφορικών τετραέδρων, Q⁰. Η ένταση της ταινίας αυτής αυξάνει καθώς το περιεγόμενο των υάλων σε SrO αυξάνει από x=0.45 σε x=0.50 γεγονός που συνεπάγεται ότι όλο και περισσότερα απομονωμένα φωσφορικά τετράεδρα σγηματίζονται στη δομή της υάλου. Την αύξηση της ταινίας στους 940cm⁻¹ φαίνεται να ακολουθούν και οι ταινίες στους 577 cm^{-1} και 430 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης δ(PO⁻) τετραέδρων PO₄³⁻ και δεσμών O-P-O αντίστοιχα των μονάδων Q^0 (Εικόνες 5.3 και 5.5). Είναι αξιοσημείωτο ότι το φάσμα της υάλου 0.40SrO $\cdot 0.40$ B₂O₃ $\cdot 0.20$ P₂O₅ (x=0.40) εμφανίζει κύρια ταινία (985 cm⁻¹) με μεγάλο φασματικό εύρος >100 cm⁻¹ γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη και άλλων παράλληλα ταινιών στο φάσμα που αλληλοεπικαλύπτονται με αυτήν και έχουν κορυφές σε λίγο διαφορετικές συχνότητες. Η πιθανότητα της ύπαρξης της χαρακτηριστικής ταινίας των τετραεδρικών βορίων $(B\emptyset_4)^-$ σε μέσης έκτασης τάξης (medium-range order) μονάδες δεν μπορεί να αποκλειστεί καθώς και αυτές αναμένεται να σκεδάζουν γύρω στους 950cm⁻¹. Η περαιτέρω αύξηση του SrO (από x=0.53 σε x=0.56) προκαλεί μια κατ΄αργή μείωση της σχετικής έντασης της ταινίας των 940 cm^{-1} στα φάσματα των υάλων, με μια εκ νέου αύξηση της έντασης για x=0.62 και τελικά την πλήρη κυριαρχία της ταινίας αυτής στο φάσμα της υάλου 0.68SrO $\cdot 0.22$ B₂O₃ $\cdot 0.10$ P₂O₅ (x=0.68). Η συμπεριφορά αυτή ενισχύει ακόμα περισσότερο την παραπάνω υπόθεση - της ύπαρξης ταινίας τετραεδρικών βορίων $(B\emptyset_4)^-$ - καθώς η μείωση του φασματικού εύρους και της έντασης της ταινίας των 940cm⁻¹ στην περιοχή αυτή συχνοτήτων, είναι πιθανό να συνδέεται με την αναμενόμενη μείωση του πληθυσμού των $(B\emptyset_4)^-$ για x>0.50. Η ελαχιστοποίηση της έντασης της ταινίας των βορικών τετραέδρων μπορεί ενδεχομένως να προκαλεί και την αρχική μείωση της έντασης της ταινίας στους 940cm⁻¹. Παράλληλα, στα φάσματα των υάλων με αυξανόμενο το περιεγόμενο του SrO παρατηρούνται: Η παράλληλη ενίσχυση της ταινίας στους 1084cm⁻¹ που οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις $v_s(PO_3^{2-})$ των δεσμών P-O⁻ των τερματικών φωσφορικών τετραέδρων. Η ταινία αυτή αποκτά μέγιστη ένταση για x=0.53 και για υψηλότερο περιεχόμενο σε SrO η έντασή της μηδενίζεται απότομα. Όπως δείχνεται στις Εικόνες 5.3 και 5.5, η ταινία στους 764cm⁻¹ παρατηρείται μόνο με μεγάλη μεγέθυνση x7 του φάσματος για x>0.56 γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο αριθμός των πυροφωσφορικών μονάδων μέσα στη δομή των υάλων με υψηλό περιεχόμενο υαλοτροποποιητή είναι μικρός σε σχέση με τον αριθμό των ορθοφωσφορικών μονάδων. Γενικά σε όλα τα φάσματα πλην της υάλου 0.68SrO $\cdot 0.22$ B₂O₃ $\cdot 0.10$ P₂O₅ (x=0.68) κυριαρχεί η ταινία στους 985 cm⁻¹ με δεύτερη σε ένταση αυτών στους 940cm⁻¹. Η παρουσία των βορικών μονάδων δεν είναι ιδιαίτερα εμφανής στα φάσματα Raman των Εικόνων 5.3 και 5.5. Το γεγονός αυτό έχει να κάνει με την απουσία βοροξολικών δακτυλίων ή την μικρή συνεισφορά των δονήσεων δακτυλίων με βορικά τετράεδρα και τέλος με την πιθανή αλληλεπικάλυψη των απομονωμένων ορθοβορικών μονάδων με τις δονήσεις των φωσφορικών μονάδων. Η ύπαρξη βορικών δακτυλίων με αγεφύρωτα οξυγόνα (τύπου C_{3b}, Kèkulè) μπορεί πάντως να υποστηριχθεί με βάση την ύπαρξη ταινιών σκέδασης στους 640 και 727 cm⁻¹ στις υάλους με γαμηλό περιεγόμενο σε στρόντιο (x=0.40, 0.48). Η παρουσία των τριγωνικών βορίων ανιγνεύεται στους 1385 και 1180cm⁻¹ όπου παρατηρούνται ασθενούς έντασης ευρείες ταινίες οι οποίες μπορεί να αποδοθούν σε δονήσεις των δεσμών βορίου με αγεφύρωτα οξυγόνα (B-O⁻).

Συμπερασματικά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως για μικρά περιεχόμενα σε SrO ($0.40 \le x \le 0.50$), η δομή των υάλων αποτελείται από φωσφορικές και βοριοφωσφορικές αλυσίδες και δακτυλίους, ολιγομελείς βοριοφωσφορικές μονάδες, πυροφωσφορικές μονάδες. Η παρουσία των βορίων ανιχνεύεται σε βορικές αλυσίδες και δακτυλίους με κυρίως τριγωνικά βόρια που φέρουν γεφυρωμένα και αγεφύρωτα οξυγόνα. Για περιεγόμενο σε SrO 0.50≤x≤0.62, το υαλώδες πλέγμα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από βοριοφωσφορικές μονάδες που σχηματίζουν γέφυρες P-O-B, πυροφωσφορικές μονάδες $P_2O_7^{4-}$, και ορθοφωσφορικές μονάδες PO_4^{3-} . Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το SrO αποπολυμερίζει γρήγορα το αρχικό φωσφορικό δικτύωμα παρόλο που ένα μεγάλο ποσοστό του δεσμεύεται και από το βόριο όπως παραπέμπει η εμφάνιση τριγωνικών βορικών μονάδων με NBO's (1385 cm^{-1}) . Στις υάλους με ποσοστό x=0.53 και x=0.56 εμφανίζεται μια σημαντική μεταβολή αφού η ταινία στους 1084cm⁻¹ σχεδόν εξαφανίζεται γεγονός που αποδεικνύει την διάσπαση των πυροφωσφορικών μονάδων, με το υαλώδες δικτύωμα να αποτελείται πλέον μόνο από βοριοφωσφορικές μονάδες, τριγωνικές βορικές μονάδες με NBO's και φωσφορικά τετράεδρα $PO_4^{3-}(Q^0)$. Επίσης η σχεδόν εξαφάνιση των ταινιών κοντά στους 640 και 727cm⁻¹ συνεπάγεται την διάσπαση των μεταβορικών δακτυλίων. Με περαιτέρω προσθήκη υαλοτροποποιητή, η ταινία των

ορθοφωσφορικών μονάδων κυριαρχεί στο φάσμα (940cm⁻¹) υποδεικνύοντας τον μέγιστο βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος. Στη φάση αυτή το υαλώδες δικτύωμα αποτελείται πια σχεδόν αποκλειστικά από απομονωμένα φωσφορικά τετράεδρα. Περαιτέρω τροποποίηση του υαλώδους φωσφορικού πλέγματος (για ποσοστά x≥0.68) δεν ήταν εφικτή αφού η τάση για κρυστάλλωση του ψυχόμενου τήγματος ήταν υψηλή. Στον Πίνακα 5.3 συνοψίζονται οι παρατηρούμενες ταινίες Raman των φασμάτων που μελετήθηκαν και οι αποδόσεις σε δομικές μονάδες και διαφόρου τύπου δονήσεις.

Συχνότητα (cm ⁻¹)	Απόδοση
1180, 1385	ν _s , δεσμών Β-Ο ⁻ τριγωνικών βορικών μονάδων
1084	$v_s(PO_3^{2-})$ φωσφορικών τερματικών τετραέδρων
985	ν _s (P–O ⁻) βοριοφωσφορικών μονάδων
940	$v_s(PO_4^{3-})$ ορθοφωσφορικών τετραεδρικών μονάδων (Q ⁰)
764	v_s (P–O–P) σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες
728	v_s αναπνοής βοριοφωσφορικών δακτυλίων, δονήσεις μεταβορικών δακτυλίων C_{3h}
640	Δονήσεις αναπνοής μεταβορικών δακτυλίων C_{3h}
570-480	Δονήσεις κάμψης Ο-Ρ-Ο σε βοριοφωσφορικές αλυσίδες
433	Δονήσεις κάμψης O-P-O τετραέδρων $PO_4^{3-}(Q^0)$
323	Δονήσεις κάμψης και παραμόρφωσης φωσφορικού πλέγματος

Πίνακας 5.3. Συχνότητες ταινιών Raman και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης των υάλων $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3(0.32P_2O_5]]$, (0.40 $\leq x \leq 0.68$).

5.2.2 Φάσματα μέσου-υπερύθρου (mid-IR) των υάλων xSrO(1x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.68).

Συμπληρωματικές πληροφορίες για τη δομή των υάλων xSrO(1x)[$0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5$], ($0.40 \le x \le 0.68$), δίνουν τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου που δείχνονται στην Εικόνα 5.6. Για τις ανάγκες της ανάλυσης των φασμάτων μέσου υπερύθρου, στον Πίνακα 5.4 συγκεντρώθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα για τις συχνότητες και τα είδη δονήσεων που έχουν αποδοθεί παλαιότερα σε μελέτες διαφόρων συστημάτων φωφσορικών και βορικών υάλων. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.6, τα φάσματα των υάλων xSrO·(1-x)·[$0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5$], για $0.40 \le x \le 0.50$ είναι παρόμοια με μικρές διαφορές κυρίως ως προς το εύρος των ταινιών απορρόφησης.

Με σκοπό την καλύτερη απόδοση των παρατηρούμενων απορροφήσεων σε δονήσεις μονάδων του βοριοφωσφορικού πλέγματος των παραπάνω υάλων, το φάσμα της υάλου 0.40SrO $\cdot 0.40$ B₂O₃ $\cdot 0.20$ P₂O₅ (x=0.40) αναλύθηκε σε συνιστώσες ταινίες με την βοήθεια του προγράμματος Winspec 2.09, χρησιμοποιώντας τον ελάχιστο αριθμό Gaussian συνιστωσών και γωρίς περιορισμούς σε ένταση, ημιεύρος ή συγνότητα κάθε συνιστώσας. Το αποτέλεσμα της προσαρμογής του θεωρητικού φάσματος στο πειραματικό φάσμα υπερύθρου της υάλου και οι συνιστώσες (C1-C9) που αυτό αναλύεται δείχνονται στην Εικόνα 5.7. Παρατηρούμε ότι το φάσμα της υάλου $0.40 \text{SrO} \cdot 0.40 \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 0.20 \text{P}_2 \text{O}_5$ (x=0.40) analúetai se októ sunstásec tainíec απορρόφησης (η ένατη C9~1650cm⁻¹ αποδίδεται στην υγρασία του δείγματος και στις δονήσεις κάμψεις του H2O). Με βάση τις παλαιότερες μελέτες οι συνιστώσες C3, C4, C5 και C6 στις μεσαίες συγνότητες του φάσματος μπορούν να αποδοθούν κυρίως σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις φωσφορικών τετραέδρων και γεφυρών που βρίσκονται σε φωσφορικές και βοριοφωσφωρικές αλυσίδες. Συγκεκριμένα, η συνιστώσα C3 με μέγιστο στους 1180cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε ασύμμετρες δονήσεις $v_{as}(PO_2)$ μονάδων σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες. Η δόνηση αυτή εμφανίζεται γενικά σε υψηλότερες συχνότητες σε φωσφορικές υάλους μαγνησίου ή ασβεστίου μετα-στοιχειομετρίας (1297cm⁻¹) όμως είναι γνωστό ότι μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες με παρουσία του βορίου στις φωσφορικές αλυσίδες και μείωση του μεγέθους τους.

92

Συχνότητα (cm ⁻¹)	Δεσμός	Δόνηση	Παρατηρήσεις
700-735	B-O-B	δ	
850-1200	B-Ø	v	BO_4^-
1010-1050	BØ4		Καλύπτεται από PO ₄ ³⁻
1050, ~1400	BØO ₂ ²⁻		
1210			Βοροξολικοί δακτύλιοι
1170 και 1450	BØO ₂ ²⁻		BØO ₂ ²⁻
1245, 1430	B-O ⁻	v	BO ₃
1200-1450	B-O ⁻	V _{asym}	$BØ_3, BØ_2O^-$
1400	BØ₂O⁻	V _{asym}	
1475	B-O ⁻		Βορικές μονάδες
550-600 (485-570)	P-O-P	δ	Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0
570	P-O ⁻	δ	Q^0
650-800 (765-791)	P-O-P	V _{sym}	Q^3, Q^2, Q^1
700	P-O-P	V _{sym}	Q ¹
735	P-O-P	v _{sym}	
850-1050 (925-940)	P-O-P	V _{asym}	Q^3, Q^2, Q^1
915	P-O-P	V _{asym}	Q ¹
1030-1050	P-O ⁻	V _{asym}	Q^0
1200	PO ₄		
1011	PO ₄ ³⁻		
1100-1110	PO ₃	V _{asym}	Q^1 , Τερματικά Ο από PO_3
1100-1170	PO ₂	V _{sym}	Q^2
1246	PO ₂	V _{sym}	Q^2
1200-1300	PO ₂	V _{asym}	Q^2
802-808	PO4 ³⁻	v ₁	
480 (double)	PO ₄ ³⁻	v ₂	
1063/1024/960/929/912	PO ₄ ³⁻	v ₃	
630/608/551	PO4 ³⁻	v ₄	
1130	PØO ₃ ²⁻		Q ¹

Πίνακας 5.4. Συχνότητες και τρόποι δόνησης χαρακτηριστικών φωσφορικών, βορικών και βοριοφωσφορικών ομάδων 42,59,63,64,66,67,74,77-87.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°



Εικόνα 5.6. Φάσματα υπερύθρου των υάλων xSrO·(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.68).


Εικόνα 5.7. Ανάλυση του φάσματος υπερύθρου της υάλου $0.40 SrO \cdot 0.40 B_2 O_3 \cdot 0.20 P_2 O_5$ (x=0.40) σε συνιστώσες. Με σημεία απεικονίζεται το αθροιστικό φάσμα των συνιστωσών C1-C9 και με συνεχή γραμμή το πειραματικό φάσμα.

Η παρουσία του βορίου φαίνεται να προκαλεί παρόμοια φαινόμενα με αυτά μιας πραγματικής μείωσης του μήκους μια καθαρής φωσφορικής αλυσίδας και να μετατοπίζει το μέγιστο της απορρόφησης χαμηλότερα. Η συνιστώσα C4 με μέγιστο στους 1080cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε ασύμμετρες δονήσεις $v_{as}(PO_4^{3-})$ των φωσφορικών τετραέδρων, τερματικών μονάδων σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες. Οι ασύμμετρες δονήσεις των γεφυρών $v_{as}(P-O-P)$, όπως και οι συμμετρικές δονήσεις των ίδιων γεφυρών (v_s) μπορούν να ταυτοποιηθούν με την απορρόφηση στην περιοχή που αναλύεται το φάσμα δηλ. των συνιστωσών C5 (950cm⁻¹) και C6 (820cm⁻¹) αντίστοιχα. Απορροφήσεις κοντά στους 950cm⁻¹ έχουν επίσης αποδοθεί σε αντίστοιχες ασύμμετρες δονήσεις $v_{as}(P-O-P)$ μεγάλων μεταφωσφορικών δακτυλίων και κοντά στους 996cm⁻¹ σε αντίστοιχη δόνηση μικρότερων μεταφωσφορικών δακτυλίων, όπως κυκλο-τρισφωσφορικών ($P_3O_4^{3-}$). Η συνιστώσα C8 (545cm⁻¹) σχετίζεται επίσης με δονήσεις φωσφορικών μονάδων και συγκεκριμένα με δονήσεις κώμψης O-P-O των φωσφορικών τετραέδρων. Η παρουσία των βορικών μονάδων

γίνεται εμφανής στο φάσμα από την ύπαρξη των συνιστωσών C1, C2 και C7. Η παρουσία τετραεδρικών βορίων πάντως με βάση την βιβλιογραφία μπορεί να επηρεάζει τις σχετικές εντάσεις των συνιστωσών C4 και C5 που αποδίδονται κυρίως στην παρουσία του φωσφόρου. Είναι γνωστό ότι οι βορικές ύαλοι^{74,77,78} εμφανίζουν τρεις κύριες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο:

• 1200-1450cm⁻¹, δονήσεις έκτασης των δεσμών B-Ø και B-O⁻ των τριγωνικών μονάδων BØ₃ και BØ₂O⁻.

- 850-1200cm-¹, δονήσεις έκτασης των δεσμών B-Ø των τετραεδρικών μονάδων BØ₄.
- ~700cm⁻¹, δονήσεις κάμψης των γεφυρών B-Ø-B στο βορικό πλέγμα.

Επομένως οι συνιστώσες C1 (1450 cm⁻¹), C2 (1330 cm⁻¹) μπορούν με ασφάλεια να αποδοθούν σε ασύμμετρες δονήσεις Β-Ο των τριγωνικών μονάδων [BØ2O] καθώς στην περιογή αυτή δεν αναμένονται απορροφήσεις που να οφείλονται σε δονήσεις φωσφορικών μονάδων. Οι ασύμμετρες εκτάσεις των Β-Ø των αντίστοιχων τριγωνικών μορίων αναμένονται κοντά στους 1230cm⁻¹ (για τα τριγωνικά βόρια συμμετρίας C_{2V} η ασύμμετρη έκταση διαχωρίζεται σε δύο καλά καθορισμένες συνιστώσες συμμετρίας A_1 και B_2)⁸⁸. Είναι λοιπόν πιθανό στην ένταση της απορρόφησης της συνιστώσας C3 να συνεισφέρουν και οι δονήσεις των γεφυρωμένων τριγωνικών βορίων σε βορικές αλυσίδες. Θεωρητικοί υπολογισμοί⁸⁹ σε μεταβορικούς δακτυλίους $[B_3O_6]^{3-}$ εμφανίζουν στο υπέρυθρο φάσμα ισχυρές ταινίες στους 1330 και 1140 cm⁻¹ γεγονός που σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης Raman, συνηγορούν υπέρ της υπόθεσης ότι η ύπαρξη των μονάδων αυτών στην ύαλο $0.40 SrO \cdot 0.40 B_2 O_3 \cdot 0.20 P_2 O_5$ (x=0.40) enscient the aportopoint two subistission C2 και C4. Η συνιστώσα C7 (705cm⁻¹) μπορεί τέλος να αποδοθεί σε δονήσεις κάμψης των γεφυρών B-O-B των τριγωνικών βορίων ενώ σε λίγο υψηλότερες συχνότητες και περί τους 770-730 cm⁻¹ εμφανίζονται οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρωμένων οξυγόνων Ρ-Ø-Ρ που συνδέουν τα φωσφορικά τετράεδρα μέσα στις φωσφορικές αλυσίδες⁸⁰. Τα βορικά τετράεδρα αναμένεται να απορροφούν μεταξύ 850-1100cm⁻¹. Με βάση το γεγονός αυτό μπορούμε να υποθέσουμε ότι έχουν μια συνεισφορά στην ένταση των συνιστωσών C4 και C5. Ο μεγάλος βαθμός αλληλοεπικάλυψης των ταινιών αυτών με τις ταινίες των φωσφορικών μονάδων δεν επιτρέπει πάντως περαιτέρω ανάλυση.

Η αύξηση του περιεχομένου σε στρόντιο δεν φαίνεται να μεταβάλλει τα φασματικά χαρακτηριστικά για τις υάλους για x=0.40 έως και x=0.50. Το γεγονός αυτό με βάση τα φάσματα του υπερύθρου σημαίνει ότι η δομή των υάλων δεν μεταβάλλεται επίσης σε μεγάλο βαθμό καθώς υποδηλώνεται μια παρόμοια κατανομή δομικών μονάδων. Οι μικρές διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται, έχουν να κάνουν με ελάττωση της απορρόφησης σε συχνότητες της συνιστώσας C3 (1180cm⁻¹) και αντίστοιχη αύξηση της απορρόφησης σε συχνότητες της συνιστώσας C2 (1330cm⁻¹). Οι μεταβολές αυτές μπορούν να αποδοθούν σε μείωση της ομοιογενούς κατανομής μεταξύ των βορικών και φωσφορικών μονάδων που προκαλείται από την περαιτέρω τροποποίηση των βοριοφωσφορικών αλυσίδων και δημιουργία φωσφορικών και βορικών μονάδων με μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο όπως τερματικά φωσφορικά τετράεδρα στις αλυσίδες και βορικά τρίγωνα ενωμένων

Tα φάσματα των υάλων 0.56SrO $\cdot 0.30$ B₂O₃ $\cdot 0.14$ P₂O₅ (x=0.56) και 0.62SrO $\cdot 0.26$ B₂O₃ $\cdot 0.12$ P₂O₅ (x=0.62) είναι παρόμοια αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές από αυτά των υάλων για $x \le 0.50$. Συγκεκριμένα η απορρόφηση στις υψηλές συχνότητες ενισχύεται σε ένταση και διευρύνεται περαιτέρω εμφανίζοντας τρείς κορυφές στους ~1440, 1353 και 1260 cm^{-1} . Παράλληλη αύξηση και διεύρυνση παρουσιάζει και η απορρόφηση στις χαμηλές συχνότητες (630-830cm⁻¹) με κορυφές στους ~774 και ~720 cm⁻¹. Οι ταινίες αυτές συνδέονται με δονήσεις των τριγωνικών βορίων, όπως αναφέρθηκε ήδη για 1440 cm⁻¹ (C1), 1353 cm⁻¹ (C2) και με δονήσεις των ίδιων μονάδων όπως η απορρόφηση στους 1260 cm^{-1} όπου είναι γαρακτηριστική συχνότητα δόνησης τριγωνικών βορίων σε μεταβορικές ενώσεις όπως και η ταινία απορρόφησης κοντά στους 774 και 720cm⁻¹. Με βάση όσα αναφέρθησαν, οι ταινίες στις υψηλές συγνότητες αποδίδονται σε εκτάσεις των τριγωνικών μονάδων με αγεφύρωτα οξυγόνα και αυτές στις γαμηλές συγνότητες σε κάμψεις αντίστοιγων μονάδων. Χαρακτηριστικό των φασμάτων είναι η πολύ μεγάλη μείωση της απορρόφησης των συνιστωσών C5 (950cm⁻¹) και C6 (820cm⁻¹) που αποδόθηκαν σε δονήσεις των γεφυρών Ρ-Ο-Ρ και Β-Ο-Ρ. Η μείωση αυτής της απορρόφησης υποδηλώνει μεγάλη τροποποίηση των βοριοφωσφορικών αλυσίδων που διασπώνται σε μικρές ολιγομελείς αλυσίδες ή απομονωμένες φωσφορικές μονάδες. Η απόδοση αυτή είναι σε συμφωνία με την αύξηση της απορρόφησης των ταινιών που αποδίδονται σε δονήσεις αποκλειστικά βορικών μονάδων οι οποίες αναμένεται να ενισχυθούν καθώς δημιουργείται ένα αμιγώς βορικό δικτύωμα από τριγωνικά βόρια με αγεφύρωτα οξυγόνα.

Πίνακας 5.5. Συχνότητες	ς απορρόφησης υπερύθρου και αποδόσεις σε χαρακτηριστικές δονήσεις					
ταινιών στα φάσματα τω	ν υάλων xSrO·(1-x)[0.68B ₂ O ₃ ·0.32P ₂ O ₅], (0.40≤x≤0.68).					
Συχνότητα (cm ⁻¹)	Απόδοση					
1450	$v_{as}(B-O)$ τριγωνικών $BØ_2O$ μονάδων					
1384	τριγωνικές μονάδες βορίου - βοροξολικοί δακτύλιοι					
1260	$v_s(B-\emptyset)$ μονάδων Q^2					
1230	v_{as} (B-Ø) μονάδων BO ₃					
1180	$v_{as}(PO_2)$ μονάδων Q^2					
1080	$v_{as}(PO_3^{-2})$ μονάδων Q^2 και Q^1					
1040	$v_{as}(PO_4^{3-})$ μονάδων Q^0					
1000	v_{as} (P-O-P) σε δακτυλίους 3-4 μελών					
950	v_{as} (P-O-P) μονάδων Q ²					
820	v_s (P-O-P) μονάδων Q^2					
774	$v_s(B-Ø)$ μονάδων BO_3					
770-730	v_s (P-O-P) μονάδων Q^2					
705	Δονήσεις κάμψης Β-Ø-Β στα τρίγωνα BO3					
560	$v_{s}(PO_{4}^{3-})$ μονάδων Q^{0}					
600-500	Δονήσεις κάμψης φωσφορικών τετραέδρων					
<500	Δονήσεις κατιόντος Sr^{2+}					

Η μέγιστη απορρόφηση στις μεσαίες συχνότητες έχει κορυφή στους 1060cm⁻¹ ελαφρώς μετατοπισμένη σε χαμηλότερες συχνότητες σε σχέση με τα φάσματα των υάλων για x≤0.50. Η μετατόπιση αυτή αποδίδεται στον σχηματισμό των απομονωμένων φωσφορικών μονάδων στοιχειομετρίας όρθο (Q^0). Οι χαρακτηριστικές συμμετρικές δονήσεις του ελεύθερου ιόντος PO₄³⁻ που ανιχνεύονται στους 1040cm⁻¹ και 573cm⁻¹ είναι δείγμα της ολοκληρωτικής τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος που πλέον αποτελείται αποκλειστικά από τις ορθοφωσφορικές μονάδες των απομονωμένων τετραέδρων PO₄. Στον Πίνακα 5.5

συνοψίζονται οι αποδόσεις των ταινιών απορρόφησης των φασμάτων υπερύθρου των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου, όπως αναλύθηκαν παραπάνω.

5.2.3 Φάσματα άπω-υπερύθρου (far-IR) των υάλων xSrO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.68).

Η φασματοσκοπία άπω υπερύθρου (Far-infrared) μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως έχει δειχθεί από παλαιότερες μελέτες^{53,90-97} για να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις κατιόντων-πλέγματος σε κρυσταλλικά και άμορφα συστήματα. Μέσω αυτών των αλληλεπιδράσεων μπορούν να προσδιοριστούν η κατάσταση και το είδος σύνδεσης των μεταλλικών κατιόντων με την υπόλοιπη δομή των υλικών, στοιχεία της εσωτερικής δομής των υάλων που συνδέονται άμεσα με φυσικές ιδιότητες των υλικών όπως η πυκνότητα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η χημική ανθεκτικότητα κ.α. Τα φάσματα των βορικών υάλων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών στην περιοχή συχνοτήτων του άπω υπερύθρου, 700-10cm⁻¹, εμφανίζουν ευρείες απορροφήσεις με φασματικό ημιεύρος που εξαρτάται από το είδος του κατιόντος. Η απορρόφηση αυτή οφείλεται σε κίνηση του κατιόντος εντός μιας ανιοντικής θέσης του υαλώδους δικτυώματος της υάλου μέσω ιοντικών αλληλεπιδράσεων.

Σύμφωνα με τους Ε.Ι. Kamitsos και G.D Chryssikos⁹⁰ στις κρυσταλλικές βορικές ενώσεις, κάθε συγκεκριμένο κατιόν αλκαλίου έχει μια προτιμητέα γεωμετρία σύνταξης συμπεριλαμβανομένων των περιπτώσεων που ένα κατιόν καταλαμβάνει διαφορετικές θέσεις σύνταξης (CN) στον ίδιο κρύσταλλο^{98,99}. Για παράδειγμα, το κατιόν του Li⁺ δείχνει μια ισχυρή τάση για τετραεδρική σύνταξη με άτομα οξυγόνου, ενώ για το Na⁺ ο πιο συχνός αριθμός σύνταξης είναι έξι (6). Γενικά καθώς το μέγεθος του κατιόντος αυξάνει, ο αριθμός σύνταξης του κατιόντος επίσης αυξάνει⁹⁸. Για παράδειγμα ο αριθμός σύνταξης του K⁺ είναι μεταξύ έξι (6) και οκτώ (8), ενώ του Cs⁺ είναι μεταξύ οκτώ (8) και δώδεκα (12). Όπως έχει δειχθεί με διάφορες τεχνικές όπως EXAFS, περίθλαση ακτίνων-Χ και νετρονίων, ο αριθμός σύνταξης των κατιόντων σε υάλους και κρυστάλλους είναι παρόμοιος. Ας θεωρήσουμε για λόγους απλότητας ότι τα κατιόντα των αλκαλίων καταλαμβάνουν θέσεις αυξανομένου του μεγέθους τους με CN=4, 6 και 8, και οι ανιοντικές αυτές θέσεις είναι ιδανικά τετραεδικές (T_d), οκταεδρικές (O_h) ή κυβικές (O_h). Η θεωρία ομάδων προβλέπει τις ακόλουθες αναγώγιμες αναπαραστάσεις για τους τρόπους δόνησης-έκτασης (M)-Ο (θέσης):

Τετραεδρική γεωμετρία:
$$\Gamma_{red} = A_1(R) + T_2(IR, R)$$
 (5.1)

Οκταεδρική γεωμετρία: $\Gamma_{red} = A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1u}(IR)$ (5.2)

Κυβική γεωμετρία:
$$\Gamma_{red} = A_{1g}(R) + A_{2u}(ia) + T_{2g}(R) + T_{1u}(IR)$$
 (5.3)

όπου IR, R και ia αντιπροσωπεύουν μια ενεργή δόνηση στο υπέρυθρο, ενεργή και ανενεργή δόνηση στο Raman αντίστοιχα. Από τις παραπάνω εξισώσεις φαίνεται ότι στο υπέρυθρο εμφανίζεται μια μόνο ενεργή δόνηση και αυτή είναι τριπλά εκφυλισμένη (Τ). Καθώς οι ανιοντικές θέσεις στις υάλους δεν είναι ποτέ κανονικές και παρουσιάζουν ένα βαθμό παραμόρφωσης, μπορεί η συμμετρία της θέσης να μειωθεί και να προκληθεί διαχωρισμός (splitting) των Τ τρόπων δόνησης. Για παράδειγμα, η δόνηση T_2 για τη θέση T_d μπορεί να δώσει δύο (2) ενεργές συνιστώσες στο υπέρυθρο (A₁ και E) με βάση την συμμετρία θέσης C_{3v} , ενώ περαιτέρω μείωση της συμμετρίας σε C_{2v} μπορεί να διαχωρίσει την Τ σε άλλες τρεις ενεργές δονήσεις στο υπέρυθρο (A1, B1, B2). Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί σε ζεολίθους που περιέχουν νάτριο όπου ο διαχωρισμός των απορροφήσεων μετρήθηκε ~30cm⁻¹ ενώ ο λόγος των εντάσεων μετρήθηκε παράλληλα περίπου πέντε (5). Στις βορικές υάλους αλκαλίων η ανάλυση (curve fitting) της απορρόφησης στο άπω υπέρυθρο αναδεικνύει δύο διακριτές συνιστώσες, γνωστές ως ταινίες χαμηλής (L) και υψηλής (H) συχνότητας⁵³. Η περιγραφή των φασμάτων υπερύθρου με δύο ταινίες γνωστές ως ταινίες κίνησης κατιόντων (cation motion bands) έγει γίνει και για βορικές υάλους αλκαλικών γαιών⁹⁸, φωσφορικές υάλους αργύρου¹⁰⁰, πυριτικές υάλους αλκαλίων¹⁰¹ και γερμανικών υάλων ρουβιδίου και καλίου¹⁰².

Οι ταινίες αυτές όμως δεν μπορούν να αποδοθούν σύμφωνα με τα παραπάνω σε φαινόμενα ελάττωσης της συμμετρίας καθώς οι διαφορές συχνοτήτων που παρατηρούνται μεταξύ των ταινιών L και H στα φάσματα των υάλων είναι πολύ μεγαλύτερες (από 60cm^{-1} για το Cs^+ έως και 160cm^{-1} για το Li^+). Πάντως τα φαινόμενα αυτά είναι παρόντα στις υάλους οξειδίων αλλά είναι ικανά μόνο να επηρεάσουν την αύξηση του εύρους των ταινιών και όχι να προκαλέσουν τον διαχωρισμό των ταινιών τους. Οι συχνότητες και τα ημιεύρη των ταινιών L και H παρουσιάζουν μεγάλη εξάρτηση από το είδος του κατιόντος σε όλες τις βορικές και φωσφορικές υάλους. Η γραμμική εξάρτηση που παρουσιάζουν οι συχνότητες ν_H και

ν_L με το αντίστροφο της τετραγωνικής ρίζας της μάζας του κάθε κατιόντος ($M_c^{-1/2}$) υποδηλώνει ότι πρόκειται για ταινίες που οφείλονται σε δόνηση του κατιόντος καθώς η ανηγμένη μάζα της δόνησης, μ μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν μ≈ M_c . Σε μια πρώτη προσέγγιση αυτό συνεπάγεται ότι το κατιόν δονείται σε σχέση με μια απείρως σκληρή και επομένως αρκετά συμπαγή ανιοντική θέση. Με άλλα λόγια τα άτομα οξυγόνου που αποτελούν την ανιοντική θέση δεν είναι ελεύθερα αλλά είναι δεσμευμένα με τα άτομα βορίου ή φωσφόρου σε μεγάλες και μαζικές υπερδομικές μονάδες.

Με βάση παλαιότερες μελέτες σε γερμανικές υάλους και κρυσταλλικές γερμανικές ενώσεις αλκαλίων προτάθηκε η συσχέτιση των ταινιών L και Η με τις δονήσεις των κατιόντων σε δύο διαφορετικά είδη πλεγματικών θέσεων. Συγκεκριμένα η ταινία –Η στις υάλους αποδόθηκε σε δονήσεις έκτασης Μ-Ο σε θέσεις αρκετά παρόμοιες με αυτές που υπάρχουν σε αντίστοιχης στοιχειομετρίας κρυσταλλικών στερεών. Με βάση αυτές τις συνθήκες οι Η-θέσεις στις υάλους προσδιορίζονται στην βιβλιογραφία ως θέσεις παρόμοιες του κρυστάλλου (crystallike), δηλ. θέσεις με αριθμό σύνταξης και ηλεκτρονική πυκνότητα αντίστοιχες με αυτές που σχηματίζονται σε κρυστάλλους. Αντίθετα κατιόντα που δεν επιτυγχάνουν να εξασφαλίζουν τέτοιου είδους περιβάλλον, καταλαμβάνουν λιγότερο ευνοϊκές θέσεις δηλ. θέσεις με μικρότερη ηλεκτρονική πυκνότητα και μεγαλύτερο αριθμό σύνταξης. Οι θέσεις αυτές παράγουν την ταινία -L στα φάσματα του άπω υπερύθρου. Σημειώνεται ότι για την προσομοίωση των φασμάτων των βορικών υάλων αλκαλικών γαιών έχει απαιτηθεί η προσθήκη μιας τρίτης ταινίας στις υψηλές συχνότητες που αποδόθηκε σε τρόπους κίνησης του βορικού δικτυώματος παρόμοιους με αυτούς μεταβορικών δακτυλίων (libration modes). Η ταινία αυτή πάντως δεν έχει μέχρι σήμερα μελετηθεί διεξοδικά.

Η συχνότητα δόνησης των κατιόντων (ν) στις υάλους οξειδίων (ταινίες Η και L) έχει περιγραφεί⁵³ από την παρακάτω εξίσωση για όλες τις δυνατές γεωμετρίες και αριθμούς σύνταξης των κατιόντων:

$$v^{2} = [\alpha/48\pi^{2}c^{2}\epsilon_{o}][(r_{0}/\rho)-2][q_{C}q_{A}/\mu r_{0}^{3}]$$
 (5.4)

όπου q_C και q_A είναι τα φορτία κατιόντος και ανιοντικής θέσης, μ είναι η ανηγμένη μάζα, r_0 είναι η απόσταση ισορροπίας κατιόντος-οξυγόνου, α είναι μια pseudoσταθερά Madelung, ρ είναι η απωστική παράμετρος στο δυναμικό Born-Mayer, c είναι η ταχύτητα του φωτός και $ε_0$ η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Ανάλογα έχει δειχθεί ότι η ολοκληρωμένη απορρόφηση <A> των ταινιών Η και L δίδεται από την εξίσωση:

$$=\(1/12\pi c^2\) N q_{eff}^2$$
 (5.5)

όπου N είναι ο αριθμός των ταλαντωτών κατιόντων και q_{eff} είναι το ενεργό φορτίο των αλληλεπιδράσεων που εκφράζεται ως:

$$q_{\rm eff}^2 = q_{\rm C} q_{\rm A} \tag{5.6}$$

Στην Εικόνα 5.8 δείχνονται τα φάσματα άπω υπερύθρου των υάλων xSrO(1x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40 \leq x \leq 0.68) στην περιοχή 400-50cm⁻¹ μετά από εξομάλυνση (smoothing) με την μέθοδο Loess¹⁰³. Όπως παρατηρείται και σε συμφωνία με την βιβλιογραφία, τα φάσματα των υάλων εμφανίζουν μια ευρεία ταινία απορρόφησης με μέγιστο στους 170 cm^{-1} που αυξάνει σε ένταση και μετατοπίζεται σε υψηλότερη συχνότητα με αύξηση του περιεχομένου SrO στην ύαλο. Η συγκεκριμένη ταινία απορρόφησης εμφανίζει ασυμμετρία στις γαμηλές αλλά και στις υψηλές συχνότητες που εξαρτάται από το περιεχόμενο του SrO. Για μεγάλες τιμές του x (>0.62) η ταινία απορρόφησης εμφανίζει δύο κορυφές, στους 240 cm^{-1} και 170 cm^{-1} . Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα φάσματα άπω υπερύθρου των βορικών υάλων αλκαλικών γαιών αποτελούνται από τρεις συνιστώσες ταινίες. Για την ανάλυση των φασμάτων των βοριοφωσφορικών υάλων της Εικόνας 5.8 σε συνιστώσες ταινίες χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό winspec 2.09¹⁰⁴ με χρήση 3 συνιστωσών ταινιών με μεικτά χαρακτηριστικά καμπυλών Gauss και Lorentz, και με απόλυτη ελευθερία προσομοίωσης σε ένταση, πλάτος και συχνότητα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δείγνονται στην Εικόνα 5.9. Όπως δείγνεται στην εικόνα αυτή, όλα τα φάσματα αναλύονται με τρεις συνιστώσες ταινίες. Η χαμηλότερη σε συγνότητα ταινία γνωστή και L-band στην βιβλιογραφία, χαρακτηριστική της υαλώδους φύσεως των ανιοντικών θέσεων, ανιχνεύεται σε συχνότητες από 100 έως 130cm⁻¹ ενώ μεταξύ 160 και 182cm⁻¹ ανιγνεύεται μια δεύτερη συνιστώσα που μπορεί να αποδοθεί στην ταινία-Η σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες βορικών υάλων αλκαλικών γαιών¹⁰⁵ και η οποία συνδέεται με τις δονήσεις των κατιόντων σε θέσεις παρόμοιες κρυσταλλικών ενώσεων αντίστοιχης στοιχειομετρίας. Η ανάλυση των φασμάτων αποκαλύπτει και την ύπαρξη μιας τρίτης ταινίας που παρουσιάζει μέγιστα από 226 έως 238cm⁻¹ και αυξάνει καθαρά σε ένταση αυξανομένου του περιεχομένου SrO στις υάλους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°



Εικόνα 5.8. Φάσματα άπω υπερύθρου των υάλων $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5],$ (0.40 $\leq x \leq 0.68$).





Εικόνα 5.9. Ανάλυση φασμάτων άπω υπερύθρου των υάλων $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.40 \le x \le 0.68)$ σε συνιστώσες ταινίες.

Σε παλαιότερες μελέτες η ύπαρξη μιας τρίτης ταινίας στις υψηλές συχνότητες και πέραν της ταινίας -Η στα φάσματα υπερύθρου των βορικών υάλων αλκαλικών γαιών έχει αποδοθεί σε δονήσεις του βορικού πλέγματος. Η ταινία αυτή όμως εμφανίζεται σε αρκετά διαφορετικές συχνότητες στα φάσματα των υάλων με ίδια μεν στοιχειομετρία αλλά με διαφορετικό είδος κατιόντος. Στην Εικόνα 5.10 δείχνεται η εξάρτηση του τετραγώνου της συχνότητας για τις τρεις συνιστώσες σε συνάρτηση με το περιεγόμενο του SrO στις υάλους. Η σχεδόν όμοια εξάρτηση του v^2 από το %mol SrO στις υάλους και για τις τρεις ταινίες (L, H και UH) είναι ενδεικτικό ότι και η τρίτη αυτή ταινία UH (Ultra High) οφείλεται σε δόνηση του κατιόντος. Σημειώνεται ότι τα τετράγωνα των συχνοτήτων v_H και v_L , όπως αναφέρθηκε παραπάνω συνδέονται με το ενεργό φορτίο q_{eff} της αλληλεπίδρασης κατιόντων και θέσης (Εξίσ.5.4). Παρομοίως, εξάρτηση με το q_{eff} εμφανίζει και η ολοκληρωμένη ένταση $\langle A \rangle$ (Εξίσ. 5.5) κάθε συνιστώσας ταινίας που δείχνεται στην Εικόνα 5.11. Η μεταβολή των τετραγώνων των συχνοτήτων ν_H, ν_L και ν_{UH} με αύξηση του περιεχομένου SrO στις υάλους εμφανίζει τα εξής χαρακτηριστικά: αύξηση των τιμών v_{H}^{2} , v_{L}^{2} και v_{UH}^{2} με αύξηση του x από 0.40 σε 0.48, μείωση εν συνεχεία από x=0.50 και έως τιμή x=0.56 και τέλος εκ νέου αύξηση έως το μέγιστο περιεχόμενο σε SrO (x=0.68). Το πλέον ενδιαφέρον αποτέλεσμα των δεδομένων της Εικόνας 5.10 φαίνεται να είναι η μείωση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

των τιμών $v_{\rm H}^2$, $v_{\rm L}^2$ και $v_{\rm UH}^2$ και κατά επέκταση του ενεργού φορτίου $q_{\rm eff}$ για περιεχόμενο σε SrO κοντά στο 53%mol. Το q_{eff} γενικά αναμένεται να αυξάνει με αύξηση του φορτίου της ανιοντικής θέσεως ή με άλλα λόγια αύξηση του αριθμού βορικών και βοριοφωσφορικών μονάδων με αυξημένο αρνητικό φορτίο. Τέτοιες μονάδες είναι οι πυρο-, ορθο-φωσφορικές ή/και βορικές μονάδες, και οι μικρές σε αριθμό μελών βοριοφωσφορικές μονάδες που φέρουν σημαντικό αριθμό αγεφύρωτων οξυγόνων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης Raman και μέσου υπερύθρου που προηγήθηκαν, τέτοιες μονάδες φαίνεται να υπάρχουν σε όλες τις συστάσεις, αλλά φαίνεται να αυξάνονται σημαντικά για μεγάλες τιμές του x. Με βάση αυτή την παρατήρηση φαίνεται να δικαιολογείται η διαφαινόμενη αύξηση του ενεργού φορτίου g_{eff} της αλληλεπίδρασης $Sr^{2+} \cdots O^{2-}$ και στις τρεις πλεγματικές θέσεις στις υάλους με υψηλά περιεχόμενα σε SrO (x=0.68, 0.62) σε σύγκριση με χαμηλά ή ενδιάμεσα περιεχόμενα (x=0.40 ή 0.53). Η σημαντική πάντως μείωση του q_{eff} για υάλους με ενδιάμεσο περιεχόμενο σε SrO (x=0.53), συμφωνεί με τα δεδομένα της μελέτης Raman και μέσου υπερύθρου (παράγρ. 5.2.1, 5.2.2) που υποστηρίζουν μια σημαντική μείωση του αριθμού των απομονωμένων ορθοφωσφορικών μονάδων υψηλού αρνητικού φορτίου για αντίστοιχες συστάσεις. Η εξάρτηση του λόγου <A>_{band}/<A>_{total} για κάθε συνιστώσα παρουσιάζει επίσης μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά. Συγκεκριμένα ο λόγος <A>L/<A>total φαίνεται να παραμένει σχεδόν σταθερός με αύξηση του x, ενώ ο $\langle A \rangle_H / \langle A \rangle_{total}$ μειώνεται και ο λόγος <A>_{UH}/<A>_{total} αυξάνεται συστηματικά. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι ο πληθυσμός των αντίστοιχων πλεγματικών θέσεων ακολουθεί την ίδια τάση δηλ. ο σχετικός πληθυσμός των κατιόντων Sr^{2+} σε θέσεις υπερυψηλού ανιοντικού φορτίου (UH) αυξάνει σε βάρος των θέσεων τύπου -Η γνωστών ως θέσεις crystal-like στο υαλώδες πλέγμα. Οι λόγοι αυτοί των ολοκληρωμένων εντάσεων μπορεί να χρησιμοποιηθούν¹⁰⁶ για να υπολογιστεί μια ενεργή συχνότητα δόνησης v_{eff} που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη σειρά της για να περιγράψει την συνολική συμπεριφορά του ενεργού φορτίου qeff των αλληλεπιδράσεων του συνόλου των κατιόντων με τις ανιοντικές θέσεις. Ο υπολογισμός της veff περιγράφεται αμέσως παρακάτω και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ισχύος των δεσμών Sr-O, που είναι ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει ιδιότητες των υάλων όπως την Τ_g, την χημική σταθερότητα αλλά και την πυκνότητα.



Εικόνα 5.10. Εξάρτηση από την σύσταση του v^2 των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου xSrO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40 \leq x \leq 0.68).



Εικόνα 5.11. Εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης απορρόφησης <A> για κάθε συνιστώσα ταινία L, H και UH από την σύσταση των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου xSrO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40 \leq x \leq 0.68). H <A> για κάθε ταινία κανονικοποιήθηκε ως προς την συνολική επιφάνεια της απορρόφησης στο άπω υπέρυθρο.

Αναλυτικά, η ισχύς του δεσμού Sr-O μπορεί να ποσοτικοποιηθεί σε όρους της σταθεράς δύναμης επαναφοράς F_{Sr-O} από τα δεδομένα του άπω υπερύθρου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας τρεις πλεγματικές θέσεις για τα κατιόντα στροντίου στις βοριοφωσφορικές υάλους μπορούμε να υπολογίσουμε μια ενεργή σταθερά δύναμης F_{Sr-O} ή αλλιώς το μέσο όρο της ως εξής:

$$F_{\rm Sr-O} = 4\pi^2 c^2 \mu \left(v_{\rm eff} \right)^2$$
 (5.7)

Οι παραπάνω όροι είναι γνωστοί και έχουν αναφερθεί προηγουμένως εκτός του όρου $(v_{eff})^2$ που μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση :

$$v_{eff} = [f_L v_L^2 + f_H v_H^2 + f_{UH} v_{UH}^2]^{1/2}$$
 (5.8)

Οι συντελεστές βαρύτητας f_L , f_H και f_{UH} των συχνοτήτων μπορούν να υπολογιστούν από τις σχέσεις $f_L = \langle A \rangle_L / \langle A \rangle_{total}$, $f_H = \langle A \rangle_H / \langle A \rangle_{total}$ και $f_{UH} = \langle A \rangle_{UH} / \langle A \rangle_{total}$ που αποτελούν και τα δεδομένα της Εικόνας 5.11. Για απλοποίηση των υπολογισμών θεωρούμε ότι η ανηγμένη μάζα μ δίδεται από τη σχέση:



$$\mu_8 = 3m_{Sr} m_0 / 3m_{Sr} + 8m_0 \tag{5.9}$$

Εικόνα 5.12. Εξάρτηση της ενεργής σταθεράς δύναμης F_{Sr-O} από την σύσταση των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.40 \le x \le 0.68)$.

που αφορά κυβική συμμετρία (CN=8). Η επιλογή αυτή έγινε με βάση τις μέχρι τώρα γνωστές μελέτες όπου αναφέρεται ότι ο αριθμός στις υάλους και κρυσταλλικές ενώσεις είναι κυρίως ίσος με οκτώ (8)¹⁰⁷ όπως επίσης εκτιμήθηκε στην μελέτη μοριακής δυναμικής (MD) στο Κεφάλαιο 6. Με βάση την εξίσωση (5.9) η ανηγμένη μάζα υπολογίστηκε μ₈=10,76u(g/mol). Η εξάρτηση της F_{Sr-O} από τη σύσταση της υάλου δείχνεται στην Εικόνα 5.12. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.12, η εξάρτηση της F_{Sr-O} από τη σύσταση της υάλου ακολουθεί αυτή των τετραγώνων των συχνοτήτων των ταινιών L, H και UH που είναι και αναμενόμενο καθώς η F_{Sr-O} είναι ανάλογη του (v_{eff})². Το ενδιαφέρον και εδώ είναι η μη γραμμική συμπεριφορά με χαρακτηριστική μείωση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων η οποία παρατηρείται για τις ενδιάμεσες συστάσεις (0.50≤x≤0.56). Τα αποτελέσματα αυτά θα αξιολογηθούν και θα συνδυαστούν με τα δεδομένα των ιδιοτήτων των υάλων που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 7.

5.3 Υαλοκεραμικά βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου για x=0.40, 0.50, 0.62.

5.3.1 Επαγόμενη κρυστάλλωση, μελέτη θερμικής ανάλυσης και περίθλασης ακτίνων-Χ.

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υαλοκεραμικά συστάσεων xSrO(1x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], για x=0.40, 0.50 και 0.62 που επιλέχτηκαν με βάση τα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA) αντίστοιχων βοριοφωσφορικών υάλων. Στην Εικόνα 5.13 παρατίθενται αναλυτικά για κάθε ύαλο του συγκεκριμένου συστήματος (0.40≤x≤0.68) οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Οι καμπύλες DTA των υάλων παρουσιάζουν κορυφές που αποδίδονται: α) σε κρυστάλλωση - T_c (εξώθερμη κορυφή υψηλής έντασης) και β) στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης - T_g (απότομη μείωση, σκαλοπάτι στην καμπύλη). Καθώς η υαλώδης μετάβαση είναι μια προοδευτική μεταβολή, χαρακτηρίζεται από τρεις θερμοκρασίες (Εικόνα 5.13), όπου η θερμοκρασία T_{ig} δίνεται από την τομή όπως φαίνεται στην εικόνα της κλίσης της καμπύλης στο σημείο όπου αλλάζει η καμπυλότητα με τον επάνω οριζόντιο ασύμπτωτο άξονα, η θερμοκρασία T_{eg} είναι αντίστοιχη της T_{ig} και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g βρίσκεται στο μέσο της καμπύλης¹⁰⁸.







111



Εικόνα 5.13. Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, (0.40 $\leq x \leq 0.68$).

Τα διαγράμματα DTA της Εικόνας 5.13 δείχνουν ότι οι ύαλοι με περιεχόμενο 40, 45, 53, 56, 62 και 68 mol% σε SrO εμφανίζουν μία κορυφή κρυστάλλωσης ενώ αυτά με περιεχόμενο 48 και 50 mol% SrO δύο κορυφές κρυστάλλωσης. Με βάση τα δεδομένα αυτά, μελετήθηκαν τα υαλοκεραμικά και οι κρυσταλλικές φάσεις που αναπτύσσονται σε αυτές τις συστάσεις με 40, 50 και 62 mol% SrO. Επιλέχτηκαν οι τρεις αυτές συστάσεις ώστε να καλύπτονται συστάσεις με χαμηλό και υψηλό περιεχόμενο σε SrO και αυτές που παρουσιάζουν 2 κορυφές στα διαγράμματα DTA δηλαδή 2 διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις στα υαλοκεραμικά. Η σύγκριση των διαγραμμάτων θερμικής ανάλυσης και των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που αναπτύσσονται σε κάθε θερμική επεξεργασία (η διαδικασία αναφέρεται στο Κεφάλαιο 4). Για την διερεύνηση των κρυσταλλικών φάσεων που αναπτύσσονται σε κάθε θερμοκρασία (δηλαδή κορυφές κρυστάλλωσης), έγινε επεξεργασία των υάλων σε καθορισμένες θερμοκρασίες. π.χ για την ύαλο με x=0.40, 1h στους 680° C και 2h στους 764°C (μία κορυφή κρυστάλλωσης στο DTA στους 764°C), για την ύαλο με x=0.50, 1h στους 685° C και 2h στους 703° C (πρώτη κρυσταλλική φάση που αντιστοιχεί στην κορυφή DTA στους 703°C) και ακολούθως 1h στους 770°C και 2h στους 806°C (δεύτερη κρυσταλλική φάση που αντιστοιχεί στην κορυφή DTA στους 806° C) και τέλος, για την ύαλο με x=0.62, 1h στους 670° C και 2h στους 704° C (μία κρυσταλλική φάση στο DTA στους 704°C). Για κάθε φάση επεξεργασίας ελήφθησαν τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ.

Στην Εικόνα 5.14 δείχνονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υάλων xSrO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (x=0.40, 0.50, 0.62) πριν και μετά τη θερμική τους επεξεργασία. Όλα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των αρχικών υάλων δεν παρουσιάζουν κορυφές ανάκλασης αλλά αντίθετα ευρείες περιοχές αυξημένης έντασης κοντά στις 25° και στις 45°, όπως είναι συνήθως η εικόνα περίθλασης στα φάσματα των άμορφων υλικών. Ενδείξεις για την απουσία υψηλής κρυσταλλικής τάξης λαμβάνονται επίσης και με την βοήθεια των φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και IR, όπου διαπιστώνεται ότι τα φάσματα δεν χαρακτηρίζονται από οξείες κορυφές αυξημένου αριθμού, οι οποίες θα υποδείκνυαν την πιθανή κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Αντίθετα, όπως έδειξαν τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ, μετά από τη θερμική επεξεργασία οι ύαλοι έχουν κρυσταλλωθεί σε διάφορες φάσεις, σχηματίζοντας υαλοκεραμικά.





Εικόνα 5.14. Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υάλων του συστήματος $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3O.32P_2O_5]$, x=0.40, 0.50, 0.62 πριν (G) και μετά (CR) τη θερμική τους επεξεργασία. (α) x=0.40, $Sr(BPO_5)$ -(0), (β) x=0.50, $Sr_{10}O(PO_4)_6$ -(\bigtriangledown), $Sr(BPO_5)$ -(0) και $Sr_3(PO_4)_2$ -(\blacklozenge), (γ) x=0.62, $Sr_{10}O(PO_4)_6$ -(\checkmark).

Αναλυτικά, με την βοήθεια του λογισμικού εργαλείου eva 2.1 και του αντίστοιχου αρχείου δεδομένων του διεθνούς κέντρου δεδομένων περίθλασης (ICDD-International Centre for Diffraction Data) που γρησιμοποιεί, το ακτινογράφημα της υάλου 0.40SrO $\cdot 0.40$ B₂O₃ $\cdot 0.20$ P₂O₅ για x=0.40, εμφανίζει κορυφές περίθλασης οι οποίες ταυτοποιήθηκαν στην κρυσταλλική ένωση Sr(BPO₅) (JCPDS 01-075-6697). Συγκεκριμένα, η δομή αυτή αποτελείται από ελικοειδείς αλυσίδες βορικών τετραέδρων (BO4) οι οποίες σχηματίζουν τριμερείς δακτυλίους και συνδέονται στις γωνίες τους ανά δύο ενώ στις άλλες δύο γωνίες συνδέονται με φωσφορικά τετράεδρα $PØ_2O_2^-$ (Εικόνα 5.15).



Εικόνα 5.15. (a) Αντιπροσωπευτικό τμήμα της κρυσταλλικής δομής της φάσης $Sr(BPO_5)^{109}$: αλυσίδες τετραέδρων διακλαδισμένου βρόχου όπου με λευκό χρώμα δείχνονται τα βορικά τετράεδρα (BO₄) και με μαύρο χρώμα τα φωσφορικά τετράεδρα $PØ_2O_2^{-1}$ (b) αντίστοιχη δομή ¹⁰⁹ της φάσης $Ba_3BP_3O_{12}$, με παρόμοιες αλυσίδες $BØ_4^{-1}$ και $PØ_2O_2^{-1}$ (γ) στην ίδια δομή $Ba_3BP_3O_{12}$ σχηματίζονται και τερματικά τετράεδρα $PØO_3^{2^-}$.

Από την άλλη μεριά, το ακτινογράφημα της υάλου με υψηλότερο περιεχόμενο σε SrO (x=0.50) μετά από θερμική επεξεργασία στους 685°C και 703°C φαίνεται να εμφανίζονται ταυτόχρονα οι κρυσταλλικές φάσεις του απατίτη και του Sr(BPO₅). Η κρυστάλλωση φαίνεται να είναι σε αρχικό στάδιο και οι κορυφές ανάκλασης είναι

αρκετά ευρείες. Παρόλα αυτά μπορούν να ανιχνευτούν οι κρυσταλλικές φάσεις $Sr_{10}O(PO_4)_6$ (Ullrich, H., Eysel, W., Mineral.-Petrogr. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid (1993) και $Sr_{9,40}2Na_{0.209}(PO_4)6B_{0.99}6O_2$ (Εικόνα 5.16) (JCPDS 00-044-0654, 04-011-6893). Με αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζονται περισσότερο ξεκάθαρα και η κρυσταλλική φάση του $Sr(BPO_5)$ που αναλύθηκε προηγουμένως και του $Sr_3(PO_4)_2$ (JCPDS 04-007-8435). Η κρυσταλλική δομή του $Sr_3(PO_4)_2$ όπως και του $Sr_{10}O(PO_4)_6$ περιέχει απομονωμένα άτομα φωσφόρου που συνδέονται αποκλειστικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου και μεταλλικά κατιόντα είτε στροντίου είτε βαρίου (Εικόνα 5.17). Τέλος, το διάγραμμα της υάλου 0.62SrO-0.26B₂O₃·0.12P₂O₅ εμφανίζει κορυφές περίθλασης οι οποίες επιβεβαιώνουν την αποκλειστική παρουσία της κρυσταλλικής φάσης του απατίτη $Sr_{10}O(PO_4)_6$.



Εικόνα 5.16. 3D απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του $Sr_{9.40}2Na_{0.209}(PO_4)6B_{0.99}6O_2$ (The Crystal Structure of $Sr_{9.40}2Na_{0.209}(PO_4)6B_{0.99}6O_2$ - a Deviant Apatite". Calvo, C., Faggiani, R., Krishnamachari, N. Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 31, 188,192 (1975). Calculated from LPF using POWD-12++).



Εικόνα 5.17. 3D απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του $Sr_3(PO_4)_2$ ("The Crystal Structure of the Normal Orthophosphates of Barium and Strontium". Zachariasen W.H. Acta Crystallogr. 1, 263 (1948). Calculated from LPF using POWD-12++).

Συμπερασματικά, τα δεδομένα της ανάλυσης των υάλων μετά την θερμική επεξεργασία και ταυτοποίησης των κορυφών ανάκλασης τους των ακτινογραφημάτων της Εικόνας 5.14 οδηγούν στην ανίχνευση συγκεκριμένων κρυσταλλικών φάσεων. Όπως παρατηρείται για χαμηλά περιεχόμενα σε SrO (x=0.40), η κρυστάλλωση των υάλων οδηγεί στη βοριοφωσφορική φάση Sr(BPO₅) που αποτελείται από βορικά και φωσφορικά τετράεδρα, ενώ για υψηλά περιεχόμενα σε SrO (x=0.62) στην απατιτική φάση $Sr_{10}O(PO_4)_6$ που αποτελείται από απομονωμένα φωσφορικά τετράεδρα. Για συστάσεις υάλων γύρω στο 50mol% SrO, οι ύαλοι σχηματίζουν με θερμική επεξεργασία κρυσταλλικές δομές περισσότερο πολύπλοκες όπου συνυπάρχουν οι δύο παραπάνω φάσεις με αναλογία που εξαρτάται από την θερμική επεξεργασία.

5.3.2 Φάσματα Raman βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου και υαλοκεραμικών αντίστοιχων συστάσεων.

Στην Εικόνα 5.18, δείχνονται τα φάσματα των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου xSrO(1-x)[0.68B₂O₃0.32P₂O₅] για τις συστάσεις με x=0.40, 0.50, 0.62, σε σύγκριση με τα υαλοκεραμικά που παρασκευάστηκαν με την θερμική τους επεξεργασία. Όπως δείχνεται σ' αυτές τις εικόνες, τα φάσματα Raman των κρυσταλλικών φάσεων που αναπτύχθηκαν εμφανίζουν ταινίες στις ίδιες ή κοντά στις συχνότητες που εμφανίζονται και οι ταινίες στα φάσματα των υάλων. Οι ταινίες στα φάσματα των υαλοκεραμικών εμφανίζουν μικρότερο εύρος, κάτι που αναμένεται για φάσματα Raman υαλοκεραμικών-κρυσταλλικών φάσεων. Οι ομοιότητες των φασμάτων είναι ενδεικτικές της ύπαρξης παρόμοιας τάξης περιορισμένης έκτασης σε υάλους και αντίστοιχους κρυστάλλους. Οι μικρές διαφορές στις συχνότητες που παρατηρούνται μεταξύ των φασμάτων των βοριοφωσφορικών υάλων και υαλοκεραμικών φάσεων (π.γ. 1100 cm^{-1} και 1084 cm^{-1}) μπορούν να εξηγηθούν ως αποτέλεσμα της ύπαρξης βορικών μονάδων σε μικτό υαλώδες δικτύωμα βορίουφωσφόρου σε αντίθεση με τις απλές φωσφορικές κρυσταλλικές ενώσεις, που αναπτύσσονται στις περισσότερες περιπτώσεις. Όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως (παράγραφος 5.2), για υψηλά περιεγόμενα σε SrO (x=0.62), η ύαλος αλλά και το αντίστοιχης σύστασης υαλοκεραμικό όπως φαίνεται από την Εικόνα 5.18α, έχουν δομή που αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από απομονωμένα φωσφορικά τετράεδρα Q⁰. Η δομή της υάλου πάντως όπως υποδηλώνει η ισχυρή ταινία στους 985cm⁻¹ στο αντίστοιγο φάσμα, αποτελείται επισης από βοριοφωσφορικές μονάδες που τις αποτελούν κυρίως βορικά τρίγωνα συνδεδεμένα στα τερματικά φωσφορικά τετράεδρα POO_3^{2-} και τριγωνικά βόρια που φέρουν NBO's (ταινία ~1400 cm⁻¹). Τα τριγωνικά βόρια προφανώς υπάργουν και στο υαλοκεραμικό αλλά καθώς δεν παρατηρούνται άλλες κρυσταλλικές φάσεις στο φάσμα Raman μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα βόρια σχηματίζουν κυρίως ένα άμορφο δικτύωμα.

Για χαμηλά περιεχόμενα σε SrO (x=0.40) παρατηρείται η ανάπτυξη μίας και μόνο φάσης (Εικόνα 5.13γ) με χαρακτηριστικές ταινίες στους 1100, 1032, 955 και στους 525cm⁻¹. Οι ταινίες αυτές μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις των φωσφορικών και βορικών τετραέδρων της κρυσταλλικής ένωσης Sr(BPO₅).





Εικόνα 5.18. Φάσματα Raman των βοριοφωσφορικών υάλων (G) στροντίου xSrO(1x)[0.68B₂O₃0.32P₂O₅] για $x=0.62(\alpha)$, $x=0.50(\beta)$ και $x=0.40(\gamma)$, με τα αντίστοιχα υαλοκεραμικά τους (GC) που προέκυψαν με σταδιακή θερμική επεξεργασία.

βιβλιογραφία¹¹⁰ με την Αναλυτικά, σύμφωνα οι κρυσταλλικές βοριοφωσφορικές δομές του stillwellite δίδουν ισχυρότερες ταινίες στο φάσμα Raman και αποδίδονται σε δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων (1098, 528 και 418 cm^{-1}) και βορικών τετραέδρων (956, 670 και 462 cm^{-1}). Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι δεν εμφανίζεται δόνηση στους 985cm⁻¹ όπου είναι και η ισχυρότερη ταινία στο φάσμα της υάλου. Σύμφωνα με τον Y.Shi¹¹⁰, η φάση του stillwellite (BaBPO₅) με θερμική επεξεργασία εύκολα διασπάται σε νέες φάσεις όπως Ba₃BP₃O₁₂ και Ba₂BP₂O₇. Η πρώτη έχει δομή με ομάδα χώρου 1bca¹⁰⁹, μιας πολυμερικής συνάθροισης ανιόντων τετραέδρων αποτελούμενη από κεντρικές αλυσίδες ($BØ_4^-$ και PØ2O2⁻ εναλασσόμενα) που διευθετώνται παράλληλα στη διεύθυνση [001] [195]. Οι δύο ελεύθερες κορυφές του $BØ_4$ συνδέονται με τερματικά τετράεδρα $PØO_3^{2-}$ (Εικόνα 5.15). Η δομή περιέχει επίσης ευρεία κανάλια στα οποία είναι τοποθετημένα τα ιόντα Sr ή Ba. Η κρυσταλλική αυτή φάση δίνει στο φάσμα Raman¹¹⁰ την ισχυρότερη της κορυφή στους 984cm⁻¹. Αντίθετα η άλλη βοριοφωσφορική φάση, πυροφωσφορικής στοιγειομετρίας (2BaO·P₂O₅) δίδει γαρακτηριστικές ταινίες όπως έγει αναλυθεί προηγουμένως κοντά στους 1084 cm⁻¹ και στους 764 cm⁻¹. Είναι λοιπόν σαφές ότι στην δομή της υάλου υπάρχει άμορφη διάταξη των φωσφορικών και βορικών τετραέδρων ανάλογη της δομής της ένωσης Ba3BP3O12 συν την παρουσία πυροφωσφορικών μονάδων και βορικών τριγωνικών μονάδων με ή χωρίς αγεφύρωτα οξυγόνα.

Όπως φαίνεται τώρα τα φάσματα των υαλοκεραμικών για x=0.50 είναι πολύπλοκα διαφορετικές περισσότερο καθώς για θερμικές επεξεργασίες αναπτύσσονται δύο διαφορετικές φάσεις. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.18β με θερμική επεξεργασία στους 703°C αναπτύσσεται κυρίως η φάση του απατίτη ενώ στους 806°C φαίνεται να αναπτύσσεται και η φάση του SrBPO5. Οι ταινίες στα φάσματα Raman των δύο κύριων κρυσταλλικών φάσεων εμφανίζονται σε συχνότητες όπου υπάρχουν ταινίες στα φάσματα της αντίστοιχης υάλου. Απουσιάζει παντού και εδώ η ισχυρή ταινία του φάσματος της υάλου στους 985cm⁻¹ υποδηλώνοντας μια παρόμοια συμπεριφορά όπως εξηγήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Στην Εικόνα 5.19 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα φάσματα των υαλοκεραμικών που καταγράφηκαν μετά από διαφορετικές θερμικές επεξεργασίες.



Εικόνα 5.19. Συγκεντρωτικά φάσματα Raman των υαλοκεραμικών που προέκυψαν με θερμική επεξεργασία των υάλων xSrO·(1-x)[0.68B₂O₃0.32P₂O₅] (x=0.40, 0.50 και 0.62).

5.4 Μελέτη δομής τριαδικού συστήματος $BaO - B_2O_3 - P_2O_5$

5.4.1 Ανάλυση φασμάτων RAMAN των υάλων xBaO(1-x)[0.68B₂O₃0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.53).

Στην Εικόνα 5.20 δείχνονται τα φάσματα Raman των υάλων xBaO(1x)[$0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5$], ($0.40 \le x \le 0.53$). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, τα φάσματα των βοριοφωσφορικών υάλων με βάριο τα οποία δείχνονται στην Εικόνα 5.20 παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με τα φάσματα αντίστοιχων συστάσεων με στρόντιο (Εικόνα 5.3). Συγκεκριμένα, παρατηρείται ίδιος αριθμός ταινιών των οποίων οι εντάσεις Raman μεταβάλλονται παρόμοια με αύξηση του BaO. Σημειώνεται, ότι τα μέγιστα των κύριων ταινιών στις δύο κατηγορίες υάλων εμφανίζονται σε λίγο διαφορετικές συγνότητες ενώ όπως φαίνεται από τις συστάσεις των φασμάτων που παρουσιάζονται στις εικόνες, η ικανότητα υαλοποίησης των δύο συστημάτων διαφέρει και περιορίζεται για x=0.53 στις υάλους βαρίου ενώ στις υάλους στροντίου φθάνει έως και για x=0.68. Όλα τα φάσματα της Εικόνας 5.20 εμφανίζουν ισχυρές ταινίες κυρίως στους 978 cm^{-1} , 928 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} και 1090 cm^{-1} όπως και έναν αριθμό από ασθενέστερες ταινίες στην περιοχή συχνοτήτων 300-800 cm⁻¹. Η επίδραση της σταδιακής προσθήκης P₂O₅ σε μεταβορικές υάλους βορίου $(BaO \cdot B_2O_3)$ έγει μελετηθεί από τον G.Sedmale και άλλους¹¹¹. Τα αποτελέσματα αυτής της φασματοσκοπικής μελέτης έδειξαν ότι η προσθήκη P2O5 από 25 έως 60 mol% οδηγεί σε σχηματισμό βορικών και φωσφορικών μονάδων με χαρακτηριστικές δονήσεις στις περιοχές 758-766 cm⁻¹ και 928-980 cm⁻¹, οι οποίες είναι τυπικές των κρυσταλλικών ενώσεων BaO·B₂O₃, BaO·2B₂O₃ και 3BaO·P₂O₅. Η χαρακτηριστικής έντασης ταινία που παρατηρήθηκε στους 980cm⁻¹ αποδόθηκε στην δημιουργία ορθοφωσφορικών μονάδων.

Στο φάσμα της υάλου 0.40BaO·0.40B₂O₃·0.20P₂O₅ με το χαμηλότερο περιεχόμενο σε BaO (x=0.40), παρατηρείται η ισχυρότερη σε ένταση ταινία στους 978cm⁻¹ όπως και για τις υάλους με το υψηλότερο περιεχόμενο σε BaO (x=0.50 και 0.53) ενώ για τις ενδιάμεσες συστάσεις (x=0.45 και 0.48) η εντονότερη ταινία είναι αυτή στους 928cm⁻¹. Μεταβολές παρατηρούνται και στην περιοχή συχνοτήτων 300-800cm⁻¹ όπου εμφανίζονται προφανώς οι διαφορετικού τύπου δονήσεις των ίδιων δομικών μονάδων που σκεδάζουν στις παραπάνω αναφερόμενες συχνότητες.



Εικόνα 5.20. Φάσματα Raman των υάλων xBaO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.53).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

Σύμφωνα με την ανάλυση Raman των βοριοφωσφορικών υάλων με στρόντιο που προηγήθηκε, η ισχυρή ταινία στους 978cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις μονάδων που περιέγουν φωσφορικά τετράεδρα και τριγωνικά ή τετραεδρικά βόρια ενωμένα μεταξύ τους σε μικρές δομικές μονάδες ή μεγαλύτερες σε αριθμό μελών αλυσίδες ή δακτυλίους. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, η συγκεκριμένη ταινία παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά αυξομείωσης της έντασης της με την σταδιακή προσθήκη BaO όπως και στην περίπτωση του SrO είναι δε μετατοπισμένη σε γαμηλότερες συγνότητες κατά 7cm⁻¹ από τις αντίστοιγες ταινίες των βοριοφωσφορικών υάλων με στρόντιο. Η ταινία αυτή μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις $P-O^-$ τερματικών δεσμών φωσφορικών τετραέδρων $v_s(PO_3^{-2})$, όπου τα τετράεδρα του φωσφόρου συνδέονται με τριγωνικές μονάδες $BØ_2O^-$ ή $BØ_4^-$. Ο ώμος στους 1010cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις πυρο-φωσφορικών μονάδων που στην περίπτωση των κρυσταλικών ενώσεων Sr₂P₂O₇ και Cd₂P₂O₇ καταγράφονται στους ~1060 και 1025cm⁻¹ αντίστοιχα. Παράλληλα η ταινία στους 928cm⁻¹ η οποία επίσης εμφανίζει συγκριτικά με τις υάλους με στρόντιο μετατόπιση σε γαμηλότερες συγνότητες κατά 12cm⁻¹, μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης v_s(PO₄³⁻) δεσμών P-O⁻ των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων (ορθομονάδες Q^0), απόδοση η οποία υποστηρίζεται από την σύγκριση των φασμάτων αυτών με τα αντίστοιχα κρυσταλλικά των $Ba_3(PO_4)_2$ και $Sr_3(PO_4)_2$. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹¹², οι κρυσταλλικές ενώσεις $Ba_3(PO_4)_2$ και $Sr_3(PO_4)_2$ με βάση την ομάδα χώρου (space group) R-3m, έχουν 11 συνολικά ενεργές δονήσεις (Γ =5 A_{1g} +6 E_g) προβλεπόμενες από ανάλυση ομάδας παραγόντων (factor group analysis). Από αυτές, οι εσωτερικές δονήσεις (internal modes) περιλαμβάνουν δύο αντισυμμετρικές ($A_{1g}+E_{g}$, v_{3}), μια συμμετρική (A_{1g} , v_{1}), δύο δονήσεις παραμόρφωσης $(A_{1g}+E_g, v_4)$ kai mia dóngt kámyhz (E_g, v_2) . Fia to $Ba_3(PO_4)_2$, oi succétheres δόνησης αναμένονται στους 1043 cm^{-1} και 980 cm^{-1} (A₁₀+E₀, v₃), 929 cm^{-1} (A₁₀ v₁), 601 και 563 cm⁻¹ (A_{1g}+E_g, ν₄) και 413 cm⁻¹(E_g, ν₂). Οι αντίστοιχες δονήσεις για το $Sr_3(PO_4)_2$ αναμένονται στους 1071, 997, 954, 622, 573 και 418cm⁻¹. Οι διαφορές που παρατηρούνται, δικαιολογούνται από τις διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις στα δύο κρυσταλλικά, όπως έχει δειχθεί σε παλαιότερες μελέτες¹¹³. Συγκεκριμένα, οι αποστάσεις Ba^{2+} και οξυγόνων του τετραέδρου του φωσφόρου είναι μεγαλύτερες από ότι οι αποστάσεις Sr²⁺ και των αντίστοιχων οξυγόνων. Σε μια απλή προσέγγιση, μικρότερο μήκος δεσμού υποδηλώνει ισχυρότερο δεσμό και συνεπώς υψηλότερη συγνότητα συγκεκριμένης δόνησης σύμφωνα με το νόμο του Hooke για το $Sr_3(PO_4)_2$ σε σύγκριση με το Ba₃(PO₄)₂. Στις μεταφωσφορικές υάλους σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες, η θέση της συχνότητας και το εύρος αυτών των ταινιών που αποδίδονται στις δονήσεις $v_s(PO_2^{-})$ και $v_s(PO_3^{2-})$ των μονάδων Q^2 και Q^1 αντίστοιχα εξαρτάται από τρεις παράγοντες: α) από την ισχύ του δεσμού που δημιουργείται μεταξύ του μεταλλικού κατιόντος (υαλοτροποποιητή) και των οξυγόνων του φωσφορικού τετραέδρου (metal-oxygen force constant: F_{M-O}), β) από τον μέσο όρο της τιμής της γωνίας PO_2 (φ) και γ) από το μήκος της μεταφωσφορικής αλυσίδας που εξαρτάται από την συγκέντρωση του μεταλλικού κατιόντος.

Στην περίπτωση που εξετάζονται ύαλοι των ίδιων συστάσεων ο τρίτος παράγοντας μπορεί λογικά να αγνοηθεί ενώ οι δύο πρώτοι παράγοντες εξαρτώνται από το είδος του κατιόντος. Σύμφωνα με το μοντέλο του Rouse 114 , αν η σταθερά F_{M} . ο αυξηθεί και η γωνία φ μειωθεί, η συχνότητα της ταινίας $v_s(PO_2)$ θα αυξηθεί. Παράλληλα αν το μήκος της μεταφωσφορικής αλυσίδας μειωθεί, η συχνότητα της ταινίας $v_s(PO_2)$ θα αυξηθεί επίσης, γεγονός που συνεπάγεται και μείωση της γωνίας φ. Η παραπάνω συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε πολλές μελέτες φωσφορικών υάλων. Η ισχύς του ηλεκτροστατικού πεδίου f. η οποία δείχνει την ικανότητα προς έλξη των ηλεκτρονίων δίδεται από τον λόγο Z/R^2 , όπου Z το φορτίο (για το ηλεκτρόνιο 1.602×10^{-19} C) και R η ιοντική ακτίνα. Το κατιόν του στροντίου (Sr²⁺) έχει ιοντική ακτίνα ίση με $1.18 {\rm nm}^{114},$ του ${\rm Ba}^{2+}$ έχει ιοντική ακτίνα ίση με $1.35 {\rm nm},$ ενώ του μαγνησίου (Mg²⁺) είναι ίση με 0.72nm και του ασβεστίου (Ca²⁺) είναι ίση με 1.12nm (όλων για οκταεδρική συμμετρία). Με βάση αυτές τις ιοντικές ακτίνες, η ισχύς του ηλεκτροστατικού πεδίου των κατιόντων διαφέρει, με αυτή του Mg^{2+} να είναι η μεγαλύτερη και να ακολουθούν του Ca^{2+} (41% του Mg^{2+}) και αντίστοιγα του Sr^{2+} (37%) και Ba²⁺ (29%). Επομένως κατανοούνται οι παρατηρούμενες διαφορές στις συγνότητες των κορυφών που οφείλονται σε δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων στα φάσματα υάλων διαφορετικού κατιόντος, καθώς σύμφωνα με τους υπολογισμούς της f για τα κατιόντα αναμένεται η σταθερά επαναφοράς του μετάλλου-οξυγόνου (F_{M-} ο) να ακολουθεί την σειρά F_{Mg-O}>F_{Ca-O}>F_{Sr-O}>F_{Ba-O}. Συνεπώς αναμένεται και η συγνότητα δόνησης $v_s(PO_2^-)$ ή/και $v_s(PO_3^{2-})$ για τις υάλους να ακολουθεί ανάλογη συμπεριφορά. Με την ίδια θεώρηση μπορεί να εξηγηθούν επίσης και οι διαφορές που παρατηρούνται στις δονήσεις έκτασης v_s(PO4³⁻) δεσμών P-O⁻ των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων O^0 στις βοριοφωσφορικές υάλους με στρόντιο και βάριο οι οποίες σχολιάστηκαν παραπάνω.

Με αύξηση του BaO και συγκεκριμένα για 0.45≤x≤0.53, παρατηρούνται αντίστοιχες μεταβολές με εκείνες των υάλων στροντίου, δηλαδή εμφάνιση της ταινίας των απομονωμένων ορθοφωσφορικών τετραέδρων O^0 στους 928cm⁻¹, μόνο που στην περίπτωση των υάλων βαρίου η παραπάνω ταινία εμφανίζεται λίγο νωρίτερα, x=0.45, σε σγέση με τις υάλους στροντίου, x=0.48. Η ένταση της ταινίας αυτής αυξάνει καθώς το περιεγόμενο των υάλων σε BaO αυξάνει από x=0.45 σε x=0.48, γεγονός που συνεπάγεται ότι όλο και περισσότερα απομονωμένα φωσφορικά τετράεδρα σχηματίζονται στη δομή της υάλου. Την αύξηση της ταινίας στους 928cm^{-1} φαίνεται να ακολουθούν και οι ταινίες στους 558cm^{-1} και 430cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης δ(PO⁻) τετραέδρων PO₄³⁻ και δεσμών O-P-O αντίστοιχα των μονάδων Q^0 . Η περαιτέρω αύξηση του BaO (από x=0.50 σε x=0.53) προκαλεί μια μικρή μείωση της σχετικής έντασης της ταινίας των 928cm⁻¹ στα φάσματα των υάλων, με μια εκ νέου μικρή αύξηση της έντασης της ταινίας στους 1090 cm^{-1} που οφείλεται στις αντίστοιχες συμμετρικές δονήσεις $v_s(PO_3^{2-})$ των φωσφορικών τετραέδρων των ιδίων μονάδων. Όπως δείχνεται στην Εικόνα 5.20 η ταινία στους 763cm⁻¹ παρατηρείται ως ένας μικρός ώμος γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο αριθμός των πυροφωσφορικών μονάδων μέσα στη δομή των υάλων με υψηλό περιεχόμενο υαλοτροποποιητή είναι μικρός σε σχέση με τον αριθμό των ορθοφωσφορικών μονάδων. Γενικά στα περισσότερα φάσματα όπως και στις υάλους στροντίου, κυριαρχεί η ταινία στους 978cm⁻¹ με δεύτερη σε ένταση αυτή στους 928cm⁻¹. Είναι φανερό ότι και στις υάλους βαρίου, η παρουσία των βορικών μονάδων δεν είναι ιδιαίτερα εμφανής στα φάσματα Raman της Εικόνας 5.20. Έτσι, το γεγονός αυτό έχει να κάνει και εδώ με την απουσία βοροξολικών δακτυλίων ενώ η παρουσία δακτυλίων με βορικά τετράεδρα δεν μπορεί εύκολα να ταυτοποιηθεί καθώς η ταινία που παρουσιάζει συμπίπτει με αυτή των πυροφωσφορικών μονάδων ($\sim 760 \text{ cm}^{-1}$) όπως και η ταινία των απομονωμένων ορθοβορικών μονάδων με τις δονήσεις των ορθοφωσφορικών μονάδων αντίστοιχα.

Συμπερασματικά, για μικρά περιεχόμενα σε BaO (x=0.40), η δομή των υάλων αποτελείται από φωσφορικές και βοριοφωσφορικές αλυσίδες και δακτυλίους, ολιγομελείς βοριοφωσφορικές μονάδες, πυροφωσφορικές μονάδες. Η παρουσία των βορίων ανιχνεύεται σε βορικές αλυσίδες και δακτυλίους με τριγωνικά βόρια που φέρουν γεφυρωμένα και αγεφύρωτα οξυγόνα και τετραεδρικά βόρια που συνδέουν βορικές και φωσφορικές μονάδες.

Με βάση το γεγονός ότι η ταινία στους 978cm⁻¹ μπορεί να θεωρηθεί ως χαρακτηριστική των βοριοφωσφορικών δομών και η ταινία στους 928cm⁻¹ των απομονωμένων φωσφορικών μονάδων, η ανάλυση των φασμάτων Raman δείχνει ότι: η ύαλος με τον υψηλότερο βαθμό τροποποίησης των φωσφορικών τετραέδρων είναι αυτή για x=0.48 ενώ η ύαλος με x=0.53 παρουσιάζει βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος παρόμοιο που αντιστοιχεί για περιεχόμενο σε BaO μεταξύ του 40 και 45 mol%. Από την άλλη μεριά οι βοριοφωσφορικές μονάδες ταυτοποιούνται για κάθε σύσταση αλλά δεν είναι δυνατή η εκτίμηση για αύξηση ή μείωση του πληθυσμού τους από τα συγκεκριμένα φάσματα.

Στον Πίνακα 5.6 συνοψίζονται οι παρατηρούμενες ταινίες Raman των φασμάτων που μελετήθηκαν και οι αποδόσεις σε δομικές μονάδες και διαφόρου τύπου δονήσεις.

1111/01/02 5.0. 202101110	ες ιαινίων Καπαπ και αποσοσεις σε χαρακτηριστικούς τροπους				
δόνησης, ταινιών στα φάο	τματα των υάλων xBaO·(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.53).				
Συχνότητα (cm ⁻¹)	Απόδοση ταινιών				
1090	$v_s(PO_2^-)$ φωσφορικών τετραέδρων σε αλυσίδες, P-O-P και B-O-P				
1010	$v_{s}(PO_{2}^{2^{-}})$ πυροφωσφορικών (Q^{1})				
978	$v_s(PO_3^{2-})$ βοριοφωσφορικές δομές				
928	$v_{s}(PO_{4}^{3-})$ ορθομονάδων (Q ⁰)				
763	v_{s} (P-O-P) πυροφωσφορικών $P_{2}O_{7}^{4-}$ μονάδων (Q^{1})				
480-580	Δονήσεις κάμψης (δ) φωσφορικών τετραέδρων				
430	Δονήσεις κάμψης O-P-O τετραέδρων $PO_4^{3-}(Q^0)$				
323	Δονήσεις κάμψης και παραμόρφωσης φωσφορικού πλέγματος				

δόνησης, ταινιών στα φάσματα των υάλων xBaO·(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.53).	Πίνακας 5.6. Σι	υχνότητες	ταινιών Ra	ітап каі	αποδόσεις σε	χαρακτηριστικούς	τρόπους

5.4.2 Φάσματα υπερύθρου των υάλων $xBaO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.40 \le x \le 0.53)$.

Επιπλέον πληροφορίες για τον σχηματισμό και το είδος των βορικών μονάδων μέσα στο φωσφορικό πλέγμα των υάλων της σειράς $xBaO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.40 \le x \le 0.53)$, μας δίνουν τα φάσματα απορρόφησης μέσου υπερύθρου που δείχνονται στην Εικόνα 5.21. Στην συγκεκριμένη περιοχή συχνοτήτων (4000-400cm⁻¹) εμφανίζονται οι δονήσεις των βορικών μονάδων, οι οποίες βάση των κανόνων επιλογής, είναι ανενεργές στο Raman και ενεργές στο IR¹¹⁵. Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 5.21, τα φάσματα των υάλων $xBaO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$ για $0.40 \le x \le 0.53$, παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με μικρές διαφορές κυρίως ως προς το εύρος των ταινιών απορρόφησης.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία και όσα αναφέρθηκαν αναλυτικά στην παράγραφο 5.2.2, η ταινία απορρόφησης στους 1385cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις των δεσμών B–O⁻ των τριγωνικών BØ₂O⁻ και BØ₃ μονάδων και όπως παρατηρείται η ένταση και το εύρος απορρόφησης στην περιοχή αυτή συχνοτήτων, δεν φαίνεται να μεταβάλλεται με αύξηση του περιεχομένου BaO. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται μια παρόμοια κατανομή και συγκεκριμένα για τις βορικές μονάδες που σχηματίζουν τρίγωνα με ή χωρίς αγεφύρωτα οξυγόνα. Παρατηρούμε επίσης ότι μόνο για το φάσμα της υάλου 0.40BaO·0.40B₂O₃·0.20P₂O₅ παρουσιάζεται ο ώμος στους 1180cm⁻¹, ο οποίος όπως αναλύσαμε στα φάσματα υπερύθρου των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου αποδίδεται σε ασύμμετρες δονήσεις ν_{as}(PO₂⁻) μονάδων σε μεταφωσφορικές ή μεταβοριοφωσφορικές αλυσίδες. Από την άλλη μεριά, η παρουσία της ταινίας στους 1080cm⁻¹ (χαρακτηριστική δονήσεων ν_{as}(PO₄³⁻)) τόσο για τη σύσταση 0.40BaO·0.40B₂O₃·0.20P₂O₅ όσο και για τις συστάσεις 0.50≤x≤0.53 είναι ενδεικτική της παρουσίας φωσφορικών τετραέδρων ως τερματικών μονάδων σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες.



Εικόνα 5.21. Φάσματα υπερύθρου των υάλων βαρίου xBaO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], $(0.40 \le x \le 0.53)$.

Όπως επίσης αναφέρθηκε προηγουμένως, απορροφήσεις κοντά στους 950cm⁻¹ αποδίδονται στις ασύμμετρες δονήσεις v_{as} (P-O-P) γεφυρών φωσφορικών τετραέδρων και οι απορροφήσεις κοντά στους 550cm⁻¹ με δονήσεις κάμψης O-P-O των φωσφορικών τετραέδρων. Η ταινία απορρόφησης στους 705cm⁻¹ μπορεί επίσης να αποδοθεί στις δονήσεις κάμψης των γεφυρών B-O-B τριγωνικών βορίων. Η κύρια διαφοροποίηση στα φάσματα των υάλων με αύξηση του περιεχομένου σε BaO είναι η αύξηση της απορρόφησης κοντά στους 1000cm⁻¹ για x=0.45 και 0.48 που ακολουθείται με απότομη μείωση για x=0.50. Η απορρόφηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην ανάπτυξη απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων (PO₄³⁻). Οι δομές του απατίτη και γενικά των ορθοφωσφορικών ενώσεων (3MO·P₂O₅, M=Mg, Ca, Sr, Ba) έχουν χαρακτηριστική ένταση απορρόφησης ~1000cm⁻¹.

Τα φάσματά τους χαρακτηρίζονται επίσης από την διπλή ταινία απορρόφησης στους ~550 και 580cm⁻¹ που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των φωσφορικών τετραέδρων. Η ύπαρξη του ώμου στους ~580cm⁻¹ στο φάσμα της υάλου με x=0.48 είναι ενδεικτική της ύπαρξης των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων και με μέγιστη συγκέντρωση για την συγκεκριμένη σύσταση. Από την άλλη μεριά, απορροφήσεις των τετραέδρων BØ₄ που αναμένονται κυρίως κοντά στους 890, 1040 και 1200cm⁻¹ φαίνεται να αλληλοεπικαλύπτονται με τις δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων στους 1080 και 950cm⁻¹ και δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν αποκλειστικά με συγκεκριμένες ταινίες του φάσματος των υάλων. Στον Πίνακα 5.7 συνοψίζονται οι αποδόσεις των ταινιών απορρόφησης των φασμάτων υπερύθρου των βοριοφωσφορικών υάλων βαρίου.
Συχνότητα (cm ⁻¹)	Απόδοση ταινιών
1385, 1450	v_{as} των δεσμών B–O ⁻ τριγωνικών βορίων BØ ₂ O ⁻
1000	$ν_{as} (PO_4^{3-})$ μονάδων Q^0
900-960	v _{as} (P-O-P) και v _{as} (P-O-B)
705	Δονήσεις κάμψης Β-Ø-Β τριγωνικών βορίων
551, 580	$ν_{s} (PO_{4}^{3-})$ μονάδων Q^{0}
650-500	Δονήσεις κάμψης φωσφορικών τετραέδρων
>500	Δονήσεις κατιόντος Ba ²⁺

Πίνακας 5.7. Συχνότητες απορρόφησης υπερύθρου και αποδόσεις σε χαρακτηριστικές δονήσεις ταινιών στα φάσματα των υάλων xBaO·(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40 \leq x \leq 0.53).

5.5 Μελέτη δομής τριαδικού συστήματος SnO – B_2O_3 – P_2O_5

Σκοπός της παρασκευής των τριαδικών υάλων του συστήματος SnO-B₂O₃-P₂O₅ αποτελεί το γεγονός ότι οι ύαλοι αυτοί εμφανίζουν αυξημένη χημική ανθεκτικότητα και παράλληλα παρουσιάζουν και χαμηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, μια ιδιότητα που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για συγκεκριμένες τεχνολογικές εφαρμογές. Γενικά ο κασσίτερος είναι ένα οξείδιο που χρησιμοποιείται για να μειώνει το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και χρησιμοποιείται αντί του μολύβδου για την παρασκευή φιλικών προς το περιβάλλον υάλων που χρησιμοποιούνται ως σφραγιστικά υλικά. Οι ύαλοι στο σύστημα SnO-P₂O₅ έχουν επίσης πολύ ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες όπως υψηλούς δείκτες διάθλασης (n>1.8), μηδενικός οπτικός συντελεστής τάσης^{116,117}, αποτελούν κατάλληλα ανοδικά υλικά σε δευτερογενείς μπαταρίες λιθίου¹¹⁸ κλπ. Η καλή χημική σταθερότητά τους είναι πάντως βασικό απαιτούμενο για την χρήση τους σε όλες αυτές τις εφαρμογές. Η υαλοποίηση των δυαδικών φωσφορικών υάλων με κασσίτερο έχει πραγματοποιηθεί για συστάσεις μεταξύ 35-65mol% SnO. Μια πολύ σημαντική παράμετρος για την

επιτυχή παρασκευή τους είναι να αποφευχθεί η οξείδωση του SnO σε SnO2 κατά την τήξη. Το SnO όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασία >500° C αρχικά αποσυντίθεται σε μεταλλικό κασσίτερο και Sn_3O_4 που δευτερογενώς αντιδρά για να δώσει τελικά SnO_2 και Sn. Η παρασκευή σε αδρανή ατμόσφαιρα συνήθως εμποδίζει τον σχηματισμό του μεταλλικού κασσιτέρου ιδιαίτερα σε γαμηλές θερμοκρασίες. Η παρασκευή των υάλων με κασσίτερο που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στον αέρα σε ένα στάδιο, με την προσθήκη ενεργού άνθρακα (1% κ.β.) στο μείγμα των αρχικών αντιδραστηρίων, για τη δημιουργία της αναγωγικής ατμόσφαιρας. Στην βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί διάφορες συστάσεις φωσφορικών και βοριοφωσφορικών υάλων με κασσίτερο. Συγκεκριμένα, ο Takebe και άλλοι³⁹ περιέγραψαν την σύνθεση και τις ιδιότητες της υάλου με ονομαστική σύσταση 67SnO- $33P_2O_5$ (mol%), που έχει δείκτη διάθλασης n_D ίσο με 1.794, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, $T_g = 269^{\circ}C$. Ο Ehrt¹¹⁹ επίσης ανέφερε την ανάπτυξη υάλου με σύσταση 60SnO-40P₂O₅ (mol%), που έχει δείκτη διάθλασης n_D ίσο με 1.762, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, $T_g = 300^{\circ}C$ και δείκτη Abbe (v_D) ίσο με 26.7. Πάντως η χημική σταθερότητα και των δύο αυτών υάλων ήταν αρκετά φτωχή και μεταγενέστερα βελτιώθηκε με την προσθήκη και τροποποίηση των αρχικών συστάσεων⁴². Ακολούθησαν αρκετές αναφορές στη δομή και στις ιδιότητες των δυαδικών φωσφορικών υάλων με κασσίτερο που πάντως τα δεδομένα όσον αφορά και την δομή και τις ιδιότητες των υάλων, διαφέρουν λόγω της διαφορετικότητας των πρώτων υλών και των συνθηκών παρασκευής κατά την διάρκεια της τήξης. $^{39,40,118\text{-}121}$

Χημικά σταθεροί ύαλοι στο σύστημα SnO-B₂O₃-P₂O₅ έχουν επίσης αναπτυχθεί για χρήσεις σε εφαρμογές που απαιτούνται ως σφραγιστικά υλικά ^{80,122}. Στην εργασία αυτή έγινε προσπάθεια για την ανάπτυξη βοριοφωσφορικών υάλων κασσιτέρου υψηλής χημικής σταθερότητας με βάση όλα τα δεδομένα των παλαιότερων εργασιών και μελέτη της δομής και των φυσικών ιδιοτήτων του συστήματος για την κατανόηση των αποτελεσμάτων.

5.5.1 Ανάλυση φασμάτων RAMAN των υάλων 0.67SnO·(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, όπου 0≤x≤0.16.

Η προσθήκη του B₂O₃ στις φωσφορικές υάλους φαίνεται ότι μπορεί να επιφέρει ως ένα βαθμό αύξηση της διασύνδεσης μεταξύ των φωσφορικών αλυσίδων μέσω του σχηματισμού γεφυρών P-O-B. Έχει δειχθεί ότι η αντικατάσταση του P₂O₅ από B₂O₃ μειώνει την ταχύτητα της διάβρωσης σε νερό θερμοκρασίας 4°C, καθώς η απώλεια βάρους ανά μονάδα επιφάνειας των υάλων μειώνεται για συστάσεις με x (%mol B₂O₃) μεταξύ 0-10. Η δομή των βοριοφωσφορικών υάλων κασσιτέρου έχει μελετηθεί με φασματοσκοπία NMR¹²³⁻¹²⁵ και δονητική φασματοσκοπία^{80,122}. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το βόριο εμφανίζεται σε τετραεδρική μορφή συνδεδεμένο και με τριγωνικά βόρια, όπως και ότι η προσθήκη του B₂O₃ στην ύαλο προκαλεί μείωση των πυροφωσφορικών και παράλληλη αύξηση των ορθοφωσφορικών μονάδων¹²⁶.

Στην Εικόνα 5.22 δείχνονται αρχικά τα φάσματα Raman των δυαδικών υάλων $xSnO(1-x)P_2O_5$ για x=0.20, 0.50, 0.60 και 0.75 για λόγους σύγκρισης με τα φάσματα των βοριοφωσφορικών υάλων που αναλύονται παρακάτω. Αρχικά παρατηρείται ότι για χαμηλή περιεκτικότητα σε κασσίτερο (x=0.25), στο φάσμα κυριαρχούν τρεις ταινίες στους 1300, 1155 και 687cm⁻¹. Σύμφωνα με όσα αναφέρθησαν παραπάνω μπορούμε να αποδώσουμε τις κορυφές αυτές στην ύπαρξη μονάδων με τρία γεφυρωμένα οξυγόνα (Q³) στο φωσφορικό δικτύωμα και μονάδων με δύο αγεφύρωτα και δύο γεφυρωμένα οξυγόνα (Q²).



Εικόνα 5.22. Φάσματα Raman των υάλων $xSnO(1-x)P_2O_5$.

Συγκεκριμένα, η ταινία με μέγιστο στους 1300cm⁻¹ αποδίδεται σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης (P=O)_{svm} των μονάδων Q³, ενώ η ισχυρής έντασης ταινία στους 1155 cm⁻¹ σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης $v_s(PO_2)$ των τετραέδρων Q^2 και η ταινία στους 687cm⁻¹ σε δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-Ø-P των μεταφωσφορικών αλυσίδων. Με αύξηση του περιεχομένου SnO (ύαλος με x=0.50), η ταινία στους 1300 cm⁻¹ στο φάσμα Raman, φαίνεται να εξαφανίζεται, ένδειξη που υποδηλώνει την μετατροπή των μονάδων O^3 του φωσφορικού δικτυώματος σε μονάδες O^2 . Η παραπάνω μετατροπή συμπεραίνεται και από την κυριαρχία στο αντίστοιχο φάσμα της κορυφής των 1155cm⁻¹, που αποδίδεται όπως αναφέρθηκε σε δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων Q² που βρίσκονται ενωμένα σε μεταφωσφορικές αλυσίδες αλλά και της κορυφής στους 703cm⁻¹, η οποία αποδίδεται σε δονήσεις των γεφυρών P-Ø-P που συνδέουν τα τετράεδρα Q^2 . Το φωσφορικό δικτύωμα σε αυτήν την ύαλο φαίνεται να αποτελείται σγεδόν αποκλειστικά από αλυσίδες συνδεδεμένων μονάδων Q^2 . Για x=0.60, στο φάσμα Raman, εμφανίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες της ταινίας στους 1097 cm^{-1} , ένας ώμος στους 1055 cm^{-1} . Η ταινία αυτή αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης $v_s(PO_3)$, των πυροφωσφορικών μονάδων O^1 που αποτελούνται από δύο ενωμένα φωσφορικά τετράεδρα που φέρουν το καθένα τρία αγεφύρωτα οξυγόνα και μικρών φωσφορικών αλυσίδων που φέρουν τερματικά οξυγόνα. Οι μονάδες αυτές εμφανίζονται με αύξηση του περιεχομένου στην ύαλο SnO και ο σχηματισμός τους επιβεβαιώνεται και από την ύπαρξη της ταινίας στους 736cm⁻¹ που αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης vs(P-Ø-P) των αντίστοιχων γεφυρών των πυροφωσφορικών μονάδων.

Τέλος για τη σύσταση 0.75SnO·0.25P₂O₅ στο φάσμα Raman καταγράφονται ταινίες: α) στους 1037cm⁻¹ που αποδίδεται σε δονήσεις των πυροφωσφορικών μονάδων Q¹ (τετράεδρα P₂O₇⁴⁻) β) στους 978cm⁻¹, η οποία αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης v_s(PO₄) ορθοφωσφορικών μονάδων Q⁰ και γ) στην περιοχή 650-400cm⁻¹ όπου καταγράφονται νέες ταινίες στους ~550cm⁻¹ και 440cm⁻¹ που φαίνεται να ακολουθούν την αύξηση της ταινίας στους 978cm⁻¹ και οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης δ(PO⁻) των τετραέδρων PO₄³⁻ και δεσμών O-P-O αντίστοιχα των μονάδων Q⁰. Οι αποδόσεις των ταινιών αυτών στις συγκεκριμένες φωσφορικές μονάδες βασίζονται, όπως παρατηρούμε, σε προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές διαφόρων φωσφορικών υάλων με SnO^{80,118,121} κλπ. Συνοπτικά οι συχνότητες όπου εμφανίζονται οι ταινίες στα φάσματα Raman των φωσφορικών υάλων με SnO, όπως και οι προτεινόμενες αποδόσεις, δείχνονται στον Πίνακα 5.8.

των υάλων $xSnO(1-x)$ · P_2O_5 , (0.25≤ x ≤0.70).			
Συχνότητα (cm ⁻¹)	Απόδοση ταινιών		
1300	v_s (P=O) εκτάσεις μονάδων (Q ³)		
1250	$v_{as}(PO_2)$ εκτάσεις μονάδων (Q ²)		
1097-1155	$v_s(PO_2)$ εκτάσεις μονάδων (Q ²)		
1055	$v_s(PO_3)$ εκτάσεις μονάδων (Q ¹)		
978	$v_s(PO_4)$ εκτασεις μοναδων (Q ³)		
/30	$v_s(POP)$ εκτασεις μονασών (Q ²)		
500	$v_s(rωr)$ εκταοείς μονασων (Q)		
200	Παραμορφώσεις δικτυώματος		
300			

Πίνακας 5.8. Συχνότητες ταινιών Raman και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης των υάλων $xSnO(1-x) \cdot P_2O_5$, (0.25 $\leq x \leq 0.70$).

Στην Εικόνα 5.23 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των βοριοφωσφορικών υάλων κασσιτέρου 0.67SnO·(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, (0≤x≤0.16). Όπως παρατηρούμε, στα φάσματα των υάλων της σειράς αυτής το περιεχόμενο των υάλων σε SnO διατηρείται σταθερό και μεταβάλλεται το περιεχόμενο σε B₂O₃ και P₂O₅. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνοντας το περιεχόμενο του %mol του B₂O₃ στην ύαλο από 0 σε 16, αντίστοιχα μειώνεται το ποσοστό του %mol του P₂O₅ από 33 σε 27. Το φάσμα της αρχικής υάλου 0.67SnO·0.33P₂O₅ που δεν περιέχει B₂O₃, παρουσιάζει μια κύρια ταινία στους 1055cm⁻¹ καθώς και έναν αριθμό από ασθενέστερες ταινίες στους 975, 610, 565 και 440cm⁻¹. Σε σχέση με τα φάσματα της Εικόνας 5.23, τα νέα φασματικά χαρακτηριστικά της υάλου 0.67SnO·0.33P₂O₅, την τοποθετούν μεταξύ των υάλων με σύσταση x=0.60 και x=0.75. Με βάση τις αποδόσεις που έγιναν προηγουμένως για τις δυαδικές φωσφορικές υάλους κασσιτέρου αλλά και των βοριοφωσφορικών υάλων



Εικόνα 5.23. Φάσματα Raman των υάλων κασσιτέρου της σειράς 0.67SnO· $(0.33-x)P_2O_5\cdot xB_2O_3$, $(0 \le x \le 0.16)$.

σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης P-O', v_s(PO₃), μη γεφυρωμένων οξυγόνων των πυροφωσφορικών μονάδων (Q^1), ενώ ο ασθενής ώμος στους 975cm⁻¹ σε δονήσεις έκτασης $v_s(PO_4)$ μη γεφυρωμένων οξυγόνων των ορθοφωσφορικών μονάδων (O⁰). Η μέτριας έντασης ταινία στους 743 cm⁻¹, αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης $v_s(POP)$ των γεφυρωμένων οξυγόνων που συνδέουν τα φωσφορικά τετράεδρα των πυροφωσφορικών μονάδων (Q¹) και υποστηρίζει την απόδοση της ταινίας στους 1055 cm^{-1 59}. Όπως έγει αναφερθεί, οι ορθοφωσφορικές μονάδες PO_4^{3-} , εμφανίζουν στο φάσμα Raman ταινίες στις χαμηλές συχνότητες που οφείλονται σε κάμψεις των δεσμών P-O⁻ (v_{2} -440cm⁻¹, v_{4} ~565cm⁻¹). Παρατηρείται ότι οι ταινίες αυτές δεν εμφανίζονται ισχυρές στην ύαλο 0.67SnO·0.33P2O5 καθώς η συγκέντρωση των τετραέδρων PO₄³⁻ είναι μικρή, αλλά αναπτύσσονται σε ένταση και είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστικές στην ύαλο με x=0.16 δηλ. με περιεχόμενο 16mol% σε B₂O₃. Η αύξηση της έντασης αυτών των ταινιών ακολουθεί την αύξηση της έντασης της κύριας ταινίας στους 975cm⁻¹ που οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των τετραέδρων PO4³⁻. Οι κορυφές που παρατηρούνται στην περιοχή 400-580cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε αντίστοιγες δονήσεις κάμψεις φωσφορικών τετραέδρων ενωμένων μεταξύ τους. Η σταδιακή προσθήκη βορίου στην αρχική δυαδική ύαλο 0.67SnO \cdot 0.33P₂O₅, προκαλεί την αύξηση του ώμου στους 975cm⁻¹ και παράλληλα μετατοπίζει σταδιακά την ταινία στους 1055cm⁻¹ σε χαμηλότερες συχνότητες (x=0.01, 0.04), ενώ για υψηλό περιεγόμενο σε βόριο (x=0.16) μειώνει σημαντικά την έντασή της. Από την άλλη μεριά, η ταινία στους 743cm⁻¹ (δονήσεις των γεφυρών P-Ø-P των πυροφωσφορικών μονάδων $P_2O_7^{4-}$) μειώνεται σταδιακά σε ένταση με αύξηση του B_2O_3 (0<x \le 0.04) και εξαφανίζεται για x=0.16. Οι παραπάνω μεταβολές στα φάσματα με αύξηση του B2O3 αποδίδονται σε σταδιακή τροποποίηση των πυροφωσφορικών μονάδων σε απομονωμένα PO_4^{3-} τετράεδρα. Στο φάσμα της υάλου για x=0.16, κάνει την εμφάνισή της μια ευρεία ταινία στους ~ 1350 cm⁻¹, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις έκτασης Β-Ο τριγωνικών βορικών μονάδων που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα¹²⁷⁻¹²⁹. Συμπερασματικά, τα φάσματα Raman υποστηρίζουν μια δομή για την ύαλο 0.67SnO 0.33P2O5, όπου κυριαρχούν οι πυροφωσφορικές μονάδες (Q^1) . Οι μονάδες αυτές σταδιακά αντικαθιστώνται από απομονωμένες ορθοφωσφορικές μονάδες Q⁰ με την προσθήκη βορίου οι οποίες κυριαρχούν στην δομή της υάλου με σύσταση x=0.16. Επίσης γενικά η ''δομή'' των υάλων της σειράς αυτής κυριαρχείται από φωσφορικές και βορικές μονάδες που φέρουν NBO's. Τα βόρια στην πλειοψηφία τους βρίσκονται σε τριγωνικές βορικές

μονάδες που σχηματίζουν δακτυλίους (ταινία 610, 555cm⁻¹) και αλυσίδες, καθώς δεν ανιχνεύονται δονήσεις που να οφείλονται σε τετραεδρικά βόρια. Στον Πίνακα 5.9 συνοψίζονται οι παρατηρούμενες ταινίες Raman των φασμάτων που μελετήθηκαν και οι αποδόσεις σε δομικές μονάδες και διαφόρου τύπου δονήσεις.

Πίνακας 5.9. Συχνότητες ταινιών Raman και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης των υάλων 0.67SnO· $(0.33-x)P_2O_5$ ·x B_2O_3 , $(0 \le x \le 0.16)$.

Συχνότητα (cm ⁻¹)	Απόδοση ταινιών
1350	ν _s (B-O ⁻) τριγωνικών μονάδων
1055	$v_{s}(PO_{3})$ πυρομονάδων (Q ¹)
975	$v_s(PO_4)$ ορθομονάδων (Q^0)
743	$v_s(P \varnothing P)$ πυρομονάδων (Q ¹)
610	Δόνηση αναπνοής δακτυλίου $(B_3O_6)^{3-2}$
~555	Δονήσεις κάμψης P-O ⁻ , PO ₄ ³⁻ , v_4
	και δονήσεις δακτυλίων $(B_3O_6)^{3-2}$
440	Δονήσεις κάμψης P-O ⁻ , PO ₄ ³⁻ , v_2

5.5.2 Φάσματα υπερύθρου των υάλων $0.67 SnO(0.33-x)P_2O_5 xB_2O_3)$ όπου $0 \le x \le 0.16$

Στην Εικόνα 5.24 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου των υάλων 0.67SnO·(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, (0≤x≤0.16). Το φάσμα της υάλου 0.67SnO·0.33P₂O₅ εμφανίζει μια ευρεία περιοχή ισχυρής απορρόφησης μεταξύ 1250 και 950cm⁻¹ με μέγιστο στους 1095cm⁻¹, διακριτές ταινίες απορρόφησης στους 914cm⁻¹ και 737cm⁻¹ μετρίας και ασθενούς έντασης αντίστοιχα και μια ευρεία επίσης περιοχή απορρόφησης στους 609 και 537cm⁻¹.

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, ταινίες απορρόφησης στη περιοχή 890-960cm⁻¹ αποδίδονται σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης v_{as}(POP) των γεφυρών P-Ø-P

σε αλυσίδες ή μικρούς δακτυλίους ενώ μεταξύ 1018-1030cm⁻¹ αντίστοιχες δονήσεις των γεφυρών αυτών σε μεγάλους δακτυλίους¹³⁰. Παράλληλα οι δονήσεις των γεφυρών P-Ø-P σε πυροφωσφορικές μονάδες εμφανίζουν μέγιστη απορρόφηση στους 928 cm^{-1} ενώ οι δονήσεις των τερματικών PO_3^{2-} των ίδιων μονάδων εμφανίζονται στους 1032 cm^{-1} ¹³¹. Με βάση τα ανωτέρω και το γεγονός ότι η αντίστοιχη ταινία στο φάσμα της υάλου 0.67SnO $\cdot 0.33$ P₂O₅ εμφανίζεται στους 914cm⁻¹ μπορεί να θεωρηθεί ότι η ταινία αυτή οφείλεται σε δονήσεις των γεφυρών Ρ-Ø-Ρ σε μικρές αλυσίδες ή πυροφωσφορικές διμερείς $P_2 O_7^{4-}$ μονάδες. Από την άλλη μεριά, ταινίες απορρόφησης στην περιοχή 1240-1300cm⁻¹ στην βιβλιογραφία, αποδίδονται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης $v_{as}(PO_2^-)$ των αγεφύρωτων οξυγόνων στα τετράεδρα των μεταφωσφορικών αλυσίδων ενώ απορροφήσεις κοντά στους 1150cm⁻¹ μπορεί να αποδοθούν στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης v_s(PO₂) των ίδιων μονάδων. Τέτοιου είδους δονήσεις δεν φαίνεται να ανιχνεύονται στο φάσμα της φωσφορικής δυαδικής υάλου του κασσιτέρου (Εικ. 5.24) γεγονός που υποδηλώνει την μηδενική ή πολύ μικρή συγκέντρωση μεταφωσφορικών αλυσίδων και επομένως την σημαντική παρουσία πυροφωσφορικών διμερών μονάδων P2O7⁴⁻. Παράλληλα η ταινία στους ~730cm⁻¹ αντίστοιγα, αποδίδεται επίσης σε συμμετρικές δονήσεις των γεφυρών P-Ø-Ρ των πυροφωσφορικών μονάδων, ενώ οι απορροφήσεις στην περιοχή 450-650 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης των φωσφορικών τετραέδρων^{63,132}.

Τα φάσματα των υάλων μετά την προσθήκη του βορίου εμφανίζουν διαφορές οι οποίες μεγιστοποιούνται για 16%mol B₂O₃. Στην Εικόνα 5.25 συγκρίνονται τα φάσματα της υάλου 0.67SnO·0.33P₂O₅ πριν και μετά την προσθήκη 1%mol B₂O₃. Όπως παρατηρείται, η προσθήκη του βορίου προκαλεί την εμφάνιση νέων κορυφών στους 1032 και 985cm⁻¹ όπως και την μικρή διεύρυνση της απορρόφησης στις υψηλές συχνότητες (1245cm⁻¹). Οι αλλαγές αυτές μπορούν να αποδοθούν σε μικρή αύξηση του αριθμού απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων PO₄³⁻ σε βάρος των πυροφωσφορικών μονάδων P₂O₇⁴⁻ καθώς η παρουσία του βορίου - το οποίο πιθανότατα παραμένει στη μορφή ουδέτερων τριγωνικών μονάδων BØ₃ - αυξάνει τον αριθμό των διαθέσιμων κατιόντων Sn²⁺ για την τροποποίηση των φωσφορικών τετραέδρων. Η εξήγηση για αυτή την συμπεριφορά μπορεί να κατανοηθεί στη βάση των εννοιών οξέων-βάσεων. Ποιο συγκεκριμένα, η οξύτητα των οξειδίων B₂O₃ και B=2.0) από το φωσφορικό οξύ είναι ασθενέστερο οξύ (ηλεκτροαρνητικότητα B=2.0) από το φωσφορικό οξύ (ηλεκτροαρνητικότητα P=2.1).



Εικόνα 5.24. Φάσματα υπερύθρου των υάλων κασσιτέρου της σειράς 0.67SnO·(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, όπου $0 \le x \le 0.16$.



Εικόνα 5.25. Φάσματα υπερύθρου των υάλων $0.67 \text{SnO} \cdot 0.33 P_2 O_5$ και $0.67 \text{SnO} \cdot 0.32 P_2 O_5 \cdot 0.01 B_2 O_3$, και του κρυσταλλικού $3 \text{CaO} P_2 O_5$.

Είναι επομένως αναμενόμενο να υπάρχει συγκεκριμένη τάση του κατιόντος Sn^{2+} να αντιδρά εκλεκτικά λόγω της βασικότητάς που φαίνεται ότι ευνοεί την αντίδραση με το ισχυρότερο οξύ δηλ. το $P_2O_5^{133}$.

Η σταδιακή αύξηση του αριθμού των ορθοφωσφορικών μονάδων στα φάσματα της Εικόνας 5.24 με αύξηση του βορίου γίνεται εμφανής με την αύξηση του %mol του B_2O_3 . Την υπόθεση αυτή ενισχύει και η ταυτόχρονη ελάττωση των απορροφήσεων με μέγιστα στους 928 και ~730cm⁻¹ που έχει αποδοθεί σε δονήσεις των γεφυρών P-Ø-P των πυροφωσφορικών μονάδων.

Παράλληλα, η εμφάνιση απορροφήσεων στους 1360cm⁻¹ και 1250cm⁻¹ για την ύαλο με x=0.16, υποστηρίζει την ύπαρξη τριγωνικών βορικών μονάδων που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα. Οι απορροφήσεις αυτές συνδέονται με τις ασύμμετρες δονήσεις $v_{as}(B-O^{-})$ των τριγωνικών βορικών μονάδων $BØ_2O^{-}$. Από την άλλη μεριά η απουσία απορροφήσεων στην περιοχή 1600-1400cm⁻¹ στα φάσματα των υάλων με x=0.01 και x=0.04, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός της μικρής πιθανής

τροποποίησης των τριγωνικών βορικών μονάδων BO_3 ή στον σχηματισμό κυρίως τετραέδρων BO_4^- . Οι δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O των τετραεδρικών μονάδων BO_4^- είναι γνωστό^{77,78} ότι εμφανίζουν απορροφήσεις στην περιοχή 850-1200cm⁻¹. Το γεγονός πάντως ότι οι απορροφήσεις αυτές αλληλεπικαλύπτονται με τις ισχυρές απορροφήσεις των φωσφορικών τετραέδρων δεν επιτρέπει την ασφαλή ανίχνευση και ταυτοποίησή τους με συγκεκριμένες μονάδες.

Τέλος, στην περιοχή 650-450cm⁻¹ εμφανίζονται απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού δικτυώματος οι οποίες όπως παρατηρούμε με την αύξηση του περιεχομένου βορίου στην ύαλο αποκτούν χαρακτηριστικά των δονήσεων των ορθοφωσφορικών μονάδων. Η μικρή απορρόφηση που παρατηρείται στους 697cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις κάμψης των γεφυρών B-Ø-B των τριγωνικών βορικών μονάδων που αναπτύσσονται στην ύαλο με x=0.16. Στον Πίνακα 5.10 που ακολουθεί συνοψίζονται οι αποδόσεις των ταινιών απορρόφησης των φασμάτων υπερύθρου των βοριοφωσφορικών υάλων κασσιτέρου.

Πίνακας 5.10. Συχνότη	τες ταινιών υπερύθρου και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους				
δόνησης των υάλων 0.67	$VSnO(0.33-x)P_2O_5 xB_2O_3$, $\delta\pi\sigma v \ 0 \le x \le 0.16$				
Συχνότητα (cm ⁻¹)	n ⁻¹) Αποδόσεις ταινιών				
1360	$v_{as}(B-O)$ τριγωνικών $BØ_2O$ μονάδων				
1250	τριγωνικές μονάδες βορίου				
1095	$v_{as}(PO_4^{3-})$ σε πυροφωσφορικούς δακτυλίους 3-4 μελών				
	$v_{as}(PO_3^2)$ πυροφωσφορικών μονάδων				
1032	v _{as} PO ₄ ⁵⁻				
914	v _{as} (PØP)				
730	Δονήσεις v _s (PØP)				
697	Δονήσεις κάμψης Β-Ø-Β				
600-500	Δονήσεις κάμψης φωσφορικών τετραέδρων				

143

5.5.3 Φάσματα Mössbauer των υάλων 0.67SnO·(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, (0≤x≤0.16)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στο σύστημα SnO-P₂O₅-B₂O₃, όταν η παρασκευή των υάλων γίνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500°C μπορεί να οδηγήσει σε ένα βαθμό στην μετατροπή του δισθενούς κασσιτέρου (Sn(II) ή Sn²⁺) σε τετρασθενή (Sn(IV) ή Sn⁴⁺). O Sn(II) είναι θερμοδυναμικά ασταθής σε σχέση με τον Sn(IV) και κατά την διάρκεια της τήξης μετατρέπεται σε τετρασθενή με οξείδωση ή διάσπαση, παράγοντας ταυτόχρονα και μεταλλικό Sn με την μορφή σταγονιδίων εντός της υάλου. Συνήθως δημιουργείται ένας κρυσταλλικός φλοιός SnO₂ στην διεπιφάνεια τήγματος και χωνευτηρίου ή βελονοειδείς κρύσταλλοι στην επιφάνεια του τήγματος και χρειάζεται προσοχή όταν γίνεται η ψύξη του τήγματος ώστε να μην μεταφερθεί η κρυσταλλική φάση στην ύαλο. Το SnO στις βορικές υάλους¹³⁴ έχει ρόλο τροποποιητή για περιεχόμενα έως 20% και υαλοσχηματιστή για μεγαλύτερα περιεχόμενα. Πάντως το γεγονός μπορεί να συνδέεται με την πιθανή αλλαγή του Sn²⁺ σε Sn⁴⁺ που ευνοείται κυρίως σε μεγάλες συγκεντρώσεις SnO και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχει ρόλο υαλοσχηματιστή¹³⁵.

Ο τετρασθενής κασσίτερος εμφανίζει υψηλή πυκνότητα φορτίου (λόγος φορτίου/ακτίνα: 4/0.67=5.97 eu/Å) γεγονός που συνεπάγεται ότι ο Sn⁴⁺ προτιμά να καταλαμβάνει θέσεις στο υαλώδες δικτύωμα των υάλων δεσμευόμενος με ομοιοπολικούς δεσμούς. Επομένως ο ρόλος του SnO2 είναι αυτός του υαλοσχηματιστού και είναι ιδιαίτερα σημαντικό να προσδιορίζεται ο λόγος $\mathrm{Sn}^{4+}/\mathrm{Sn}^{2+}$ στις υάλους με κασσίτερο για να προσδιορίζεται παράλληλα και το πραγματικό περιεχόμενο της υάλου σε υαλοτροποιητή. Στις βορικές και πυριτικές υάλους έχει παρατηρηθεί ότι ο Sn^{4+} εμφανίζεται στη δομή των υάλων. Στα φωσφορικά συστήματα αργικά αναφέρθηκε ότι ο κασσίτερος είναι σχεδόν αποκλειστικά σε μορφή ${\rm Sn}^{2+136}$, όμως διαπιστώθηκε ότι σε φωσφορικούς υάλους που περιέγουν NASICON υφίσταται και Sn^{4+} και βρίσκεται σε χημική ισορροπία με τον Sn^{2+} με την βασικότητα του τήγματος και την ατμόσφαιρα του φούρνου να επηρεάζει αυτή την ισορροπία¹³². Σύμφωνα με τον Holland και άλλους¹²⁶, η παρουσία του Sn^{4+} στις δυαδικές υάλους $xSnO(1-x)P_2O_5$ (0.3 $\le x \le 0.8$) ανιχνεύεται στην παρουσία κρυσταλλικών φάσεων SnP₂O₇ οι οποίες διαγωρίζονται από το τήγμα. Πρόσφατα το σύστημα SnO-P₂O₅- B_2O_3 μελετήθηκε διεξοδικά¹²⁶ χωρίς όμως να λαμβάνεται υπόψη η ισορροπία $2Sn^{2+}$ \leftrightarrow Sn⁴⁺+Sn. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς η ύπαρξη του κασσιτέρου στην ύαλο στην μορφή του Sn^{4+} μειώνει το ποσοστό του υαλοσχηματιστή και οδηγεί σε λανθασμένες εκτιμήσεις σε σχέση με την επίδραση του SnO στις ιδιότητες των βοριοσφωσφορικών υάλων. Χαρακτηριστικά φάσματα Mössbauer ¹¹⁹Sn των υάλων 0.67SnO· $(0.33-x)P_2O_5 \cdot xB_2O_3$, (x=0, 0.01, 0.04 και 0.16) ληφθέντα σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.26.



Εικόνα 5.26. Φάσματα Mössbauer ¹¹⁹Sn των υάλων 0.67SnO· $(0.33-x)P_2O_5$ ·xB₂O₃, (x=0, 0.01, 0.04 και 0.16) σε RT.

Τα φάσματα όλων των υάλων είναι αρκετά όμοια μεταξύ τους και προσαρμόστηκαν με δύο θεωρητικές συνιστώσες τετραπολικής διάσπασης D1 και D2. Οι παράμετροι Mössbauer των συνιστωσών που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για όλα τα φάσματα των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11 και βρίσκονται σε συμφωνία με τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για τις φωσφορικές υάλους με κασσίτερο^{137,138}.

Πίνακας 5.11. Παράμετροι Mössbauer ¹¹⁹Sn όπως προέκυψαν από την καλύτερη προσαρμογή των αντίστοιχων φασμάτων των δειγμάτων υάλων σε θερμοκρασία δωματίου. IS είναι η ισομερής μετατόπιση (με αναφορά CaSnO₃ σε θερμοκρασία δωματίου), QS είναι η τετραπολική διάσπαση και Area το σχετικό εμβαδόν απορρόφησης.

Σύσταση (SnO-P ₂ O ₅ -B ₂ O ₃)	IS	QS	Area	Συνιστώσα/Αντιστοίχηση	
%mol	%mol mms ⁻¹ mms ⁻¹ %		%		
67 22 00	-0.35	0.29	5	D1/Sn ⁺⁴	
07-33-00	3.19	1.63	95	D2/Sn ⁺²	
(7.22.01	-0.36	0.29	6	D1/Sn ⁺⁴	
07-32-01	3.18	1.65	94	D2/Sn ⁺²	
67-29-04	-0.36	0.03	8	D1/Sn ⁺⁴	
	3.19	1.67	92	D2/Sn ⁺²	
67-17-16	-0.01	0.48	14	D1/Sn ⁺⁴	
	3.10	1.83	86	D2/Sn ⁺²	

Οι τιμές των παραμέτρων, σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹³⁹, υποδεικνύουν ότι η συνιστώσα D1 αντιστοιχεί σε τετρασθενή ιόντα κασσιτέρου (Sn⁴⁺), ενώ η συνιστώσα D2 σε δισθενή ιόντα κασσιτέρου (Sn²⁺), με τα δισθενή ιόντα να διαθέτουν την πλειονότητα σε όλα τα δείγματα. Παρατηρείται όμως μία αύξηση του εμβαδού απορρόφησης της συνιστώσας D1 με την αύξηση του ποσοστού του βορίου στα δείγματα, γεγονός που αντιστοιχεί σε αύξηση του ποσοστού των κατιόντων Sn⁴⁺ και αντίστοιχη μείωση του ποσοστού των ιόντων Sn²⁺. Η συστηματική αυτή μεταβολή του λόγου Sn⁴⁺/Sn²⁺ πάντως δεν οφείλεται σε τυχόν αλλαγή των συνθηκών

παρασκευής των υάλων που ήταν ακριβώς όμοιες για όλες τις συστάσεις. Η συνιστώσα D2 διαθέτει ενδεικτική ασυμμετρία των γραμμών απορρόφησής της, η οποία μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα ιόντα Sn²⁺ ενδεχομένως να διαθέτουν περιβάλλοντα πρώτων ιοντικών γειτόνων (P ή/και B) με διαφορετική στερεογεωμετρία ή στην παρουσία μεταλλικού κασσιτέρου.

Με σκοπό την ανίχνευση μεταλλικού κασσιτέρου τα δείγματα των υάλων αυτών μελετήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο. Στην Εικόνα 5.27 δείχνονται φωτογραφίες από την επιφάνεια όλων των υάλων, με την παρουσία του μεταλλικού Sn να είναι φανερή υπό την μορφή σταγονιδίων. Χρησιμοποιώντας ως κοινό μέτρο σύγκρισης για όλα τα δείγματα τον ίδιο φακό μεγένθυνσης 20x, παρατηρήσαμε ότι η σταδιακή προσθήκη βορίου (αρχικά 1%mol) οδηγεί σε μεγαλύτερης διαμέτρου και κοντινότερης απόστασης σταγονίδια μεταλλικού Sn, ~60μm (Εικόνα 5.27β). Σε σύγκριση με την απλή δυαδική ύαλο (Εικόνα 5.27α), τα σημεία εντοπισμού αντίστοιχων σταγονιδίων είναι ελάχιστα, με τα υφιστάμενα να έχουν σημαντικά μικρότερη διαμέτρο ~30μm. Σημαντικές διαφορές στην επιφάνεια των υάλων παρατηρήθηκαν με περαιτέρω προσθήκη βορίου (4%mol) όπου η παρουσία μεταλλικού Sn, γίνεται εντονότερη στην συνολική επιφάνεια της υάλου με την ύπαρξη τόσο μικρότερων όσο και μεγαλύτερων σταγονιδίων σε πολύ κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους (Εικόνα 5.27γ). Τέλος, η προσθήκη βορίου σε υψηλότερα ποσοστά (16%mol), φαίνεται να ισχυροποιεί την παρουσία αυξημένου αριθμού σταγονιδίων μεταλλικού Sn μεγάλης διαμέτρου ~60μm στην επιφάνεια της μελετώμενης υάλου (Εικόνα 5.27δ).



(α)

(β)



(γ)

(δ)

Εικόνα 5.27. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου της επιφάνειας των υάλων της σειράς $0.67 \text{SnO} \cdot (0.33 \cdot x) P_2 O_5 \cdot x B_2 O_3$ για (α) x=0, (β) x=0.01, (γ) x=0.04 και (δ) x=0.16.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ & ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται με αναλυτικό τρόπο μια θεωρητική προσέγγιση του συστήματος των τριαδικών βοριοφωσφορικών υάλων με στρόντιο, η οποία στοχεύει στην πρόβλεψη της μοριακής του δομής και την κατανόηση των ιδιοτήτων του. Αρχικά αυτό επιχειρείται με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και επεξεργασία τους με χρήση του λογισμικού πακέτου υπολογιστικής χημείας «Gauss View» και στη συνέχεια με υπολογισμούς μοριακής δυναμικής για μια αναλυτική προσομοίωση της δομής των υάλων. Η επιλογή του θεωρητικού υπολογιστικού μέρους και των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψε από την ανάγκη μοντελοποίησης τόσο της μοριακής δομής (τρόπος σύνδεσης ατόμων, υπολογισμός ενδοατομικών αποστάσεων και γωνιών) του υαλώδους συστήματος όσο και από την προσπάθεια διερεύνησης των ιδιοτήτων δόνησης με τον αντίστοιχο θεωρητικό υπολογισμό συχνοτήτων Raman. Βασικός, επίσης στόχος μας, ήταν και η μελέτη, ανάλυση και σύγκριση των αποτελεσμάτων των παραπάνω προσομοιώσεων, με τα αντίστοιχα πειραματικά, καθώς και η διεξαγωγή των σχετικών συμπερασμάτων.

Η αναλυτική παρουσίαση των κβαντομηγανικών μεθόδων που γρησιμοποιήθηκαν και εφαρμόστηκαν στην παρούσα διατριβή περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3 (παράγραφος 3.4). Στο ίδιο κεφάλαιο (παράγραφος 3.3) περιγράφεται επίσης αναλυτικά, το δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard Jones το οποίο γρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της δομής του βοριοφωσφορικού συστήματος στροντίου με την βοήθεια υπολογισμών μοριακής δυναμικής. Ακολουθεί μια σύντομη παρουσίαση των υπολογιστικών πακέτων που χρησιμοποιήθηκαν και γίνεται αναλυτική περιγραφή όλων των μοντέλων προσομοίωσης, με τη βοήθεια σχηματικών απεικονίσεων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη μορφή συγκεντρωτικών πινάκων, γραφικών παραστάσεων και σχολίων.

150

6.2 Μελέτη Κβαντοχημικών Θεωρητικών Υπολογισμών

6.2.1 Περιγραφή Θεωρητικής Κβαντομηχανικής Υπολογιστικής Διαδικασίας

Για να επιτευχθεί ικανοποιητική προσέγγιση σε μια θεωρητική μελέτη μεγάλων μοριακών συστημάτων, θα πρέπει να είναι επιτυχής όχι μόνο η επιλογή του μοντέλου προσομοίωσης που θα χρησιμοποιηθεί, αλλά κυρίως η μεθοδολογία και το επίπεδο υπολογισμού, στην κατεύθυνση άντλησης και αξιοποίησης των πληροφοριών από την επεξεργασία των θεωρητικών αποτελεσμάτων (που αφορούν το υπό μελέτη σύστημα) με το μικρότερο δυνατό υπολογιστικό κόστος.

Οι ab-initio κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, στο πλαίσιο της διατριβής, πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο θεωρίας HF και περιλαμβάνουν: την βελτιστοποίηση της δομής (επιτρέποντας σε όλα τα άτομα του μοντέλου cluster την αλλαγή θέσης για την επίτευξη ελαχιστοποίησης της ενέργειας), τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής του συστήματος καθώς και τον υπολογισμό των αρμονικών συχνοτήτων δόνησης του φάσματος Raman. Οι υπολογισμοί αυτοί ολοκληρώθηκαν με τη βοήθεια του πολύ γνωστού λογισμικού πακέτου Gaussian 03¹⁴⁰ της έκδοσης Revision-C.01, ενώ για την ευκολότερη και με οπτική αναπαράσταση εισαγωγή/εξαγωγή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Gauss View 3.0¹⁴¹. Με το ίδιο πρόγραμμα έγινε η ανάλυση των συχνοτήτων δόνησης των αντίστοιχων φασμάτων Raman τα οποία απεικονίζονται γραφικώς στο εύρος 400-2000cm⁻¹. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν σε περιβάλλον Windows 8 και χρησιμοποιήθηκε ισχυρός προσωπικός υπολογιστής με επεξεργαστή Intel Core TM i5-3350P CPU@3.10 GHZ με εγκατεστημένη μνήμη 4,00 GB για την κατά το δυνατό μείωση του χρόνου εκτέλεσης των υπολογισμών.

Η μέθοδος HF επιλέχτηκε σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης 3-21G* για όλα τα εμπλεκόμενα άτομα και εφαρμόστηκε στα επιλεγόμενα μοντέλα με την χρήση του προγράμματος Gaussian 03. Ο τρόπος που "χτίζονται" οι ενώσεις τόσο αυτές των μεταφωσφορικών αλυσίδων όσο και των πυροφωσφορικών ανιόντων $P_2O_7^{4-}$, είναι κρίσιμος ώστε να μπορούν να γίνουν διακριτές οι τροποποιήσεις που λαμβάνουν χώρα στο υαλώδες δικτύωμα με την σταδιακή προσθήκη βορίου. Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθοδολογίας και να αποκτηθούν οι συντελεστές κλίμακας για τις μεταφωσφορικές αλυσίδες και το πυροφωσφορικό ανιόν,

151

αξιοποιήθηκαν οι υπολογισμοί HF για την ανάλυση των συχνοτήτων Raman επί των ήδη βελτιστοποιημένων δομών προηγούμενων θεωρητικών προσεγγίσεων. Σημειώνεται ότι οι θεωρητικά υπολογισμένες αρμονικές συχνότητες δόνησης διαφέρουν από τις αντίστοιχες πειραματικά παρατηρούμενες, γεγονός που οφείλεται στην παράβλεψη των μη αρμονικών επιδράσεων, την ενσωμάτωση των συσχετιζόμενων ηλεκτρονίων και την χρήση ενός πεπερασμένου συνόλου βάσης. Χρησιμοποιώντας ως σημείο αναφοράς τις πειραματικές συχνότητες δόνησης των μεταφωσφορικών αλυσίδων και του πυροφωσφορικού ανιόντος, ένας γενικός παράγοντας κλίμακας που λήφθηκε για την ύπαρξη συμφωνίας με τις θεωρητικά λαμβανόμενες, ήταν το 1.014. Σημειώνεται τέλος ότι, η τιμή του συντελεστή κλίμακας 1.014 αντιστοιχεί στην ανάλυση συχνοτήτων της μεθόδων Hartree-Fock για το σύνολο συναρτήσεων βάσης 3-21G* και εμφανίζεται πολύ καλύτερη σε σχέση με τις τιμές των μεθόδων MP2 και B3LYP με το ίδιο σύνολο βάσης οι οποίες βρέθηκαν να είναι αντίστοιχα 1.172 και 0.963.

6.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε επιλέχθηκε αρχικά η μελέτη σχετικά μεγάλων clusters πέντε φωσφορικών τετραέδρων PØ2O2 ενωμένων με δύο φωσφορικά τετράεδρα PØO3²⁻ στα άκρα, ως αντιπροσωπευτικά των φωσφορικών αλυσίδων των μεταφωσφορικών υάλων. Μικρότερα clusters, δύο ενωμένων φωσφορικών τετραέδρων POO_3^{2-} , γρησιμοποιήθηκαν ως αντιπροσωπευτικά των πυροφωσφορικών δομών P₂O₇⁴⁻. Προσδιορίστηκε επίσης ο τρόπος αλληλεπίδρασης των κατιόντων Sr^{2+} με το φωσφορικό και βοριοφωσφορικό δικτύωμα καθώς το σύστημα αφέθηκε ελεύθερο να αποκτήσει θερμοδυναμική σταθερή κατάσταση ελάχιστης ενέργειας και να βελτιστοποιήσει τις αποστάσεις των ατόμων και τις γωνίες των δεσμών. Το αρχικό βοριοφωσφορικό δικτύωμα δομήθηκε χρησιμοποιώντας και τριγωνικές βορικές μονάδες BØ2O⁻ που αντικατέστησαν φωσφορικά τετράεδρα PØ2O2 σε επιλεγμένες εσωτερικές θέσεις του επταμελούς cluster. Για τους υπολογισμούς *χ*ρησιμοποιήθηκαν επίσης ολιγομελείς βοριοφωσφορικές δομές από τριγωνικά βόρια $BØ_2O^-$, τετράεδρα $BØ_4^-$ και φωσφορικά τετράεδρα POO_3^{2-} . Υπολογίστηκαν ακόμη οι θεωρητικές συγνότητες και τα αντίστοιχα φάσματα Raman των δομών που μελετήθηκαν με σκοπό την διερεύνηση και την πλήρη ταυτοποίηση των ταινιών που καταγράφηκαν των υάλων με δομικές μονάδες του πλέγματος. Για να ξεκινήσει κανείς την βελτιστοποίηση του χώρου δομής, μπορεί να χρησιμοποιήσει ως αφετηρία τα "ελεύθερα" ιόντα Sr^{2+} και $\mathrm{PO_4}^{-3}$. Εάν είναι απαραίτητο, στο αρχικό μίγμα αέριας φάσης ιόντων μπορεί να προστεθεί και το ιόν του υδροξυλίου. Αντιλαμβανόμαστε ότι αυτός ο τρόπος οικοδόμησης της αρχικής δομής μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά ελάχιστα στην ενδεχόμενη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (PES), φαίνεται όμως ότι αυτός ο τρόπος είναι απαλλαγμένος από μια αυστηρή υπαγόρευση της κρυσταλλικής δομής και είναι προτιμότερος για προσομοίωση άμορφων στερεών. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιώντας χημικό περιορισμό σε οποιοδήποτε από τα υποτιθέμενα ισομερή τα οποία διατηρούν δύο ομάδες PO₄ όπου το άτομο του φωσφόρου περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου, μπορούμε να εκτελέσουμε μια συστηματική έρευνα πάνω στην ενδεχόμενη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (PES) απαριθμώντας όλες τις διαφορετικές τοπολογίες (συντελεστής d).

Για την μελέτη των φωσφορικών clusters (αντιπροσωπευτικές δομές της μετα- και πυρο-φωσφορικής στοιχειομετρίας) χρησιμοποιήθηκαν εκτός των κατιόντων Sr^{2+} και τα κατιόντα Ca^{2+} και Na^+ νια λόνους επαλήθευσης και ακοιβείας των αποτελεσμάτων προσομοίωσης της μεθόδου Hartree-Fock (HF) με προηγούμενα βιβλιογραφικά πειραματικά δεδομένα αλλά και για λόγους ηλεκτρικής ουδετερότητας όπου χρειαζόταν ένα επιπλέον θετικό φορτίο. Όπως είναι γνωστό, η βασική δομική μονάδα της υάλου P_2O_5 είναι το φωσφορικό τετράεδρο $PØ_3O$, όπου τα τρία γεφυρωμένα οξυγόνα του βοηθούν τον σχηματισμό μιας τυχαίας τρισδιάστατης δομής¹⁴². Στις μεταφωσφορικές υάλους, η προσθήκη αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών όπως Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , προκαλεί την διάσπαση των γεφυρών P-O-P οδηγώντας στη δημιουργία αριθμού τετραέδρων PØ2O2 και στο σχηματισμό δακτυλίων και αλυσίδων μεγάλου μήκους στη δομή⁶⁷. Η προσθήκη του βορίου στις παραπάνω δομές προκαλεί μια εκ νέου αλλαγή στον τρόπο σύνδεσης των φωσφορικών τετραέδρων μέσω της παρεμβολής τριγωνικών ή τετραεδρικών βορικών μονάδων στο υαλώδες δικτύωμα. Όλες αυτές οι αλλαγές στην δομή των υάλων μεταβάλλουν αντιστοίχως τα δονητικά φάσματα καθώς αυτά είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα ακόμα και σε μικρές δομικές διαφοροποιήσεις. Τα πειραματικά αυτά φάσματα μπορούν με ακρίβεια να αναπαραχθούν μέσω των θεωρητικών υπολογισμών και επομένως να ταυτοποιηθούν όλες οι παρατηρούμενες ταινίες στα φάσματα Raman και υπερύθρου με συγκεκριμένες δομικές μονάδες.

Αρχικά στοχεύοντας στην θεωρητική μελέτη της υάλου 0.50SrO 0.50P2O5 (μεταφωσφορική ύαλος), επιλέχθηκε ένα μοντέλο (P/cluster-33) που περιλαμβάνει τέσσερα κατιόντα Sr^{2+} και επτά φωσφορικά τετράεδρα (πέντε $PØ_2O_2^{-1}$ και δύο $PØO_3^{2-1}$ τετράεδρα). Στοιχειομετρικά, η ακριβής σύσταση της αντιπροσωπευτικής υάλου του P/cluster-33 (Εικόνα 6.1α) που περιέχει στο σύνολο 33 άτομα, είναι η ύαλος 0.53SrO $\cdot 0.47$ P₂O₅ δηλ. ανάλογη της μεταφωσφορικής στοιχειομετρίας. Προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με προηγούμενα βιβλιογραφικά δεδομένα, χρησιμοποιήθηκε ένα ακόμη cluster των 36 ατόμων (P/cluster-36) αντιπροσωπευτικό και αυτό της υάλου 0.29Na2O·0.24CaO·0.47P2O5, το οποίο περιείχε συνολικά επτά φωσφορικά τετράεδρα (πέντε $PØ_2O_2^-$ και δύο $PØO_3^{2-}$ τετράεδρα), πέντε κατιόντα Na^+ και δύο κατιόντα Ca^{2+} (Εικόνα 6.1β) και είναι αντίστοιχου περιεχομένου υαλοσχηματιστή P2O5 με το cluster-33. Σε παλαιότερη μελέτη³⁵, η δομή του μοντέλου της HF ήταν προκαθορισμένη και περιορισμένη να βρίσκεται σε μορφή δακτυλίου σε μία προσπάθεια να επιβάλλει έναν λογικό αριθμό σύνταξης σε όσα περισσότερα από τα στοιχεία του συστήματος. Αυτό οδήγησε σε μια λογική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Στην παρούσα μελέτη, δεν τέθηκε κανένας περιορισμός ως προς την σχετική τοποθέτηση των τετραέδρων του φωσφόρου και των κατιόντων Sr^{2+} , Ca^{2+} και Na^+ εντός του χρησιμοποιούμενου χώρου. Χρησιμοποιήθηκε μόνο η απαίτηση ελαχιστοποίησης της ενέργειας, καθώς θέλαμε να εξάγουμε πληροφορίες και για την σχετική θέση των ατόμων στο μοντέλο.

Για την μελέτη των βοριοφωσφορικών υάλων, χρησιμοποιήσαμε ένα μοντέλο που παράγεται με αντικατάσταση ενός φωσφορικού τετραέδρου $PØ_2O_2^-$ από τα πέντε του P/cluster-33 με ένα τριγωνικό βόριο στην μορφή της μονάδας $BØ_2O^-$ που φέρει ένα αγεφύρωτο οξυγόνο. Το cluster αυτό (BP/cluster-32) έχει στο σύνολό του 32 άτομα και το τριγωνικό βόριο τοποθετήθηκε έτσι ώστε να συνδέεται με ένα από τα δύο ακριανά τετράεδρα $PØO_3^{2-}$ για να έχει την μέγιστη επίδραση στις δονήσεις του (Εικόνα 6.1γ).

Η μεγαλύτερη παρουσία των βορικών μονάδων εξετάστηκε στο μοντέλο BP/cluster-24, συνολικά των 24 ατόμων που περιελάμβανε αναλυτικά τρία φωσφορικά τετράεδρα (ένα $PØ_2O_2^{-1}$ και δύο $PØO_3^{2^-}$), δύο τριγωνικές βορικές μονάδες (BØ₂O⁻) και τα κατιόντα Ca²⁺ (δύο) και Na⁺ (τρία). Τα τριγωνικά βόρια στο BP/cluster-24 τοποθετήθηκαν έτσι ώστε να συνδέονται έκαστο με ένα ακριανό τετράεδρο $PØO_3^{2^-}$ και να έχουν ανάμεσά τους ένα τετράεδρο $PØ_2O_2^{-1}$ (Εικόνα 6.1δ). Η στοιχειομετρία του συγκεκριμένου BP/cluster είναι αντιπροσωπευτική της υάλου 0.33CaO·0.25Na₂O·0.25P₂O₅·0.17B₂O₃.

Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι τελικές δομές (τρόπος σύνδεσης των ατόμων στα clusters) σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα φορτία και τις προκύπτουσες ενδοατομικές αποστάσεις των ατόμων των μεταφωσφορικών και άλλων συστάσεων που προσομοιώθηκαν, με ή χωρίς βόριο, όπως προέκυψαν από τους υπολογισμούς της μεθόδου HF/3-21G*.



(α)





(γ)



(δ)

Εικόνα 6.1. Δομές υπολογισμένες στο επίπεδο HF/3-21G* για τις δομές: (α) μετα-Sr (P/cluster-33), (β) μετα-Ca,Na (P/cluster-36) (γ) μετα-Sr με ένα βόριο (BP/cluster-32) (δ)μετα-Ca,Na με δύο βόρια (BP/cluster-24), όπου: πορτοκαλί-P, κόκκινο-O, σκούρο πράσινο-Sr, μωβ-Na, ανοικτό πράσινο-Ca, ροζ-B. Σημειώνονται επί των ατόμων τα φορτία και με διακεκομμένες γραμμές οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων.

Οι αλλαγές στις ιδιότητες των μεταφωσφορικών υάλων ανάλογα με το είδος του κατιόντος-τροποποιητή, μπορούν να κατανοηθούν σε σχέση με την επίδραση που έχουν τα μεταλλικά κατιόντα στην διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας του φωσφορικού δικτυώματος. Σύμφωνα πάντα με τις δομές της Εικόνας 6.1, παρατηρούμε ότι η διαμόρφωση των μεταφωσφορικών αλυσίδων (P/cluster-33 και P/cluster-36) διαφέρει, με το P/cluster-33 να παρουσιάζει μια πιο συμπαγή δομή. Με την δημιουργία ενός αγεφύρωτου οξυγόνου στο αργικό φωσφορικό τετράεδρο PØ3O, ο απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου στο φωσφορικό τετράεδρο εξισώνει τους δεσμούς στα δύο αγεφύρωτα οξυγόνα (τετράεδρο PØ2O2) και τα κατατάσσει από κοινού στην κατηγορία των "NBOs". Το μικρότερο σε μέγεθος κατιόν Na⁺ καθώς έχει και το μισό τυπικά φορτίο από τα κατιόντα Sr^{2+} και Ca^{2+} έχει την τάση όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.1β και 6.1δ να τοποθετείται κοντά στα ενδιάμεσα φωσφορικά τετράεδρα $PØ_2O_2^-$ των clusters. Αντίθετα, το μεγαλύτερο σε μέγεθος και φορτίο Sr^{2+} ή τα μεγαλυτέρου φορτίου κατιόντα Ca^{2+} έχουν την τάση να τοποθετούνται στην άκρη των clusters και κοντά στα τερματικά φωσφορικά τετράεδρα PØO₃²⁻ με σκοπό να αντισταθμίσουν το μεγαλύτερο συνολικά αρνητικό φορτίο των τριών αγεφύρωτων οξυγόνων τους (-2). Μετά την βελτιστοποίηση της δομής των clusters υπολογίστηκαν οι μέσες ενδοατομικές αποστάσεις των δεσμών που ενδιαφέρουν.

Αναλυτικά, οι μέσες ενδοατομικές αποστάσεις για Sr-O=2.52Å, Ca-O=2.22Å και Na-O=2.28Å βρέθηκαν να είναι σε καλή συμφωνία με αντίστοιχες αποστάσεις σε μεταφωσφορικούς υάλους που αναφέρονται σε δημοσιευμένες εργασίες (Sr-O=2.55Å¹⁴³, Ca-O=2.35Å¹⁴⁴ και Na-O=2.43Å¹⁴⁵). Για τις φωσφορικές υάλους, οι αποστάσεις φωσφόρου-οξυγόνου P-O χωρίζονται σε μικρού μήκους δεσμούς με μη γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου (P-O⁻ ή P-O_{nb}) και σε μεγαλύτερου μήκους δεσμούς με γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου (P-Ø ή P-O_b). Τα μήκη δεσμών και τα ηλεκτρονικά φορτία για τις δομές που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Είναι επίσης γνωστό ότι το φορτίο ενός ατόμου σε ένα μόριο δεν μπορεί ποτέ να οριστεί μονοσήμαντα ενώ παράλληλα τα φορτία που έχουν υπολογιστεί απο τον Mulliken¹⁴⁶ είναι ισχυρά εξαρτημένα από την ποιότητα του συνόλου βάσης. Έτσι, προσεγγιστικά μόνο εκτιμάται το απόλυτο μέγεθος των υπολογισμένων ατομικών φορτίων και των δεσμών των αλληλεπικαλυπτόμενων τροχιακών.

Παράμετροι	P/cluster-33	P/cluster-36	P/cluster-32	BP/cluster-24
Ρ- Ο _b μήκος δεσμού (Å)	1.61-1.70	1.58-1.69	1.63-1.64	1.61-1.67
Ρ-Ο _{nb} μήκος δεσμού (Å)	1.53-1.60	1.53-1.59	1.53-1.57	1.55-1.61
Sr -Ο μήκος δεσμού (Å)	2.32-2.63		2.26-2.67	
Na-Ο μήκος δεσμού (Å)		2.10-2.37		2.17-2.31
B-Ο μήκος δεσμού (Å)			1.25-1.41	1.28-1.49
Φορτίο στο Β			(0.99) - (1.12)	(0.99) - (1.12)
Φορτίο στο Ρ	(2.09) - (2.17)	(1.99) - (2.22)	(2.07)-(2.18)	(2.08) - (2.17)
Φορτίο στο O_b	(-0.88)-(-1.16)	(-0.99)-(-1.13)	(-0.79)-(-1.06)	(-0.97)-(-1.22)
$Φ$ ορτίο στο O_{nb}	(-0.99)-(-1.17)	(-1.03)-(-1.08)	(-0.79)-(-0.98)	(-0.72)-(-0.95)
Φορτίο στο Sr	(1.37) - (1.68)		(1.53) - (1.55)	
Φορτίο στο Ca		(1.53) - (1.55)		(1.53) - (1.55)
Φορτίο στο Να		(0.40) - (0.57)		(0.40) - (0.57)

Πίνακας 6.1. Μήκη δεσμών και ηλεκτρονικά φορτία στις δομές P/cluster-33, P/cluster-36, P/cluster-32, και BP/cluster-24 με την μέθοδο HF/3-21G*.

Αν παρατηρήσουμε τα ατομικά φορτία των αγεφύρωτων οξυγόνων (NBOs) κάθε τετραέδρου $PØ_2O_2^-$ σε οποιοδήποτε από τα clusters της Εικόνας 6.1, παρατηρούμε ότι έχουν σχεδόν ίδιες ή πολύ κοντινές τιμές, (περίπου -1) ομοιότητα η οποία υποδεικνύει ότι αυτά τα τερματικά οξυγόνα (P-O_{nb}) στις φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές υάλους στροντίου έχουν την ίδια ηλεκτρονική δομή. Αυτό σημαίνει ότι, αυτά τα οξυγόνα δεν αναγνωρίζονται ως διαφορετικού τύπου από την σκοπιά της ανάλυσης πληθυσμού του Mulliken, γεγονός που συμφωνεί με τα προηγούμενα γεωμετρικά αποτελέσματα. Τα δισθενή κατιόντα Sr²⁺ και Ca²⁺ ανάλογα με το μήκος του δεσμού που σχηματίζουν με τα NBOs, υπολογίζονται σε εύρος φορτίου από +1.37 έως +1.68 και +1.53 έως +1.55 αντίστοιχα (Πίνακας 6.1). Όπως είναι φυσικό, κυμαίνονται υψηλότερα σε σύγκριση με το φορτίο του κατιόντος Na⁺ το οποίο υπολογίζεται να έχει τιμές μεταξύ +0.35 και +0.61.

Εν συνέχεια, μοντελοποιείται με αντίστοιχο τρόπο η βασική μονάδα της πυροφωσφορικής στοιχειομετρίας. $0.67 \text{SrO} \cdot 0.33 \text{P}_2 \text{O}_5$ υάλου То μοντέλο περιλαμβάνει δύο κατιόντα Sr^{2+} και δύο τετράεδρα PO₄, δηλαδή μια δομή που περιέχει στο σύνολο 11 άτομα (P/cluster-11). Έχοντας και αυτή την φορά ως στόχο την επίδραση που θα έχει στις δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων και εν γένει στο δονητικό φάσμα η παρουσία βορικών μονάδων ενωμένων με τα φωσφορικά τετράεδρα, εξετάσαμε επίσης ένα μοντέλο που αποτελείτο από μια βορική μονάδα $BØ_2O^-$ ανάμεσα σε δύο φωσφορικά τετράεδρα $PØO_3^{2-}$ και με δύο κατιόντα Sr^{2+} ως αντισταθμιστικά φορτίου (το φορτίο της βορικής μονάδας εξουδετερώθηκε με το φορτίο ενός υδρογονοκατιόντος) συνολικά δεκατεσσάρων (14) ατόμων (BP/cluster-14). Τέλος, για να αποκτήσουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα της επίδρασης βορίου στη δομή των φωφσορικών υάλων χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο εικοσιπέντε (25) ατόμων, που αποτελείτο από ένα βορικό τετράεδρο BØ4 στο κέντρο ενός cluster (BP/cluster-25) και ανάμεσα σε τέσσερα (4) τετράεδρα POO_3^{2-} που περιβάλλονται από τέσσερα (4) κατιόντα Sr^{2+} . Στην Εικόνα 6.2 παρουσιάζονται αναλυτικά οι τελικές δομές όπως περιγράφηκαν παραπάνω σε συνδυασμό με τα αντίστοιγα φορτία και τις προκύπτουσες ενδοατομικές αποστάσεις και φορτία των ατόμων των φωσφορικών και βοριοφωσφορικών clusters που προσομοιώθηκαν, όπως προέκυψαν από τους υπολογισμούς της μεθόδου HF/3-21G*.



(α)



(γ)

Εικόνα 6.2. Δομές υπολογισμένες στο επίπεδο HF/3-21G* για τις πυροφωσφορικές δομές πριν (α) πυρο-Sr, (P/cluster-11) και μετά (β) την προσθήκη βορίου σε τριγωνική μορφή, πυρο-Sr (BP/cluster-14) όπως και (γ) η δομή (BP/cluster-25) που περιέχει βόριο σε τετραεδρική μορφή: Σημειώνονται επί των ατόμων τα φορτία και με διακεκομμένες γραμμές οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων (πορτοκαλί-P, κόκκινο-Ο, πράσινο-Sr, ροζ-B).

Παράμετρος	$Ca_2P_2O_7^*$	$\mathrm{Sr}_{2}\mathrm{P}_{2}\mathrm{O}_{7}^{*}$	BP/cluster-14	BP/cluster-25
Ρ- Ο _b μήκος δεσμού (Å)	1.601	1.614	1.617	1.58
Ρ-Ο _{nb} μήκος δεσμού(Å)	1.598	1.593	1.591	1.61
B-O _b μήκος δεσμού (Å)			1.362	1.47
B-O _{nb} μήκος δεσμού(Å)			1.404	
Φορτίο στο Ρ	2.060	1.990	1.960	2.037
Portío sto O_b	-1.110	-1.040	-0.940	-0.980
Portío sto O_{nb}	-0.990	-1.010	-1.010	-1.042
Φορτίο στο Sr		1.560	1.570	1.425
Φορτίο στο Ca	1.470			

Πίνακας 6.2 Μήκη δεσμών και ηλεκτρονικά φορτία των P/cluster-11 και BP/cluster-14 που αντιστοιχούν σε πυροφωσφορικές δομές με βάση τη μέθοδο HF/3-21G*.

* Υπολογισμοί στο cluster (P/cluster-11) με τα αντίστοιχα κατιόντα Ca^{2+} , Sr^{2+}

Όπως είναι γνωστό οι δεσμοί Ρ-Ο στις φωσφορικές υάλους μπορεί να διαχωριστούν σε δύο ειδών: εξωτερικούς δεσμούς P-O_{ext} ή P-O_{nb} που είναι οι τερματικοί δεσμοί σε τετράεδρα POO_3^{2-} και $PO_2O_2^{--}$ (μικρότερες αποστάσεις P-O) και εσωτερικούς δεσμούς P-O_{int} ή P-O_b όπως οι δεσμοί των γεφυρών P-O-P σε φωσφορικές αλυσίδες ή δακτυλίους (μεγαλύτερες αποστάσεις P-O). Καθώς η απόσταση P-Onb είναι μικρότερη, η συχνότητα δόνησης έκτασης του δεσμού P-Onb αναμένεται σε υψηλότερες συχνότητες από ότι η αντίστοιχη δόνηση του δεσμού Ρ-Ο_b. Οι δεσμοί P-O_{nb} παρουσιάζουν επίσης μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς την φύση των κατιόντων όσον αφορά την εμφανιζόμενη συχνότητα δόνησης στα δονητικά φάσματα σε σχέση με τους δεσμούς P-Ob, με τους τελευταίους να εμφανίζουν και κάποιο χαρακτήρα κάμψης για τις δονήσεις μικρότερες των 750cm⁻¹. Στον Πίνακα 6.2 δείχνονται οι υπολογισμένες τιμές μήκους των δεσμών P-O_{ext} ή P-O_{nb} όπως και τα φορτία των ατόμων που αποτελούν την δομή των δομών που μελετήθηκαν. Η βασική δομή ήταν η πυροφωσφορική μονάδα (P/cluster-11) και η βοριοφωσφορική (BP/cluster-14) που προκύπτει με την προσθήκη της μονάδας BØ2O⁻ ανάμεσα στα δύο φωσφορικά τετράεδρα της $P_2O_7^{4-}$ (Εικόνα 6.2α, 6.2β). Όπως φαίνεται, οι

υπολογισμένες τιμές των δεσμών P-O_{nb} είναι μικρότερες (1.591-1.598Å) αυτών των P-O_b (1.601-1.617Å) και στις τρεις δομές που μελετήθηκαν σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τον C.Calvo¹⁴⁷, οι μέσες αποστάσεις των δεσμών P-O_b στις ενώσεις a-Sr₂P₂O₇ και a-Ca₂P₂O₇, β-Ca₂P₂O₇ υπολογίστηκαν από κρυσταλλογραφικά δεδομένα να είναι 1.60Å και 1.616Å αντίστοιχα, ενώ των δεσμών P-O_{nb} υπολογίστηκαν σημαντικά μικρότερες (1.52Å και 1.51Å). Ανάλογες τιμές έχουν αναφερθεί για τις ίδιες ενώσεις δηλ. 1.526Å, 1.52Å και 1.527Å για τους δεσμούς P-O_{nb} και 1.615Å, 1.615Å και 1.623Å στην βιβλιογραφία που βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα¹⁴⁸⁻¹⁵². Παρόμοιες τιμές αναφέρθηκαν από τον Hoppe και άλλους [14] για τους δεσμούς P-O_{nb} των τετράεδρων των μεταφωσφορικών αλυσίδων (1.62Å) και αρκετά μικρότερες για τους δεσμούς P-O_b (1.46Å).

Στην Εικόνα 6.3 παρουσιάζονται αναλυτικά τα φάσματα Raman όπως προέκυψαν με βάση το επίπεδο θεωρίας HF/3-21G* για τις δομές: (α) (P/cluster-33), (β) (P/cluster-36), (γ) (BP/cluster-32) και (δ) (BP/cluster-24) που είναι αντιπροσωπευτικές των βασικών δομικών μονάδων των βοριοφωσφορικών υάλων που μελετήθηκαν. Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται οι ισχυρότερης έντασης αρμονικές συχνότητες Raman των παραπάνω δομών.

Δόνηση	P/cluster-33	P/cluster-36	P/cluster-32	BP/cluster-24
$v_s(PO_2)$	1170	1160		
v _s (PO ₃ ²⁻)	1083	1083	983	970
			972	
v _s (P-O-P)	762	765	720	778
δ(Ο-Ρ-Ο)	680	700	630	404

Πίνακας 6.3 Υπολογισμένες με την μέθοδο HF/3-21G* αρμονικές συχνότητες^α Raman για τις δομές: P/cluster-33, P/cluster-36, P/cluster-32 και BP/cluster-24.

.^α Υπολογισμένες ολοκληρωμένες εντάσεις μεγαλύτερες από 90 km/mol

Είναι γενικά γνωστό ότι οι μονοσήμαντα υπολογισμένες κυματοσυναρτήσεις δίδουν ένα υπερβολικά απότομο δυναμικό στην περιοχή της δομής ισορροπίας με

συνέπεια οι υπολογισμένες θεωρητικές συχνότητες να είναι μεγαλύτερες από τις πειραματικές αρμονικές συχνότητες κατά ~10%¹⁵³. Για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιείται συνήθως ένας συντελεστής κλίμακας με τιμή 1.014 έτσι ώστε οι υπολογιζόμενες συχνότητες μετά την διαίρεση με τον συντελεστή αυτόν, να παρουσιάζουν καλύτερη αντιστοιχία με τις παρατηρούμενες πειραματικές τιμές. Στην ανάλυση φασμάτων Raman που ακολουθεί προτιμήθηκε να μην χρησιμοποιηθούν διορθωμένες τιμές σύμφωνα με την παραπάνω πρακτική για την σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά, καθώς επειδή μας ενδιαφέρουν κυρίως οι σχετικές μετατοπίσεις των κύριων κορυφών που λαμβάνουν χώρα μετά την προσθήκη βορίου, η βελτιστοποίηση αυτή δεν κρίθηκε απαραίτητη. Για την δημιουργία του φάσματος Raman χρησιμοποιήθηκε για κάθε μια δονητική κατάσταση, μια συνάρτηση Gaussian. Το πλάτος της κατανομής επιλέχθηκε έτσι ώστε τα πειραματικά και θεωρητικά φάσματα να έχουν την καλύτερη ταυτοποίηση.



(α)



(β)



(δ)

Εικόνα 6.3. Θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα Raman στο επίπεδο HF/3-21G* για τις δομές: (α) μετα-Sr (P/cluster-33), (β) μετα-Ca,Na (P/cluster-36), (γ) μετα-Sr με ένα βόριο (BP/cluster-32) και (δ) μετα-Ca,Na με δύο βόρια (BP/cluster-24).

Είναι γνωστό ότι τα φάσματα Raman των μεταφωσφορικών υάλων παρουσιάζουν συνήθως δύο ισχυρά πολωμένες ταινίες στους ~1150 και ~700 cm⁻¹ και οι οποίες συνοδεύονται από δύο μικρότερες μη πολωμένες ταινίες στους ~1260 και 300 cm⁻¹ ¹¹⁴. Τα φάσματα των Εικόνων 6.3α και 6.3β των δομών χωρίς βόριο (P/cluster-33 και P/cluster-36), πιστοποιούν ότι οι βασικές ταινίες στα πειραματικά φάσματα των μεταφωσφορικών υάλων που αναφέρονται παραπάνω, αναπαράγονται ικανοποιητικά από τους παρόντες θεωρητικούς υπολογισμούς.

Από την άλλη μεριά, όπως φαίνεται στις Εικόνες 6.3γ και 6.3δ, η προσθήκη βορίου στις φωσφορικές μετα-δομές, προκαλεί αισθητή μετατόπιση των βασικών ταινιών τους από υψηλές συχνότητες (~1160 και ~1083cm⁻¹) προς συχνότητες μικρότερες των 1000cm⁻¹ (φάσματα BP/cluster-32 και BP/cluster-24). Σε φάσματα

Raman, βοριοφωσφορικών υάλων ασβεστίου με πύρο και όρθο στοιχειομετρίες, έχει παλαιότερα παρατηρηθεί ότι εμφανίζεται μια ισχυρής έντασης ταινία Raman περίπου στους ~1000cm^{-1 64} η οποία αποδίδεται γενικά στη παρουσία του βορίου και στην βοριοφωσφορικών μονάδων στις υάλους. δημιουργία Στην Εικόνα 6.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα υπολογισμένα φάσματα Raman των δομών που χρησιμοποιήθηκαν για τους θεωρητικούς υπολογισμούς, όπως και δύο πειραματικά φάσματα υάλων για λόγους σύγκρισης. Στο Κεφάλαιο 5 αναλύθηκαν διεξοδικά τα φάσματα των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου και βαρίου όπως και κρυσταλλικών αντίστοιχης ή κοντινής στοιχειομετρίας και αποδόθηκαν σε διαφόρου τύπου δομικές μονάδες. Η ταινία που παρουσίασε το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι η ταινία που εμφανίζεται κοντά στους 1000cm⁻¹ και η οποία έχει αποδοθεί σε δονήσεις βοριοφωσφορικών μονάδων σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Όπως παρατηρείται, το πειραματικό φάσμα της μεταφωσφορικής υάλου 0.50SrO 0.50P₂O₅ περιγράφεται πολύ ικανοποιητικά από τα θεωρητικά φάσματα των δομών (P/cluster-33 και P/cluster-36). Or taiviec two domás stouc 1160 kar 1170 cm^{-1} (summeronkéc dovýsec έκτασης $v_{s}(PO_{2})$ όπως και οι ταινίες στους 680 και 700cm⁻¹ (συμμετοικές δονήσεις των γεφυρών $v_s(P-O-P)$), είναι σε καλή συμφωνία ως προς τις αντίστοιχες συχνότητες στο φάσμα της υάλου, ενώ η σχετικά ισχυρή ταινία στους 1083cm⁻¹ (συμμετρικές δονήσεις τερματικών δεσμών, $v_s(PO_3^{2-})$) που δεν είναι αντίστοιχα εμφανής στο φάσμα της υάλου, δικαιολογείται λόγω του υψηλού λόγου τετραέδρων PØO32- $/PØ_2O_2^-$ στις δομές που υπολογίστηκαν. Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά από τις ταινίες αυτές, η χαρακτηριστική διαφοροποίηση σε σχέση με τις παραπάνω συχνότητες παρατηρείται στα φάσματα των δομών με ένα (BP/cluster-32) και δύο βόρια ((BP/cluster-24). Και τα δύο υπολογισμένα φάσματα δείχνουν την ισχυρότερη κορυφή τους κοντά στους 980cm⁻¹ (εμφανίζεται διπλή για το BP/cluster-32) σε αντίθεση με τα φάσματα των δομών χωρίς βόριο. Αντίθετα, παρουσιάζουν και αυτά κορυφές κοντά στις ίδιες συχνότητες (765 και 720 cm^{-1}) σε αντιστοιχία με τις καθαρά φωσφορικές δομές (P/cluster-33 και P/cluster-36, Εικ. 6.4) γεγονός που υποδηλώνει ότι οι δονήσεις των γεφυρών vs(P-O-P), δεν επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία του βορίου. Είναι φανερό πάντως ότι η παρουσία του συνδεδεμένου βορίου με τα τερματικά φωσφορικά τετράεδρα στις φωσφορικές αλυσίδες στις δομές που υπολογίστηκαν, είναι υπεύθυνη για την παρατηρούμενες αλλαγές στα φάσματα.

Με βάση ότι οι παρατηρούμενες κορυφές στις βοριοφωσφορικές δομές οφείλονται είτε στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης, $v_s(PO_2^-)$ των τετράεδρων $PØ_2O_2^-$

είτε στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης, $v_s(PO_3^{2-})$ των τετραέδρων PØO_3²⁻ που είναι συνδεδεμένα με βόρια, η κορυφή στους ~980cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε αντίστοιχες δονήσεις $v_s(BPO_2^{-})$ ή $v_s(BPO_3^{2-})$. Παρακάτω, το είδος των δονήσεων αυτών θα προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια. Τέλος, η σύγκριση των φασμάτων των βοριοφωσφορικών δομών BP/cluster-32 και BP/cluster-24 με το πειραματικό φάσμα της υάλου 0.40SrO·0.40B₂O₃·0.20P₂O₅ κάνει φανερό ότι η κύρια ταινία στους 980cm⁻¹ στο φάσμα της υάλου, οφείλεται στις ιδίου τύπου βοριοφωσφορικές μονάδες με αυτές των υπολογισμένων δομών.



Εικόνα 6.4. Σύγκριση θεωρητικών υπολογισμένων φασμάτων με HF/3-21G* και πειραματικών φασμάτων των υάλων 0.50SrO·0.50P₂O₅ και 0.40SrO·0.40B₂O₃·0.20P₂O₅.






(β)



(γ)

Εικόνα 6.5. Θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα Raman στο επίπεδο HF/3-21G* για τις πυροφωσφορικές υάλους πριν (α) πυρο-Sr, (P/cluster-11) και μετά (β) την προσθήκη βορίου σε τριγωνική μορφή, πυρο-Sr (BP/cluster-14) όπως και (γ) η δομή (BP/cluster-25) που περιέχει βόριο σε τετραεδρική μορφή.

Σε αντιστοιχία με την παραπάνω ανάλυση, στην Εικόνα 6.5 παρουσιάζονται αναλυτικά τα υπολογισμένα φάσματα Raman για τις πυροφωσφορικές δομές που προσομοιώθηκαν πριν και μετά την προσθήκη βορίου, όπως προέκυψαν με βάση το επίπεδο θεωρίας HF/3-21G*.

Πίνακας 6.4. Υπολογισμένες με την μέθοδο $HF/3-21G^*$ αρμονικές συχνότητες^β Raman των δομών: P/cluster-11 και BP/cluster-14 που αντιστοιχούν σε πυροφωσφορικές δομές με βάση τη μέθοδο HF/3-21G.

Παράμετρος	$Ca_2P_2O_7^{lpha}$	$Sr_2P_2O_7^{\ \alpha}$	BP/cluster-14	BP/cluster-25
$v_{s}(PO_{3}^{2})$	1088 (1074	1084 (1068)	995	963
v _s (P-O-P)	784 (775)	776 (768)	740	581
v _{as} (PO ₃ ²⁻)	1082	1086	879	1090
δ(Ο-Ρ-Ο)	537	532	548	548

.^α Υπολογισμοί στο cluster (P/cluster-11) με τα αντίστοιχα κατιόντα Ca^{2+} , $Sr^{2+}_{,}$ ^β Υπολογισμένες ολοκληρωμένες εντάσεις μεγαλύτερες από 90 km/mol

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.5α και 6.5β, ανάμεσα στα υπολογισμένα φάσματα Raman των πυροφωσφορικών δομών P/cluster-11 και BP/cluster-14, υπάρχει σημαντική διαφορά ως προς την θέση συχνότητας της ισχυρότερης κορυφής (1063 και 985cm⁻¹ αντίστοιχα). Αντίθετα, σχετικά κοντά βρίσκονται οι συχνότητες των δύο κύριων κορυφών στα φάσματα των βοριοφωσφορικών δομών BP/cluster-14 (985cm⁻¹) και BP/cluster-25 (963cm⁻¹) που συμπεριλαμβάνουν τριγωνικά και τετραεδρικά βόρια συνδεδεμένα αντίστοιχα με τετράεδρα PØO₃²⁻.

Στην Εικόνα 6.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα υπολογισμένα φάσματα Raman των δομών που χρησιμοποιήθηκαν για τους θεωρητικούς υπολογισμούς, όπως και δύο πειραματικά φάσματα υάλων για λόγους σύγκρισης. Όπως φαίνεται, η κύρια ταινία στο φάσμα της δομής, P/cluster-11, βρίσκεται στους 1063cm⁻¹ και όπως συμπεραίνεται από την σύγκρισή της με το πειραματικό φάσμα του πυροφωσφορικού 2SrO·P₂O₅ οφείλεται σε δονήσεις $v_s(PO_3^{2-})$ των δύο φωσφορικών τετραέδρων της πυροφωσφορικής μονάδας P₂O₇⁴.



Εικόνα 6.6. Σύγκριση θεωρητικών υπολογισμένων φασμάτων Raman με $HF/3-21G^*$ και πειραματικών φασμάτων: $0.50SrO \cdot 0.34B_2O_3 \cdot 0.16P_2O_5$ (ύαλος), $2SrO \cdot P_2O_5$ και $Ba_3BP_3O_{16}$ (κρυσταλλικές ενώσεις).

Σχετικά κοντά (760 και 752 cm⁻¹) παρατηρούνται και οι συχνότητες των συμμετρικών δονήσεων $v_s(P-O-P)$ των γεφυρών των δύο τετραέδρων των πυροφωσφορικών μονάδων $P_2O_7^{4-}$, όπως και οι δονήσεις κάμψης δ(O-P-O) των ίδιων μονάδων (510 και 493 cm⁻¹). Τα φασματικά αυτά δεδομένα παραπέμπουν σε μια αρκετά καλή συμφωνία πειραματικού και υπολογισμένου φάσματος. Όπως και στη σύγκριση των φασμάτων της Εικόνας 6.4 για τις δομές «μεταφωσφορικής στοιχειομετρίας», παρατηρείται χαρακτηριστική διαφοροποίηση στις συχνότητες των κύριων κορυφών που οφείλονται στις δονήσεις $v_s(PO_3^{2-})$ των φωσφορικών τετραέδρων. Συγκεκριμένα και τα δύο υπολογισμένο με δύο P OO_3^{2-}) και BP/cluster-14 (ένα τριγωνικό βόριο B O_2O^- συνδεδεμένο με δύο P OO_3^{2-}) και BP/cluster-25 (ένα

τετραεδρικό βόριο $BØ_4^-$ συνδεδεμένο με τέσσερα τετράεδρα $PØO_3^{2^-}$), παρουσιάζουν την κύρια κορυφή τους σε συχνότητα 985cm^{-1} (Εικόνα 6.6).

Συγκρίνοντας τα δύο αυτά θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα με το φάσμα της κρυσταλλικής ένωσης Ba₃BP₃O₁₆, παρατηρείται ότι όλα εμφανίζουν την κύρια ταινία τους στους 985 cm^{-1.} Η ένωση $Ba_3BP_3O_{16}$ προκύπτει με θερμική διάσπαση της ένωσης BaBPO₅ (όμοια κρυσταλλική δομή τύπου stillwellite, ομάδα χώρου P3₁21, με την ένωση SrBPO₅ που μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 5)¹¹⁰, ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα με ομάδα χώρου Ibca και εμφανίζει μια χαρακτηριστική δομή από ελικοειδείς αλυσίδες βορικών τετραέδρων ($B\phi_4$) που συνδέονται στις γωνίες τους ανά δύο ενώ στις άλλες δύο γωνίες συνδέονται με φωσφορικά τετράεδρα POO_3^2 . Το δονητικό φάσμα της ένωσης αυτής (Ba₃BP₃O₁₆) έχει αναλυθεί παλαιότερα με βάση κυρίως συνολικά την μονάδα BPO₇ αντί ξεχωριστά κάθε τετράεδρο BØ₄⁻ ή PØO₃²⁻ που περιέχει¹¹⁰. Αντίθετη πρακτική ακολουθήθηκε για την δονητική ανάλυση του φάσματος ένωσης του BaBPO₅. Η σημαντική πάντως πληροφορία που προκύπτει από την συγκεκριμένη πειραματική μελέτη είναι ότι, η ταινία στους 985 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των τετραέδρων POO_3^2 που είναι συνδεδεμένα με βορικά τετράεδρα και σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης στη δομή BP/cluster-25. Είναι επομένως σαφές ότι οι συνδεδεμένες βορικές μονάδες με τα φωσφορικά τετράεδρα, είτε τριγωνικές $BØ_2O^-$ είτε τετραεδρικές $BØ_4^-$, προκαλούν την εμφάνιση της ταινίας κοντά στους 985cm⁻¹ στα φάσματα των βοριοφωσφορικών υάλων που μελετήθηκαν. Το ερώτημα που προκύπτει τώρα είναι σε τι είδος δόνησης ακριβώς οφείλεται αυτή η ταινία. Με βάση τα δεδομένα που αξιολογήθηκαν έως τώρα, αλλά και το αποτέλεσμα της προσομοίωσης (με το πρόγραμμα Gauss View) POO_3^{2-} συμμετρικής δόνησης των τετραέδρων συγκεκριμένης της της βοριοφωσφορικής αλυσίδας, είναι σαφές ότι αιτία της παρατηρούμενης μείωση της συγκεκριμένης συχνότητας κατά εκατό περίπου κυματάριθμους, είναι η παραχώρηση της συμμετοχής, στη δόνηση, του δεσμού Ρ-Ο-, στον δεσμό -Ο-Β. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, στη συμμετρική αυτή δόνηση τάσης, να συμμετέχουν όλα τα άτομα οξυγόνου της φωσφορικής μονάδας, με τη διαφορά ότι τα τρία τερματικά άτομα οξυγόνου κινούνται σε σχέση με το άτομο του φωσφόρου ενώ το τέταρτο της γέφυρας, σε σχέση μόνο με το άτομο βορίου. Το μήκος, δηλαδή, του δεσμού Ρ-Οπαραμένει αμετάβλητο κατά τη διάρκεια της δόνησης με αποτέλεσμα ενώ αργικά (απουσία του ατόμου βορίου) το κέντρο του ταλαντούμενου συστήματος (POO_3^{2-})

κατέχει μόνο το άτομο φωσφόρου, στη συνέχεια, με την προσθήκη βορίου, συμπεριλαμβάνεται και το οξυγόνο της γέφυρας (P-O-) με περιβάλλοντα άτομα τα τρία τερματικά άτομα οξυγόνου και τέταρτο το άτομο του βορίου.

Συνοψίζοντας, η συγκεκριμένη θεωρητική μελέτη δείχνει ότι αξιόπιστα δομικά δεδομένα όπως οι ενδοατομικές αποστάσεις, τα φορτία και το είδος των δονήσεων μεταξύ των ατόμων μπορούν να προβλεφτούν από τους ab initio υπολογισμούς χωρίς χρήση περιορισμών και άλλων αρχικών γνώσεων, πέραν της στοιχειομετρίας των μελετώμενων υάλων. Αποδεικνύεται ότι η χρήση σχετικά μεγαλύτερων μοντέλων (clusters) και καλών ποιοτικών υπολογισμών είναι απαραίτητα εργαλεία για να μπορέσουμε να ερευνήσουμε διάφορες "τοπικές" δομές. Η συμφωνία των θεωρητικά υπολογισμένων δομών με τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα καθώς και με άλλες προηγούμενες θεωρητικές προσπάθειες οι οποίες χρησιμοποίησαν αντίστοιχα μεθόδους μοριακής μοντελοποίησης, μας αποδεικνύει ότι για πρώτη φορά υπολογίζονται δομικές συναρτήσεις κατανομής σύμφωνα με μοριακούς υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής που αφορούν τόσο δυαδικές φωσφορικές υάλους στροντίου όσο και αντίστοιχες τριαδικές με προσθήκη βορίου, γεγονός που οδηγεί σε πολύ υποσχόμενα αποκτηθέντα αποτελέσματα.

6.3 Μελέτη Μοριακής Δυναμικής (MD)

6.3.1 Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα διατριβή οι προσομοιώσεις της μοριακής δυναμικής πραγματοποιήθηκαν με μοναδικό σκοπό να γίνει μεγαλύτερη εμβάθυνση στη δομή των βοριοφωσφορικών υάλων με υψηλό ποσοστό SrO καθότι έως σήμερα, καμία εργασία δεν έχει δημοσιευτεί που να περιγράφει το πεδίο δυνάμεων μέσα σε βοριοφωσφορικές υάλους με το συγκεκριμένο οξείδιο να δρα για τόσο υψηλά περιεχόμενα.

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής απαιτούν τη δημιουργία μιας αρχικά τυχαίας περιοδικής δομής, κατά το δυνατόν μεγάλου όγκου, 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 πρόκειται για τον "χώρο" μέσα στον οποίο εξελίσσεται το πείραμα. Για την δημιουργία ενός κατάλληλου κελιού, απαιτείται η εισαγωγή των ατόμων της επιλογής σε τυχαίες θέσεις ενώ ο προσδιορισμός του μεγέθους του καθορίζει αυτόματα και την πυκνότητα του κελιού. Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για 8 διαφορετικές συστάσεις που αντιστοιχούν σε πραγματικά συστήματα, τα οποία έχουν παρασκευαστεί, υπάρχουν πειραματικά δεδομένα, έχουν μελετηθεί δομικά με την βοήθεια φασματοσκοπιών Raman και IR αλλά υπολείπονται αναλυτικής θεωρητικής υπολογιστικής μελέτης όσον αφορά τη δομή τους και κυριότερα την δομή των πλεγμάτων φωσφορικών τετραέδρων, τριγωνικών βορίων ή βοριοφωσφορικών αλυσίδων.

Η εκτέλεση υπολογισμών μοριακής δυναμικής επιτελείται με τον υπολογισμό της αλληλεπίδρασης ιόντων με θεωρία κλασσικής μηχανικής και την ακολουθία των ταχυτήτων και θέσεων στον χρόνο, υπό την επήρεια κλασσικών δυναμικών. Η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού αποτελεί μία επίσης πολύ σημαντική παράμετρο, ίσως την σημαντικότερη. Το δυναμικό, που στην πραγματικότητα είναι ένα βαθμωτό αθροιστικό πεδίο που ασκείται σε όλα τα άτομα του κελιού, ουσιαστικά πρόκειται για κανόνες στους οποίους υπακούουν τα άτομα κατά την κίνηση τους μέσα στο χώρο του κελιού. Το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε, εκτός του δυναμικού Coulomb, είναι δυναμικό τύπου Lennard-Jones(L-J), αφορά το δυναμικό μεταξύ συγκεκριμένων ζευγών ατόμων και συγκεκριμένα είναι της μορφής:

$$E_{LJ} = D_0 \left(\frac{R_0^{12}}{r_0^{12}} - 2 \frac{R_0^6}{r_0^6} \right)$$

όπου D₀ και R₀ ρυθμιζόμενες παράμετροι που αντιστοιχούν για κάθε ζεύγος ατόμων, με την r₀ να δηλώνει την ενδοατομική απόσταση ισορροπίας συγκεκριμένων ζευγών ατόμων. Για το L-J δυναμικό, μόνο οι αλληλεπιδράσεις γειτνιαζόντων ατόμων λήφθηκαν υπόψη βασισμένων των αποστάσεων που έχουν τα άτομα Sr,B,P,O σε πραγματικές κρυσταλλικές δομές. Η συγκεκριμένη μορφή, δηλαδή L-J, προτιμήθηκε, αν και αποτελεί δυναμικό σφαιρικής μορφής, για να δοθεί έμφαση στη φυσική αλληλεπίδραση των ατόμων και να εξηγηθεί η δομή των υάλων βασισμένη σε πειραματικά δεδομένα, χωρίς να χρησιμοποιηθούν ασαφείς παράμετροι τριών σωμάτων. Οι περιοδικές δομές με Sr/B/P/O είναι ελάχιστες σε αριθμό για τον ακριβή προσδιορισμό παραμέτρων δυναμικών τριών σωμάτων ή άλλων πιο πολύπλοκων δυναμικών. Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων που τελικά υπολογίσθηκαν μέσω του προγράμματος GULP⁶⁰ αναφορικά με το κάθε ζεύγος ατόμων και χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του δυναμικού προσομοίωσης μετά το πέρας όλων των σχετικών υπολογισμών.

A/A	Атоµо і	Атоµо ј	D _{ij} (eV)	R _{ij} (Å)
1	0	Sr	0.667322	2.64709
2	0	0	0.695476E-02	3.71058
3	0	Р	0.388957E-01	2.15544
4	В	0	0.721464E-01	1.83818

Πίνακας 6.5. Τιμές παραμέτρων τελικού δυναμικού Lennard-Jones που χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.

Οι παράμετροι του Πίνακα 6.5 είναι τέτοιες ώστε οι δυνάμεις πάνω σε όλα τα άτομα των κρυσταλλικών συστημάτων, που θεωρήσαμε σαν σχετικά με τις εν λόγω υάλους της διατριβής, να είναι οι ελάχιστες. Τα ζεύγη των ατόμων που δεν αναφέρονται στον παραπάνω πίνακα δεν θεωρήθηκαν ότι αλληλεπιδρούν με δυναμικά Lennard-Jones παρά μόνο με δυναμικά Coulomb. Συμπερασματικά, η προσομοίωση των υάλων του βοριοφωσφορικού συστήματος στροντίου, υπολογίσθηκε με δυναμικά Coulomb και Lennard-Jones, τα οποία περιέχουν απωστικούς και ελκτικούς όρους της τάξεων 1/r¹² και 1/r⁶ αντίστοιχα. Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης ιόντων τύπου Lennard-Jones υπολογίσθηκαν έτσι ώστε οι δυνάμεις που ασκούνται στα άτομα των κρυσταλλικών δομών να μηδενίζονται στην απόσταση των 12Å. Τα φορτία που θεωρούμε ότι κατέχουν τα ιόντα υπολογίσθηκαν είτε σαν μέσοι όροι των ενεργών φορτίων των ιδίων ατόμων σε κρυσταλλικές δομές που περιέχουν Sr, P, B, O και σχετίζονται με τις ατομικές συστάσεις των υάλων είτε σαν τα κανονικά φορτία των ιδίων όπως θεωρούνται στις χημικές ενώσεις.

Η σημαντική παράμετρος στην επιτυχία μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής, είναι τα φορτία που επηρεάζουν το δυναμικό Coulomb, καθώς αποτελεί δυναμικό μακράς εμβέλειας. Ωστόσο, για να παραχθούν τα εν λόγω δυναμικά της μοριακής δυναμικής θα πρέπει να υπολογισθούν οι δυνάμεις Coulomb καθώς και οι δυνάμεις που οφείλονται στους χημικούς δεσμούς. Εάν θεωρηθεί ότι είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων στις υάλους, τότε είναι δυνατόν να βρεθούν και οι παράμετροι κάποιου μοντέλου δυναμικού που να περιγράφει την αλληλεπίδραση των ιόντων (πέρα από το ηλεκτροστατικό δυναμικό) και το οποίο θα εμφανίζει ελάχιστα χαμηλής ενέργειας σχηματισμού για τις μορφές των φυσικών κρυστάλλων (ή ελάχιστες δυνάμεις ασκούμενες στα άτομα των κρυσταλλικών δομών).

Ένα από τα βασικά προβλήματα ήταν η δημιουργία ενός μοντέλου για το δυναμικό υπό το οποίο αλληλεπιδρούν τα ιόντα. Προς επίλυση του προβλήματος συγκεντρώθηκαν από τη βιβλιογραφία εκείνες οι κρυσταλλικές ενώσεις που βασίζονται σε Sr, B, P και O (οι κωδικοί αντιστοιχούν στην κρυσταλλογραφική βάση ICSD, #87894 SrBPO₅, #50739 Sr₂(B₂O₅), #26890 B(PO₄), #18109 Sr₃(PO₄)₂, #95300 Sr(B₄O₇)) και έχουν την ίδια ή παρόμοια στοιχειομετρία με τα υπό μελέτη υαλώδη συστήματα. Οι κρυσταλλικές αυτές ενώσεις απατώνται στη φύση και αναφορικά με την τοπική ατομική δομή μοιάζουν της δομής των υάλων. Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης των ατόμων μέσα σ' αυτές τις ενώσεις είναι τέτοια ώστε στις αποστάσεις που βρίσκονται τα άτομα να δίνουν εκ φύσεως δομές που ισορροπούν. Η δημιουργία δυναμικών για τους υπολογισμούς μοριακής δυναμικής βασίσθηκε σε κρυσταλλικές οι οποίες περιέχουν τουλάχιστον 3 άτομα των υάλων υπό ανάλυση. Οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στα άτομα των κρυσταλλικών δομών

που σχετίζονται με το χημικό περιβάλλον του κάθε ατόμου. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις θεωρητικά σχετίζονται με το ενεργό φορτίου του κάθε ατόμου το οποίο δεν είναι κατά ανάγκη το χημικό σθένος.

Στην πρώτη μελέτη σχετικά με τις υάλους, χρησιμοποιήθηκαν τα ενεργά (μερικά-partial) φορτία στις κρυσταλλικές δομές τα οποία υπολογίσθηκαν από πρώτες αρχές (ab initio) με τα πρόγραμματα CRYSTAL92¹⁵⁴, CASTEP^{154,155} και DMOL3¹⁵⁶. Η έναρξη των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής έγινε με τον απαραίτητο υπολογισμό των φορτίων που έχει το κάθε άτομο σε μια κοντινή του σφαίρα κι αυτό ήταν δυνατόν να επιτευχθεί μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών πάνω στις περιοδικές κρυσταλλικές δομές. Αυτοί οι ab-initio κβαντομηχανικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια έτοιμων προγραμμάτων, όπως το υπολογιστικό πακέτο CRYSTAL92¹⁵⁴ που επιλέχθηκε τελικά να χρησιμοποιηθεί. Το πακέτο αυτό θέτει σε εφαρμογή την RHF LCAO (Restricted Hartree Fock) μέθοδο, η οποία επιλύει τις μη γραμμικές κυματοσυναρτήσεις υπό τις προϋποθέσεις ότι κάθε άτομο υπόκεινται σε ένα συνολικό πεδίο που δημιουργούν όλα μαζί τα υπόλοιπα άτομα κι ότι τα spin των ηλεκτρονίων βρίσκονται ανά ζεύγη (άνω και κάτω). Το τελευταίο δεν ισχύει στην περίπτωση της UHF LCAO (Unrestricted Hartree Fock) μέθοδο όπου, τα spin των ηλεκτρονίων αφήνονται ελεύθερα κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων γεγονός που δυσκολεύει τους υπολογισμούς και γι' αυτό δεν επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία. Με τη μέθοδο RHF αποδίδονται οι τιμές των ενεργών ιοντικών φορτίων των ατόμων μέσα στις κρυσταλλικές δομές Sr-P-O και Sr-B-O.

Για ορισμένες δομές όμως, οι υπολογισμοί έγιναν με τη χρήση του μοντέλου CASTEP ενώ για άλλα με το μοντέλο DMOL3. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτού σχετικά με το τελικό ενεργό φορτίο δεν συμφωνούν, ούτε με αυτά που προκύπτουν από τη μέθοδο RHF, ούτε με τη βιβλιογραφία, κι αυτό γιατί πιθανότατα η DFT (Density Functional Theory) θεωρία που χρησιμοποιεί είναι ανεπαρκής για να περιγράψει ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις όπως είναι οι δυνάμεις Van der Waals ή τα σφαιρικά δυναμικά. Γενικότερα, η Density Functional Theory αφορά την πυκνότητα των ηλεκτρονίων και είναι πιο χρήσιμη στα μέταλλα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως εισαγωγή των δεδομένων στα προαναφερθέντα προγράμματα. Ειδικότερα, για την περίπτωση του προγράμματος CRYSTAL92 προκειμένου να αποφευχθεί η εξάρτηση των αποτελεσμάτων από την παρουσία των ψευδοδυναμικών, χρησιμοποιήθηκαν οι STO-6G θεμελιώδεις συναρτήσεις του Pople, οι οποίες περιορίζουν τις πιθανές κινήσεις των ηλεκτρονίων κι έτσι καθορίζονται ακριβώς τα τροχιακά στα οποία ανήκουν. Αυτό δίνει μια γενική εικόνα για το κάθε άτομο και καθορίζει ακριβώς το δυναμικό που αυτό δημιουργεί στο σύνολό του χωρίς να αντιμετωπίζει τον πυρήνα με τα εσωτερικά ηλεκτρόνια ως ένα (ψευδοδυναμικό). Για παράδειγμα, στον Πίνακα 6.6, παραθέτουμε συνοπτικά τα υπολογισμένα φορτία κατά Mulliken για μερικές σχετικές κρυσταλλικές δομές μετά από υπολογισμούς πρώτων αρχών LCAO, υπολογισμούς με το πρόγραμμα CRYSTAL92 (CR) καθώς και με το πρόγραμμα DMOL3(DM) με μεθόδους βασισμένες στην θεωρία DFT (LDA, GGA, BLYP3).

	SrBPO ₅	CaBPO ₅	Sr ₆ BP ₅ O ₂₀	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	PB ₆ Na ₃ O ₁₃	SrPBO ₅	Sr ₃ P ₂ O8	Sr ₃ P ₂ O8	SrO	P ₂ O ₅	Sr ₂ B ₂ O ₅
#ICSD	87894	77518	2014929	1510796	1510796	416726	97675	150869	150869	52276	82688	50739
Υπολ.	CR	CR	DM	CR	DM	DM	CR	DM	CR	CR	CR	CR
В	0.526	0.55	0.523	0.8	0.65	0.68	0.528	-	-	-	-	0.4
Ca	-	0.81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	0.88	-	-	-	-	-	-
0	-0.668	-0.60	-0.67	-0.53	-0.41	-0.63	-0.61	-1.05	-0.72	-0.71	-0.63	-0.57
Р	1.692	1.66	1.35	-	-	1.43	1.45	2.24	1.37	-	1.56	-
Sr	1.121	-	1	-	-	-	1.07	1.3	1.01	0.71	-	1.01

Πίνακας 6.6. Μερικά (partial) φορτία ατόμων κατά Mulliken.

Είναι προφανές στον παραπάνω πίνακα από την ποικιλία των τιμών των μερικών ατομικών φορτίων ότι, η μέθοδος υπολογισμού ενεργών φορτίων επηρεάζει τον υπολογισμό δυναμικών. Ακόμη, το υπολογισμένο ενδοατομικό δυναμικό για να είναι έγκυρο και να εφαρμόζεται σε πληθώρα δομών, με ποικίλες στοιχειομετρίες, θα πρέπει τα πραγματικά φορτία των ατόμων των συγκεκριμένων δομών να είναι παραπλήσια. Από την στιγμή που τα φορτία των ατόμων δεν είναι ίδια στις δομές του Πίνακα 6.6 είναι προφανές ότι ένα δυναμικό βασισμένο σε μερικά φορτία θα είναι δύσκολο να εφαρμοστεί σε μεγάλο αριθμό δομών αφού τα στοιχεία θα έχουν διαφορετικό φορτίο. Καθώς οι δομές που μελετήσαμε (C1->C8) διαφοροποιούνται κατά πολύ στην στοιχειομετρία, χρησιμοποιήθηκαν δυναμικά που βασίσθηκαν στα παρακάτω ατομικά φορτία, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.7. Η μέθοδος βασισμένη

στα τυπικά σθένη των ατόμων δεν είναι δυνατό να αποδώσει τις συχνότητες ταλαντώσεων των ατόμων, μπορεί όμως να προβλέψει την δομή των υάλων.

Ατομα	Φορτίο e(C)	Μάζα (g/mol)
Sr	2	87.62
В	3	10.8117
Р	5	30.9738
0	-2	15.9994

Πίνακας 6.7. Φορτία και μάζες ατόμων.

Παρόλα αυτά, έγιναν και υπολογισμοί δυναμικών και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με φορτία όπως στον Πίνακα 6.6. Τα αποτελέσματα ήταν συγκρίσιμα όσο αφορά τις προβλέψεις των δομών με τους υπολογισμούς που τελικά θα περιγραφθούν εδώ βασισμένων στον Πίνακα 6.7.

Αφού τα ηλεκτρικά φορτία καθορίστηκαν όπως και οι παράμετροι των δυναμικών, η έναρξη των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής έγινε σχεδιάζοντας κυβικές κυψελίδες οι οποίες περιείχαν καθορισμένο αριθμό ατόμων, άρα και καθορισμένη πυκνότητα, ανάλογα με την σύσταση της κάθε δομής. Σε κάθε κυψελίδα επιβλήθηκαν περιοδικά ορισμένες περιοριστικές συνθήκες, ώστε αυτό να μοιάζει με τριών διαστάσεων στερεό. Οι πυκνότητες των κυψελίδων αποδόθηκαν, μέσω της μεθόδου του Αρχιμήδη, από τις, αντίστοιχες στοιχειομετρίας, υάλους (Πίνακας 6.8).

Οι προσομοιώσεις ξεκίνησαν να τρέχουν υπολογιστικά, χρησιμοποιώντας το κανονικό σύστημα σταθερού όγκου NVT, ενώ οι εξισώσεις της κίνησης ολοκληρώνονταν με "time step" 0.3fs (το "time step" καθορίζει το χρονικό διάστημα μεταξύ δυο διαδοχικών εκτελέσεων αριθμητικής ολοκλήρωσης της εξίσωσης κίνησης), έως την 5^{ης} τάξη του αλγορίθμου Gear (5^η σειρά Taylor). Η πορεία των MD προσομοιώσεων για κάθε σύστημα περιελάμβανε: αρχική τήξη στους 3000K για 120ps, ψύξη στους 2000K μέσα σε διάστημα 36ps, έπειτα το σύστημα αφέθηκε ελεύθερο με έλεγχο θερμοκρασίας στους 298K για άλλα 189ps, και μετά αφέθηκε

ελεύθερο για 30ps εκ των οποίων τα τελευταία 15ps χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό διαφόρων δομικών ποσοτήτων (Εικόνα 6.7).

Πίνακας 6.8. Πυκνότητες και αριθμός ατόμων στις κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν για την									
<i>σειρά υάλων xSrO</i> ·(1- <i>x</i>)·[0.68B ₂ O ₃ ·0.32P ₂ O ₅], όπου 0.40≤ <i>x</i> ≤0.68.									
	x=0.40	x=0.45	x=0.48	x=0.50	x=0.53	x=0.56	x=0.62	x=0.68	
Πυκνότητα	3.38	3.321	3.463	3.446	3.257	3.184	3.569	3.661	
(g/cm ³)									
Άτομα Ρ	320	288	272	256	240	224	192	160	
Άτομα Ο	2080	1968	1904	1856	1792	1728	1600	1472	
Άτομα Β	640	592	560	544	512	480	416	352	
Άτομα Sr	320	360	384	400	424	448	496	544	
Σύνολο	3360	3208	3120	3056	2968	2880	2704	2528	
ατόμων									



Εικόνα 6.7. Στάδια των προσομοιώσεων της Μοριακής Δυναμικής.

6.3.2 Αποτελέσματα προσομοιώσεων-υπολογισμός φυσικών ιδιοτήτων

Τα πρώτα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις της μοριακής δυναμικής αφορούν τις θέσεις των ατόμων και είναι οι συναρτήσεις G(r) της ακτινικής κατανομής (RDF: Radial Distribution Functions) οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Στην Εικόνα 6.8 παρουσιάζονται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τρεις επιλεγμένες συστάσεις των βοριοφωσφορικών υάλων με χαμηλό (x=0.40), μεσαίο (x=0.53) και υψηλό περιεχόμενο (x=0.68) σε στρόντιο. Παράλληλα στον Πίνακα 6.9 παρουσιάζονται δεδομένα για τις μέσες ενδοατομικές αποστάσεις όλων των συστάσεων υάλων που μελετήθηκαν, όπως αυτές προέκυψαν από τα τελευταία 15ps των προσομοιώσεων σε κατάσταση ισορροπίας. Οι τιμές που καταγράφονται προέρχονται από τα μέγιστα των συναρτήσεων των ακτινικών κατανομών (RDF) της Εικόνας 6.8.



(α)



(β)



Εικόνα 6.8. Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής G(r) (RDF) των υάλων xSrO·(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅] για (α) x=0.40, (β) x=0.53 και (γ) x=0.68.

Πίνακας 6.9. Κύριες ενδοατομικές αποστάσεις (Å) των υάλων xSrO·(1-									
x) \cdot [0.68B ₂ O ₃ \cdot 0.32P ₂ O ₅], (0.40 \leq x \leq 0.68).									
Υαλος	Sr-P	Sr-B	P-P	B-P	B-B	Sr-O	0-0	P-O	B-O
x=0.40	3.15 ^s /3.58 ^p	3.01 ^s /3.75 ^p	2.99	2.88	2.75	2.48	2.40	1.45	1.37
x=0.45	3.19 ^s /3.70 ^p	3.00s/3.74 ^p	3.00	2.90	2.75	2.50	2.40	1.45	1.40
x=0.48	3.12 ^s /3.52 ^p	3.00 ^s /3.73 ^p	3.00	2.90	2.73	2.50	2.40	1.45	1.40
x=0.50	3.12 ^s /3.50 ^p	3.00 ^s /3.74 ^p	3.00	2.90	2.75	2.50	2.40	1.45	1.40
x=0.53	3.12 ^s /3.74 ^p	2.98 ^s /3.74 ^p	3.00	2.90	2.78	2.50	2.40	1.45	1.40
x=0.56	3.12 ^s /3.68 ^p	3.00 ^s /3.74 ^p	3.00	2.90	2.75	2.50	2.40	1.45	1.40
x=0.62	3.10 ^s /3.69 ^p	2.96 ^s /3.74 ^p	2.97	2.87	2.78	2.47	2.38	1.45	1.40
x=0.68	3.11 ^s /3.70 ^p	2.98 ^s /3.74 ^p	3.00	2.87	2.78	2.47	2.38	1.45	1.36
p= μέγιστ	η ένταση στην Ο	G(r) , s=ώμος στ	ηv G(r)	•	•		•	•	•

Στην Εικόνα 6.9 παρουσιάζονται επίσης οι κατανομές των αριθμών σύνταξης (CN) για τον φώσφορο, βόριο, στρόντιο, οξυγόνο συναρτήσει των ενδοατομικών αποστάσεών τους από άλλα άτομα εντός της δομής των υάλων για τις συστάσεις (x=0.40, 0.53 και x=0.68) ενώ στον Πίνακα 6.10 παρουσιάζονται οι κύριοι αριθμοί σύνταξης όλων των υάλων του συστήματος, όπως αυτοί προέκυψαν από τις αυτές τις κατανομές.

Αρχικά εξετάζονται τα δεδομένα για τον φώσφορο και το βόριο που μαζί με τα άτομα των οξυγόνων σχηματίζουν το ομοιοπολικό δικτύωμα των υάλων. Όπως διαπιστώνεται από την Εικόνα 6.9, ο αριθμός σύνταξης (CN) του κατιόντος P^{5+} είναι ακριβώς τέσσερα (CN=4), που είναι μεν αναμενόμενο αλλά είναι παράλληλα ενδεικτικό της ορθότητας των υπολογισμών. Παράλληλα, ο δεσμός P-O εμφανίζει τον ίδιο μέσο όρο μήκους για όλες τις συστάσεις (Πίνακας 6.9) με τιμή 1.45Å. Σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες μοριακής δυναμικής σε φωσφορικές υάλους, η απόσταση αυτή υπολογίζεται από 1.47 έως 1.54Å¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Αντίστοιχα, το κατιόν B³⁺, παρουσιάζει σύμφωνα με την Εικόνα 6.9 αριθμό σύνταξης που κυμαίνεται από 3.32 (x=0.62) έως 3.48 (x=0.48), γεγονός που αποδεικνύει την συνύπαρξη τριγωνικών (CN=3) και τετραεδρικών (CN=4) βορικών μονάδων σε όλες τις συστάσεις υάλων που μελετήθηκαν. Ο δεσμός B-O έχει το ίδιο μέσο όρο μήκους για όλες τις συστάσεις (Πίνακας 6.9) με τιμή 1.40Å.









Εικόνα 6.9. Κατανομές αριθμών σύνταζης (CN: Coordination Number) των υάλων xSrO·(1x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅] για (α) x=0.40, (β) x=0.53 και (γ) x=0.68, συναρτήσει των ενδοατομικών αποστάσεων.

Πίνακας 6.10. Κύμ	οιοι αριθμοί σύνταξης	των βοριοφωσφορικ	τών υάλων xSrO·(1-						
$x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5], (0.40 \le x \le 0.68).$									
Υαλος	P-O*	B-O**	Sr-O***						
x=0.40	4	3.36	6.85						
x=0.45	4	3.44	7.63						
x=0.48	4	3.48	7.44						
x=0.50	4	3.45	7.43						
x=0.53	4	3.45	7.30						
x=0.56	4	3.35	7.06						
x=0.62	4	3.32	6.89						
x=0.68	4	3.34	7.04						

* Ο αριθμός σύνταξης για το P-Ο υπολογίστηκε για την απόσταση 1.55Å.

** Ο αριθμός σύνταζης για το Β-Ο υπολογίστηκε για την απόσταση 1.77Å.

*** Ο αριθμός σύνταξης για το Sr-Ο υπολογίστηκε για την απόσταση 2.88Å

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

Από την άλλη μεριά, ο αριθμός σύνταξης Ρ-Ρ μπορεί με ασφάλεια να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος καθώς θεωρητικά μεταβάλλεται ανάμεσα σε ορισμένες τιμές σε συνάρτηση με το % περιεχόμενο σε οξείδιο τροποποιητή. Επομένως θεωρητικά, σε μια μεταφωσφορική ύαλο που αποτελείται αποκλειστικά από αλυσίδες τετραέδρων $PØ_2O_2^{-1}$ (Q^2), θα πρέπει ο αριθμός σύνταξης P-P να είναι ίσος με 2 ($CN_{P-P}=2$) καθώς κάθε τετράεδρο O^2 θα έγει δύο (2) γειτονικά όμοια τετράεδρα. Μόνο στα άκρα των αλυσίδων το τελευταίο τετράεδρο θα είναι τύπου POO_3^{2-} με τρία αγεφύρωτα οξυγόνα και ο αριθμό σύνταξης του ατόμου P σε αυτό το τετράεδρο θα διαφέρει (CN_{P-P}=1). Με βάση το γεγονός ότι οι μεταφωσφορικές αλυσίδες μεγάλου μήκους αποτελούνται από πολλά τετράεδρα $PØ_2O_2^{-1}(Q^2)$, η επίδραση των τερματικών φωσφορικών τετραέδρων $PØO_3^{-2}$ στον μ.ο. του CN θα είναι σχετικά μικρή. Με παρόμοιο συλλογισμό για τις πυροφωσφορικές μονάδες, ο αντίστοιχος αριθμός σύνταξης θα είναι ίσος με 1, $(CN_{P-P}=1)$ και για τις ορθοφωσφορικές μονάδες ίσος με 0 (CN_{P-P}=0). Ενδιάμεσες τιμές αναμένονται όταν στην ίδια δομή συνυπάρχουν δύο ή περισσότερες από αυτές τις μονάδες ή ακόμα μικρότερου μήκους φωσφορικές αλυσίδες ń βοριοφωσφορικές μονάδες. Αναλυτικότερα, και σύμφωνα με την Εικόνα 6.9, διαπιστώνεται ότι ο αριθμός σύνταξης P-P για τις βοριοφωσφορικές υάλους του στροντίου είναι: για x=0.40 (CN_P-P=0.43), για x=0.53 (CNP-P=0.63) και για x=0.68 (CNP-P=0.62). Ο αριθμός σύνταξης P-P κάτω της μονάδας για όλες τις συστάσεις είναι ενδεικτικός μιας φωσφορικής δομής με μηδενικό ή πολύ μικρό αριθμό μετα-φωσφορικών αλυσίδων. Η ύπαρξη μικρών φωσφορικών μονάδων όπως πυρο και ορθο-φωσφορικών μονάδων O^1 και O^0 είναι σε θέση να δικαιολογήσει τους αριθμούς σύνταξης CN_{P-P} που υπολογίστηκαν. Στην περίπτωση των βοριοφωσφορικών αλυσίδων, δακτυλίων ή μονάδων, προβλέπονται αριθμοί σύνταξης <1 καθώς ο κάθε δεσμός του βορίου με τον φώσφορο μειώνει τον CN_{P-P} κατά μία μονάδα (π.γ. μετα-αλυσίδες εναλλάξ με βόρια, φώσφοροι CN_{P-P}=1, πυρο-βοριοφωσφορικά CN_{P-P}=0, κλπ). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα φάσματα Raman, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το φωσφορικό δικτύωμα στις υάλους στροντίου παρουσιάζει σημαντικό βαθμό τροποποίησης μέσω της δημιουργίας βοριοφωσφορικών μονάδων ή/και της δημιουργίας αριθμού μικρών φωσφορικών μονάδων αυξημένου αριθμού NBOs.

Παράλληλα σύμφωνα με την Εικόνα 6.9, διαπιστώνεται ότι ο αριθμός σύνταξης B-B για τις βοριοφωσφορικές υάλους του στροντίου είναι: για x=0.40 (CN_{B-B} =1.58), για x=0.53 (CN_{B-B} =2.23) και για x=0.68 (CN_{B-B} =2.70). Ο αριθμός

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

σύνταξης CN_{B-B} για τις βορικές μονάδες μπορεί να κυμαίνεται από CN_{B-B} =4 για ένα βορικό τετράεδρο στις βορικές υάλους, CN_{B-B} =3 για ένα τριγωνικό βόριο σε δακτυλίους και CN_{B-B} =3, 2, 1 ή 0 για μονάδες με τριγωνικά βόρια και αντιστρόφως ανάλογο αριθμό NBOs. Η ύπαρξη δεσμών B-O-P, υποβιβάζει τον αριθμό σύνταξης CN_{B-B} κατά μία μονάδα για κάθε τέτοιο δεσμό όπως και στην περίπτωση των φωσφορικών μονάδων. Παρατηρείται ότι, ο CN_{B-B} είναι μικρός (CN_{B-B} =1.58) για χαμηλό περιεχόμενο σε SrO (x=0.40), γεγονός που συνεπάγεται είτε σημαντικό αριθμό βορικών μονάδων με NBOs είτε μεικτών βοριοφωσφορικών δομών. Η αύξηση του CN_{B-B} που παρατηρείται με αύξηση του περιεχομένου σε SrO μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην μείωση του αριθμού των δεσμών B-O-P και σε μια σχετική αύξηση του αριθμού των τετραεδρικών βορίων $BØ_4^-$ καθώς ο μηχανισμός τροποποίησης προς μικρές βορικές μονάδες με NBOs μειώνουν τις τιμές του CN_{B-B} .

Ο αριθμός σύνταξης του στροντίου CN_{Sr-O} σχετίζεται με τον βαθμό τροποποίησης του βοριοφωσφορικού πλέγματος. Είναι γνωστό ότι σύμφωνα με τους κανόνες του Zachariasen ένα οξείδιο που είναι υαλοσχηματιστής (glass-former) έχει γύρω του έναν μικρό αριθμό οξυγόνων (συνήθως 3 ή 4). Επομένως όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των οξυγόνων γύρω από το Sr^{2+} τόσο πιο κοντά είναι σε συμπεριφορά υαλοσχηματιστή ή αντίθετα τόσο λιγότερο αποτελεσματικός τροποποιητής είναι. Με βάση αυτό και τον αριθμό σύνταξης Sr-O που υπολογίζεται από 6.85 έως 7.63, το Sr^{2+} αποδεικνύεται ένας αποτελεσματικός τροποποιητής της δομής του βοριοφωσφορικού πλέγματος σε σύγκριση με το Ca^{2+} (CN= από 5.40 έως 5.84) και το Mg^{2+} (CN= από 4.55 έως 5.14) σε ανάλογες συστάσεις φωσφορικών υάλων¹³¹.

Στην Εικόνα 6.10α δείχνεται η πιθανότητα εύρεσης των κατιόντων Sr^{2+} σε διαφόρους αριθμούς σύνταξης για τρεις αντιπροσωπευτικές βοριοφωσφορικές υάλους με χαμηλό (x=0.40), μεσαίο (x=0.50) και υψηλό (x=0.68) περιεχόμενο σε SrO, ενώ στην Εικόνα 6.10β, οι αποστάσεις Sr-O αντιστοιχούν σε κάθε αριθμό σύνταξης. Όπως παρατηρείται (Εικόνα 6.10α), όταν δεν χρησιμοποιείται ως σταθερή απόσταση Sr-O τα 2.88Å (π.χ. Πίνακας 6.9), εμφανίζεται να μειώνεται ο μέσος αριθμός σύνταξης CN_{Sr-O} με αύξηση του περιεχομένου σε SrO. Παράλληλα στην Εικόνα 6.10β, παρατηρείται ότι οι αποστάσεις Sr-O και στις τρεις υάλους αυξάνουν με αύξηση του αριθμού σύνταξης του στροντίου από 2.52Å (CN_{Sr-O}≈4-5) σε τιμές έως και 2.64Å (CN_{Sr-O}≈9-10).



Εικόνα 6.10. (a) Στατιστική κατανομή της πιθανότητας - αριθμού σύνταξης των κατιόντων στροντίου στις βοριοφωσφορικές xSrO·(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅] για (a) x=0.40, (b) x=0.50 και (c) x=0.68. (β) Εξάρτηση των αποστάσεων Sr-O από τον αριθμό σύνταξης των κατιόντων Sr^{2+} .

Καθώς οι μικρότερες αποστάσεις κατιοντικού και ανιοντικού φορτίου συνεπάγονται και ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις Sr-O, οι μικρότερες αποστάσεις πρέπει να συνδέονται με την ύπαρξη οξυγόνων υψηλού φορτίου (αγεφύρωτα) και οι μεγαλύτερες με την ύπαρξη οξυγόνων χαμηλότερου φορτίου (π.χ. γεφυρωμένα). Η αύξηση αυτή του φορτίου των οξυγόνων είναι ουσιαστικά αποτέλεσμα της δημιουργίας όλο και περισσότερων απομονωμένων φωσφορικών μονάδων όπως PO_4^{3-} με τέσσερα (4) και $P_2O_5^{4-}$ τρία (3) αντίστοιχα αγεφύρωτα οξυγόνα, NBOs/φώσφορο. Συγκρίνοντας τις αποστάσεις Sr-O (Εικόνας 6.10β) για τις τρεις υάλους και συνυπολογίζοντας το ιστόγραμμα της Εικόνας 6.10α, που δείχνει αντίστοιχα την κατανομή του CN_{Sr-O} , επιβεβαιώνεται η παραπάνω υπόθεση δηλ. της αύξησης του φορτίου των οξυγόνων για υψηλά περιεγόμενα σε SrO.

Οι μέσοι αριθμοί σύνταξης Sr-B είναι μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους Sr-P, $(CN_{Sr-B} \sim 5, CN_{Sr-P} \sim 4)$ dnl. φαίνεται να δείγνουν την προτίμηση των κατιόντων ${\rm Sr}^{2+}$ να συγκεντρώνονται περισσότερο κοντά στα άτομα βορίου σε σχέση με τα άτομα φωσφόρου. Η συμπεριφορά αυτή πρέπει να συνδέεται με το γεγονός ότι οι βορικές μονάδες στις υάλους στην πλειοψηφία τους έχουν χαμηλότερα αρνητικά φορτία/βόριο σε σχέση με τις φωσφορικές και επομένως περισσότερες τέτοιες μονάδες απαιτούνται για ηλεκτρική ουδετερότητα με τον ίδιο αριθμό κατιόντων Sr²⁺. Οι ενδοατομικές αποστάσεις Sr-B όπως Sr-P εμφανίζουν δύο ομάδες τιμών με βάση τις G(r), μία σε κοντινή απόσταση \sim 3.0Å και \sim 3.10Å και μια για μακρινή απόσταση ~3.75Å και ~3.65Å αντίστοιγα. Καθώς οι αποστάσεις Β-Ο και Ρ-Ο καταγράφονται σε 1.40Å και 1.45Å, η αντίστοιγη διαφορά Sr-O υπολογίζεται σε 1.60Å και 1.55Å με βάση τις κοντινότερες ενδοατομικές αποστάσεις του Sr-B (~3.0Å) και Sr-P (~3.10Å). Αντίστοιχα, η διαφορά Sr-O υπολογίζεται σε 2.35Å και 2.56Å με βάση τις μακρύτερες ενδοατομικές αποστάσεις του Sr-B (\sim 3.75Å) και Sr-P (\sim 3.65Å). Αυτός ο διαχωρισμός στην σφαίρα σύνταξης των μεταλλικών κατιόντων έχει παρατηρηθεί σε αρκετές υάλους (φωσφορικές, βορικές και πυριτικές) και κρυσταλλικές ενώσεις σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹⁶⁰. Σε κρυσταλλικές βορικές ενώσεις όπου έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο, η ύπαρξη δύο διακριτών αποστάσεων Na-O δεν αποδόθηκε και συσχετίστηκε με τα αγεφύρωτα και γεφυρωμένα οξυγόνα του πλέγματος¹⁶⁰⁻¹⁶³. Αντίθετα, σε βορικές υάλους λιθίου, μελέτες μοριακής δυναμικής έδειξαν ότι οι δύο αποστάσεις Li-O, σχετίζονται με κατιόντα Li⁺ κοντά σε αγεφύρωτα οξυγόνα (κοντινές αποστάσεις 1.92Å) και κοντά σε γεφυρωμένα αντίστοιγα οξυγόνα (μακρινές αποστάσεις 2.12 Å) αντίστοιχ a^{164} .

Στις Εικόνες 6.11 και 6.12 που ακολουθούν φαίνεται η εξάρτηση του αριθμού των φωσφορικών, βορικών και βοριοφωσφορικών μονάδων από το περιεχόμενο (x) στροντίου για τις υάλους xSrO·(1-x)·[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], $0.40 \le x \le 0.68$.



Εικόνα 6.11. Εξάρτηση του αριθμού του αριθμού των φωσφορικών και βοριοφωσφορικών μονάδων από το περιεχόμενο (x) σε στρόντιο για τις υάλους $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3(0.32P_2O_5]]$, $0.40 \le x \le 0.68$.

Από τα σημαντικότερα συμπεράσματα που μπορούν να διεξαχθούν από την Εικόνα 6.11, είναι ο απότομος ρυθμός με τον οποίο συμβαίνουν οι δομικές αλλαγές με την συνεχή προσθήκη του SrO. Όπως παρατηρείται, η προσθήκη του SrO προκαλεί ένα πολύ γρήγορο αποπολυμερισμό των αρχικών αλυσίδων (x=0.40) μειώνοντας συστηματικά τον αριθμό των γεφυρών B-O-P και P-O-P. Παράλληλα σταθερός φαίνεται να παραμένει ο αριθμός των πυρο-φωσφορικών μονάδων (Q^1) για περιεχόμενα σε SrO έως και για x=0.56 και εν συνεχεία να μειώνεται. Αντίθετα ο αριθμός των ορθοφωσφορικών μονάδων (Q^0) αυξάνει συνεχώς και γίνεται η κύρια φωσφορική δομική μονάδα για x=0.68.



Εικόνα 6.12. Εξάρτηση του αριθμού του αριθμού των βοριοφωσφορικών μονάδων όπως και των βορικών μονάδων-κλάσματος N_4 από το περιεχόμενο στροντίου για τις υάλους xSrO·(1-x)·[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], 0.40 \leq x \leq 0.68.

Η παράλληλη μείωση, των γεφυρών B-O-P και P-O-P γεφυρών, με την μεγάλη αύξηση του αριθμού των ορθοφωσφορικών μονάδων επαληθεύει με μεγάλη ακρίβεια τα αποτελέσματα της ανάλυσης δομής των φασματοσκοπιών Raman και υπερύθρου. Σε αντιστοιχία των παραπάνω αποτελεσμάτων, δείχνονται στην Εικόνα 6.12 η εξάρτηση του αριθμού των βορικών μονάδων από το περιεχόμενο σε SrO για τις ίδιες συστάσεις υάλων. Δείχνεται παράλληλα η εξάρτηση του υπολογισμένου κλάσματος των τετραεδρικών βορίων (N₄=BØ₄/BO₃+BØ₄), των ορθοβορικών (BO₃³⁻) και πυροβορικών B₂O₅⁴⁻ μονάδων, όπως και ο συνολικός αριθμός των αγεφύρωτων οξυγόνων B-O⁻ στις υάλους.

Η μείωση των γεφυρών B-O-P συζητήθηκε ήδη στην Εικόνα 6.11. Η συμπεριφορά του N₄ έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς παρατηρούνται υψηλές τιμές ενώ δεν ανιχνεύονται στα φάσματα Raman αντίστοιχες δονήσεις τετραέδρων BØ₄⁻ και στα φάσματα IR δεν μπορούν να αποδοθούν με ασφάλεια λόγω της αλληλοεπικάλυψης των απορροφήσεών τους με αυτές των φωσφορικών τετραέδρων.

Η πιθανή εξήγηση έχει να κάνει με την φύση των δονήσεων, καθώς οι δονήσεις στα φάσματα Raman των τετραέδρων BØ4⁻ δεν είναι εμφανείς εφόσον τα

τετράεδρα δεν αποτελούν μέρος βοροξολικών δακτυλίων. Από την άλλη μεριά, το N₄ εμφανίζει μια απότομη μείωση για τιμές του x~0.56 που συνοδεύεται από μια αντίστοιχη αύξηση του αριθμού των δεσμών B-O⁻. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς σε συνδυασμό με την συνεχή μείωση των γεφυρών B-O-P, η απότομη μείωση του N₄ συνεπάγεται αντίστοιχη μείωση της συνεκτικότητας του βοριοφωσφορικού δικτυώματος με αντίστοιχη μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες των υάλων όπως T_g, πυκνότητα και χημική ανθεκτικότητα. Παράλληλα, όπως και στην περίπτωση των φωσφορικών μονάδων, η αύξηση του SrO προκαλεί την αύξηση σε μεγάλα περιεχόμενα απομονωμένων βορικών μονάδων υψηλού ανιοντικού φορτίου δηλ.BO₃³⁻ και οδηγεί σε μια δομή υάλων που απουσιάζουν οι μεικτές μονάδες βορίου-φωσφόρου και χαρακτηρίζεται από καθαρές βορικές και φωσφορικές δομές.

Στην Εικόνα 6.13 δείχνονται δομικά στιγμιότυπα για τρεις αντιπροσωπευτικές βοριοφωσφορικές υάλους με χαμηλό (x=0.40), μεσαίο (x=0.50) και υψηλό (x=0.68) περιεχόμενο σε SrO. Όπως παρατηρείται το υαλώδες δικτύωμα της υάλου με χαμηλό περιεχόμενο σε SrO (Εικ.6.13α) αποτελείται κυρίως από αλληλοσυνδεδεμένα φωσφορικά τετράεδρα με βόρια που σχηματίζουν αλυσίδες και δακτυλίους. Παρόμοια φαίνεται και η δομή της υάλου για x=0.50 (Εικ.6.13β) με το βορικό δικτύωμα να παρουσιάζεται πάντως διαφορετικό (μικρότερα μέλη αλυσίδων και πιο ομοιογενές) ενώ για υψηλό περιεχόμενο σε SrO (Εικ.6.13γ) τα φωσφορικά τετράεδρα εμφανίζονται απομονωμένα από την υπόλοιπη δομή που σχηματίζουν κυρίως ολιγομελείς βορικές μονάδες.

Στην Εικόνα 6.14 στα δομικά στιγμιότυπα για τις ίδιες υάλους (x=0.40, 0.50 και 0.68) δείχνονται μόνο τα βόρια με γκρίζο ή ροζ χρώμα για τα τετραεδρικά και με κίτρινο χρώμα για τα τριγωνικά. Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 6.14α, τα τριγωνικά BO₃, BØ₂O⁻ και τετραεδρικά BØ₄⁻ σχηματίζουν αλυσίδες και ενώνονται μεταξύ τους με μια σχεδόν ομοιογενή διασπορά. Η δομή της υάλου για x=0.50, (Εικ. 6.14β) εμφανίζεται διαφορετική με τις τετραεδρικές μονάδες BØ₄⁻ να έχουν μειωμένο αριθμό και τις τριγωνικές να σχηματίζουν περιοχές όπου εμφανίζονται με μεγάλο πληθυσμό, ενώ για υψηλό περιεχόμενο σε SrO (Εικ. 6.14γ) οι βορικές μονάδες εμφανίζονται σχετικά απομονωμένες και κυρίως ολιγομελείς. Τα κενά που φαίνονται στα στιγμιότυπα αντιστοιχούν σε φωσφορικά τετράεδρα και στα κατιόντα στροντίου που δεν δείχνονται στην Εικόνα 6.13.



Εικόνα 6.13. Δομικά στιγμιότυπα των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου xSrO·(1x)·[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅]: α) x=0.40, β) x=0.50, γ) x=0.68. Τα φωσφορικά τετράεδρα απεικονίζονται με μώβ, τα βόρια με κίτρινο και τα οξυγόνα με κόκκινο χρώμα. Οι πράσινες σφαίρες είναι τα κατιόντα του στροντίου.



Εικόνα 6.14. Δομικά στιγμιότυπα των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου xSrO·(1-x)·[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅] : α) x=0.40, β) x=0.50, γ) x=0.68. Με γκρίζο ή ροζ χρώμα δείχνονται τα βορικά τετράεδρα και με κίτρινο τα τριγωνικά βόρια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7°

ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΒΟΡΙΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ

7.1 Εισαγωγή

Είναι γνωστό ότι γενικά οι φωσφορικοί ύαλοι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην υγρασία και ως εκ τούτου χαμηλής χημικής ανθεκτικότητας. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες^{165,166} έχει αποδειχτεί ότι, η προσθήκη βορίου σε μία φωσφορική ύαλο βελτιώνει την χημική όπως επίσης και την θερμική και μηχανική της σταθερότητα. Οι ιδιότητες των μικτών βοριοφωσφορικών υάλων διακρίνονται από εκείνες των υάλων με αποκλειστικά ένα φωσφορικό ή βορικό δικτύωμα. Οι βασικές μονάδες των απλών φωσφορικών υάλων π.χ. ύαλος P_2O_5 είναι τα τετράεδρα PO_4 που συνδέονται μέσω ομοιοπολικών δεσμών με γεφυρωμένα οξυγόνα (Ø) ενώ οι βασικές μονάδες μιας βορικής υάλου π.χ ύαλος B2O3 είναι εξαμελείς δακτύλιοι που απαρτίζονται από τριγωνικά βόρια BØ3. Η προσθήκη ενός οξειδίου τροποποιητή σε ένα φωσφορικό και σε ένα βορικό υαλώδες δικτύωμα έχει διαφορετικά αποτελέσματα. Στο φωσφορικό δικτύωμα, έχει επίδραση αποπολυμερισμού - τα επιπλέον άτομα οξυγόνου που εισάγονται από τα οξείδια του τροποποιητή, σχηματίζουν περιοχές με αρνητικά μη γεφυρωμένα οξυγόνα, των οποίων το φορτίο αντισταθμίζεται από το θετικό φορτίο των κατιόντων του τροποποιητή. Στο βορικό δικτύωμα, η προσθήκη ενός οξειδίου τροποποιητή αρχικά έχει την αντίθετη επίδραση δηλ. αυξάνει τον βαθμό πολυμερισμού: δεδομένου του όξινου κατά Lewis χαρακτήρα του B_2O_3 , ο αριθμός σύνταξης των βορίων αλλάζει από τρία σε τέσσερα με αποτέλεσμα την αλλαγή της γεωμετρίας των βορικών μονάδων από BØ3 σε BØ4 ^{124,167}. Μια βασική παρατήρηση είναι ότι ένα απλό φωσφορικό ή βορικό δικτύωμα μπορεί να ταξινομηθεί ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο τα τετράεδρα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, οι βοριοφωσφορικές ύαλοι παρουσιάζουν δομικά δικτυώματα που συγκεντρώνουν το ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας της παρουσίας τόσο βορικών και φωσφορικών όσο και βοριοφωσφορικών μονάδων στο εσωτερικό τους. Έχουν πραγματοποιηθεί από παλιά αρκετές μελέτες που αφορούν τις ιδιότητες των βοριοφωσφορικών υάλων.¹⁶⁸⁻¹⁷² Ο Κ. Takahashi¹⁷³ περιγράφει ότι γενικά οι βοριοφωσφορικές ύαλοι έχουν καλή χημική ανθεκτικότητα και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες μετασχηματισμού εξαιτίας της παρουσίας ομάδων BPO₄. Οι Tsuchiya and Moriya¹⁶⁸ έχουν επίσης εξετάσει διάφορες ιδιότητες των βοριοφωσφορικών υάλων (πυκνότητα, σκληρότητα, θερμική διαστολή και φάσματα

Raman) και έχουν συνδέσει την συμπεριφορά τους με την παρουσία ομάδων BPO₄ και BØ₄ μέσα στις υάλους. Στο σύστημα των υάλων Na₂O-B₂O₃-P₂O₅, ο Beekenkamp και άλλοι¹⁷⁴ έδειξαν την ύπαρξη ομάδων BPO4 στην ύαλο με την βοήθεια πειραμάτων NMR. Με άλλα λόγια, μέσα σε ένα τριαδικό βοριοφωσφορικό σύστημα, η αναλογία $BØ_3/BØ_4$ φαίνεται να έχει μια κρίσιμη επίδραση στη δομή. Προφανώς, η αυξανόμενη πολυπλοκότητα των δομικών προβλημάτων των βοριοφωσφορικών υάλων προκύπτει από το γεγονός ότι, εκτός από τις βορικές και φωσφορικές μονάδες. είναι ιδιαίτερα πιθανή και η εμφάνιση της μεικτής μονάδας BPO4 και αντιστοιχεί σε μια αναλογία κατά mol $B_2O_3/P_2O_5\approx 1^{175}$. Όσον αφορά την παρασκευή αλλά και τις αντίστοιχες φυσικές και χημικές ιδιότητες, πολλά βοριοφωσφορικά συστήματα (π.χ. $R_2O-B_2O_3-P_2O_5$ με $R=Li^+$, Na^+ , K^+ , Ag^+) έχουν μελετηθεί εκτενώς^{61,70,168,173,176-179}. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται σε αυτές τις εργασίες, δείχνουν ότι η προσθήκη B₂O₃ σε υπερφωσφορικές υάλους, ενεργοποιεί τον σχηματισμό των ομάδων BPO₄ ενώ η εισαγωγή ενός οξυγόνου από το οξείδιο τροποποιητή προκαλεί χημική αλληλεπίδραση μεταξύ του οξυγόνου και του φωσφόρου μέσα στη δομή της υάλου. Αλλες μελέτες^{69,111,180-185} έχουν ασχοληθεί με την μελέτη σγηματισμού συστημάτων βοριοφωσφορικών υάλων που περιέχουν ως οξείδιο τροποποιητή MgO, CaO, SrO, BaO ή ZnO όσον αφορά την δομή των υάλων και τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.

Τέλος, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, οι δυαδικές φωσφορικές ύαλοι κασσιτέρου (SnO-P₂O₅) έχουν τραβήξει την προσοχή πολλών ερευνητών εξαιτίας αρχικά του μεγάλου εύρους σύνθεσης των υάλων αυτών (από μεταφωσφορική στοιχειομετρία σε ορθοφωσφορική) ^{40,118,121,186,187} όσο και των αντίστοιχων χαμηλών θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης (<280°C)^{39,80,119,121,188}. Έχει επίσης μελετηθεί η συσχέτιση δομής υάλων και ιδιοτήτων όπως: πυκνότητα (ρ)⁸⁰, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης^{80,189} ή χημική ανθεκτικότητα^{80,189}. Ωστόσο, πολύ λίγα έως σήμερα είναι γνωστά σχετικά με τις ιδιότητες και την δομή του τριαδικού βοριοφωσφορικού συστήματος SnO-B₂O₃-P₂O₅^{80,189}. Έχει αποδειχτεί ότι η αύξηση του λόγου B₂O₃/P₂O₅ μειώνει τον ρυθμό διάλυσης της υάλου σε νερό θερμοκρασίας 40°C, δεδομένου ότι η απώλεια βάρους ανά μονάδα επιφάνειας μειώνεται με αύξηση του B₂O₃ για το εύρος συστάσεων 0<x<10^{80,189}. Συσχετισμός της πυκνότητας (ρ)⁸⁰ και της T_g^{80,189} με την σύσταση των υάλων έχει επίσης αναφερθεί για συστάσεις με χ: 0<x<13 και 0<x<10^{80,189} και παρουσιάζουν μια απότομη εξέλιξη για x≤5 και κορεσμό τιμών για υψηλότερα περιεχόμενα B₂O₃. Σύμφωνα με τις παραπάνω έρευνες, έχει

διαπιστωθεί μια καθαρή συσχέτιση της χημικής σύστασης των υάλων με τις ιδιότητες και την δομή τους. Παρόλα αυτά, η πυκνότητα και οι θερμικές ιδιότητες των βοριοφωσφορικών υάλων κασσιτέρου δεν έχουν γίνει πλήρως κατανοητές καθώς σε μεγάλο βαθμό εξαρτώνται από τον λόγο κατιόντος Sn^{2+}/Sn^{4+} που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στις συνθήκες παρασκευής. Παράλληλα, καμία μελέτη δεν έχει αναφερθεί αναλυτικά για το σύστημα υάλων SrO-B₂O₃-P₂O₅ με υψηλό περιεχόμενο σε οξείδιο τροποποιητή, που μελετάται στην παρούσα διατριβή. Στην εργασία αυτή, ιδιότητες όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , η πυκνότητα (ρ), ο μοριακός όγκος (V_m) και η χημική ανθεκτικότητα προσδιορίστηκαν για δύο σειρές υάλων RO-B₂O₃-P₂O₅ (R=Sr, Sn). Οι τιμές των παραπάνω ιδιοτήτων των υάλων μελετήθηκαν σε σχέση με τα δεδομένα της δομικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε

7.2 Μελέτη ιδιοτήτων του τριαδικού συστήματος $SrO - B_2O_3 - P_2O_5$

7.2.1 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υάλων xSrO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.68).

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) είναι μία πολύ σημαντική φυσική ιδιότητα όσον αφορά τις υάλους. Χαμηλές τιμές Τg συνεπάγονται χαμηλές θερμοκρασίες παρασκευής και κατεργασίας των υάλων και ουσιαστικά χαμηλό κόστος παραγωγής και ευκολία μορφοποίησης. Παράλληλα όμως η Tg συνδέεται με την ατομική δομή των υάλων και γενικά εξαρτάται αριθμητικά από τον βαθμό τροποποίησης του υαλώδους δικτυώματος των υάλων. Ιδιαίτερα στις βορικές υάλους, ο σχηματισμός τετραεδρικών βορίων αυξάνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενώ η τροποποίηση του υαλώδους βορικού δικτυώματος με αγεφύρωτα οξυγόνα οδηγεί σε αντίστοιχη μείωση. 190 Μεταβολές στην $T_{\rm g}$ είναι λοιπόν αναμενόμενο να οφείλονται σε ορισμένης κατεύθυνσης δομικές μεταβολές και συνεπώς η μελέτη της συμπεριφοράς της T_g με τη σύσταση των βοριοφωσφορικών υάλων μπορεί να οδηγήσει στην κατανόηση των ιδιοτήτων τους. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται επίσης από την πυκνότητα των ομοιοπολικών δεσμών και από την ισχύ των δεσμών μετάλλου-οξυγόνου¹⁹⁰. Επομένως η Tg θα έχει αυξητική τάση με την αύξηση του περιεχομένου υαλοσχηματιστή στην σύσταση της υάλου.

Έχει αποδειχτεί ότι, μικρές προσθήκες ενός αλκαλίου, μειώνουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των πυριτικών υάλων εξαιτίας του αποπολυμερισμού του υαλώδους πυριτικού δικτυώματος. Πρέπει να τονιστεί όμως, ότι σε αντίθεση με τα πυριτικά συστήματα, η T_g των φωσφορικών υάλων δεν μειώνεται με την προσθήκη αλκαλικών οξειδίων στο P₂O₅ αλλά προσεγγίζει ένα ελάχιστο για περιεχόμενο αλκαλίου ~20mol% και στη συνέχεια η T_g αυξάνει μέχρι να φτάσει την μεταφωσφορική σύσταση⁴². Παρόλο που δεν είναι γνωστός ο ακριβής λόγος για τον οποίο η T_g παρουσιάζει ελάχιστο, είναι αρκετά πιθανό να λαμβάνει χώρα μια δομική αναδιοργάνωση μεσαίας κλίμακας στο υαλώδες δικτύωμα με την προσθήκη αλκαλικών οξειδίων¹⁹¹. Οι Hudgens και Martin⁴² πρότειναν επίσης ότι η επιμήκυνση των φωσφορικών αλυσίδων προκαλεί την ενίσχυση του υαλώδους δικτυώματος ή την αύξηση του T_g. Είναι σημαντικό επίσης να λάβουμε υπόψη ότι η T_g των αλκαλικών μεταφωσφορικών υάλων εξαρτάται και από το είδος του αλκαλίου,

όπως στην περίπτωση της μείωσης της T_g με την αντικατάσταση του Li (322°C) από Cs (235°C)⁴². O Exarhos και άλλοι⁹² έδειξαν ότι υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ της T_g και της σταθεράς δύναμης (force constant) που προκύπτει από τις συχνότητες δόνησης των κατιόντων στο άπω-υπερύθρο σε μεταφωσφορικές υάλους αλκαλίων. Παρόλα αυτά, μία τέτοια συστηματική μείωση της T_g, έρχεται σε αντίθεση με την τάση που έχει παρατηρηθεί για τις πυριτικές υάλους. Στις αλκαλικές πυριτικές υάλους η T_g γενικά αυξάνεται καθώς αυξάνει το μέγεθος του αλκαλικού κατιόντος¹⁹². Τα αποτελέσματα αυτά μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα κατιόντα αλκαλίων στις φωσφορικές υάλους δεν μπορούν απλά να θεωρηθούν ως τροποποιητές δικτύου αλλά παράλληλα συνεισφέρουν στην διαδικασία αναδιοργάνωσης του φωσφορικού δικτυώματος. Οι Hudgens και Martin⁴² έχουν αναφέρει ότι τα κατιόντα αλκαλίων πρότειναν επίσης ότι αυτή η ικανότητα μειώνεται πηγαίνοντας από το Li στο Na και έπειτα στο K καθώς η πυκνότητα φορτίου των κατιόντων αναμένεται να μειώνεται με την ίδια σειρά οδηγώντας σε μείωση της T_g¹⁹⁰.

Σύσταση (mol%)					
SrO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)
40	40	20	622	764	-
45	37	18	629	772	-
48	35	17	639	718	779
50	34	16	646	703	806
53	32	15	626	768	-
56	30	14	631	750	-
62	26	12	633	704	-
68	22	10	642	685	-

Πίνακας 7.1. Θερμοκρασίες $T_{g(}^{o}C)$ και $T_{c(}^{o}C)$ των υάλων του συστήματος $xSrO(1-x)[0.68B_{2}O_{3}\cdot 0.32P_{2}O_{5}]$, $(0.40 \le x \le 0.68)$.

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης T_g και κρυστάλλωσης T_c όπως υπολογίστηκαν αναλυτικά στην παράγραφο 5.3.1 για τις υάλους του συστήματος $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, (0.40 $\leq x \leq 0.68$) (κάποιες συστάσεις παρουσιάζουν διπλή

κορυφή κρυστάλλωσης) και οι οποίες προέκυψαν σύμφωνα με τις μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης DTA.

Στην Εικόνα 7.1 παρουσιάζονται οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης T_g σαν συνάρτηση του περιεχομένου των υάλων σε SrO. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, η αύξηση του ποσοστού του οξειδίου έως και 50mol% (x=0.50), έχει ως αποτέλεσμα τη συστηματική αύξηση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάπτωσης. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στις δομικές μεταβολές που προκαλούνται με αύξηση του περιεχομένου του στροντίου στη δομή των υάλων. Με βάση την ανάλυση κυρίως των φασμάτων Raman φαίνεται ότι η σημαντικότερη μεταβολή στη δομή των υάλων είναι η αύξηση του αριθμού των ορθοφωσφορικών τετραέδρων ενώ παράλληλα από την ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου δεν διαπιστώνονται σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των τριγωνικών και τετραεδρικών βορίων ή βοριοφωσφορικών γεφυρών P-O-B για τις συστάσεις 0≤x≤0.50.



Εικόνα 7.1. Εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g (°C) των υάλων του συστήματος $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, (0.40 $\leq x \leq 0.68$) από το περιεχόμενο (x) σε SrO.

Επομένως την μεγαλύτερη επιρροή στην αύξηση της T_g αναμένεται να έχει η αύξηση του αριθμού αλλά και της ισχύος των ιοντικών αλληλεπιδράσεων $Sr^{2+} \cdots O^{2-}$ που αναφέρονται κυρίως με τα ορθοφωσφορικά τετράεδρα και οι οποίες προσθέτουν νέες δομικές διασυνδέσεις που αυξάνουν την στερεότητα του υαλώδους δικτυώματος.

Η ισχύς των δεσμών Sr-O μπορεί να ποσοτικοποιηθεί σε όρους της σταθεράς δύναμης F_{Sr-O} η οποία μπορεί να εξαχθεί απευθείας από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας άπω υπερύθρου που αναλύθηκαν προηγουμένως (Παράγραφος 5.2.3).



Εικόνα 7.2. Εξάρτηση της σταθεράς επαναφοράς F_{Sr-O} των υάλων του συστήματος xSrO(1x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40 \leq x \leq 0.68) από το περιεχόμενο (x) σε SrO.

Όπως δείχνεται στην Εικόνα 7.2, η F_{Sr-O} αυξάνει σχεδόν γραμμικά με το περιεχόμενο σε SrO για $0.40 \le x \le 0.50$, παρουσιάζει μείωση για τιμές του x μεταξύ 0.50 και 0.56 (F_{Sr-O} από 2.31×10^4 σε $\sim 1.98 \times 10^4$ dyn/cm) και κατόπιν αυξάνει πάλι γραμμικά για υψηλότερα περιεχόμενα σε SrO x ≥ 0.56 (F_{Sr-O} ~2.68 x10⁴ dyn/cm για x=0.68). Η συμπεριφορά αυτή είναι παρόμοια με αυτή της T_g που δείχνεται στην Εικόνα 7.1. Με βάση την αύξηση της F_{Sr-O} για τις υάλους με 0.40 \le x \le 0.50 και της σταθερότητας του αριθμού των τριγωνικών και τετραεδρικών βορίων ή

βοριοφωσφωρικών γεφυρών P-O-B που εκτιμώνται από την ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου, η σχεδόν γραμμική αρχική αύξηση της T_g μπορεί να κατανοηθεί και να αποδοθεί στην αντίστοιχη αύξηση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων κατιόντων στροντίου και ανιοντικών θέσεων στο υαλώδες δικτύωμα. Ανάλογη εξήγηση μπορεί να δοθεί και για την παρατηρούμενη μείωση της T_g που ακολουθεί με προσδιοριζόμενο ελάχιστο κοντά στο x=0.53. Στην περίπτωση αυτή, ο ένας από τους δύο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την T_g , η F_{Sr-O} μειώνεται σημαντικά γεγονός που δικαιολογεί και την μείωση της T_g . Η αύξηση τέλος στην τρίτη περιοχή συστάσεων 0.56≤x≤0.68 που παρατηρείται μπορεί επίσης να αποδοθεί στην εκ νέου αύξηση της F_{Sr-O} παρόλο την μεγάλη μείωση των γεφυρών μεταξύ των τετραεδρικών μονάδων (βορικών και βοριοφωσφορικών) του υαλώδους δικτυώματος.

Συγκρίνοντας τις υπολογισμένες τιμές για την F_{Sr-O} της παρούσης μελέτης με αυτές της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι οι τιμές της F_{Sr-O} για τις βοριοφωσφορικές υάλους είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές που καταγράφονται σε βορικές υάλους αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Συγκεκριμένα έχουν υπολογιστεί τιμές της F_{M-O}^{105} για διβορικές υάλους αλκαλίων και αλκαλικών γαιών ($2M_2O \cdot B_2O_3$, M=αλκάλιο, $2M'O \cdot B_2O_3$, M'=αλκαλική γαία) με χρήση ενεργών συχνοτήτων: για Sr^{2+} : $F_{Sr-O} \approx 1.6x10^4$ dyn/cm, για Ca^{2+} : $F_{Ca-O} \approx 2.2x10^4$ dyn/cm και για Li⁺: $F_{Li-O}\approx 1.7x10^4$ dyn/cm. Αντίστοιχα για τις μεταφωσφορικές υάλους έχουν υπολογιστεί τιμές της F_{M-O} με βάση τα μέγιστα των απορροφήσεων στα φάσματα των υάλων στο άπω υπέρυθρο: για $Sr^{2+:} F_{Sr-O}\approx 1.97x10^4$ dyn/cm, για Ca^{2+} : $F_{Ca-O}\approx 3.63x10^4$ dyn/cm και για Li⁺: $F_{Li-O}\approx 2.69x10^4$ dyn/cm.

Παρατηρείται ότι οι αλληλεπιδράσεις κατιόντων-θέσης είναι πολύ ισχυρότερες στις φωσφορικές υάλους αν και η διαφορά της στοιχειομετρίας των δυο συστημάτων υάλων μπορεί να μειώσει έως ένα βαθμό αυτή τη διαφορά. Επίσης ο διαφορετικός υπολογισμός της F_{M-O} στις βορικές υάλους που βασίστηκε στις ενεργές συχνότητες μειώνει τις τιμές της F_{M-O} χωρίς πάντως να δικαιολογεί αυτή την διαφορά. Όπως διαφαίνεται και από την σύγκριση των F_{Sr-O} των βορικών ($F_{Sr-O} \approx 1.6 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$) και βοριοφωσφορικών υάλων (F_{Sr-O} από 1.8×10^4 έως ~ $2.7 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$) που υπολογίστηκαν με την ίδια μέθοδο, η διαφορά στις τιμές της F_{M-O} είναι εμφανής. Συνεπώς είναι προφανές ότι οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων στροντίου και των ανιοντικών θέσεων που δημιουργούν οι υψηλού φορτίου φωσφορικές μονάδες στο πλέγμα της υάλου ευθύνονται για την αύξηση της T_g στην περιοχή συστάσεων 0.56 \leq x \leq 0.68.

7.2.2 Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των υάλων xSrO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40≤x≤0.68).

Η πυκνότητα, **ρ** ή **d** (density) των στερεών υλικών είναι η απλούστερη φυσική ιδιότητα που μπορεί να μετρηθεί. Από την άλλη μεριά όμως είναι μια πολύ πλούσια σε πληροφορία ιδιότητα αν και η δομή του υλικού είναι καλά καθορισμένη. Σε αντιστοιχία με τα ανωτέρω η πυκνότητα μπορεί επωφελώς να χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση της δομής σε διαφορετικά είδη υάλων. Ορισμένοι ερευνητές θεωρούν ότι η ιδιότητα αυτή είναι μια προσθετική ιδιότητα και επομένως μπορεί να υπολογιστεί με βάση τη σύσταση της υάλου¹⁹³⁻¹⁹⁶. Στη βιβλιογραφία αρκετά μεγάλος αριθμός μαθηματικών εξισώσεων έχει προταθεί για να συσχετίσει την πυκνότητα των υάλων με την χημική τους σύσταση με σημαντική επιτυχία¹⁹⁷⁻²⁰¹. Για παράδειγμα, οι Jen και Kalinowski²⁰² προτείνουν ένα μοντέλο με βάση το λόγο γεφυρωμένων προς αγεφύρωτων οξυγόνων σε συνάρτηση της σύστασης των υάλων, που υπολογίζει θεωρητικά τις πυκνότητές τους με εξαιρετική ταύτιση με τις πειραματικές τιμές.

Η δομή των υάλων μπορεί επίσης να κατανοηθεί σε όρους του μοριακού όγκου, V_m (molar volume: ο όγκος που καταλαμβάνει ένα mole του υλικού) που σε σύγκριση με την πυκνότητα, είναι περισσότερο ακριβής στις δομικές αλλαγές, καθώς συνυπολογίζει και την συνεισφορά από το μοριακό βάρος της υάλου²⁰³. Ο μοριακός όγκος (V_m) ορίζεται ως το μοριακό βάρος της υάλου ως προς την πυκνότητα της $V_m = M/d$ και παράδειγμα υπολογισμού του δίδεται στην συνέχεια στο πειραματικό μέρος.

Στον Πίνακα 7.2, παρουσιάζονται οι υπολογισμένες πυκνότητες και οι μοριακοί όγκοι των υάλων του συστήματος $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.40 \le x \le 0.68)$ ενώ στην Εικόνα 7.3 παρουσιάζεται η εξάρτηση της πυκνότητας και του μοριακού όγκου από το περιεχόμενο (x) σε SrO. Όπως φαίνεται από τις τιμές των πυκνοτήτων του Πίνακα 7.2 αλλά και ιδιαίτερα από την Εικόνα 7.3, η εξάρτηση της πυκνότητας από το περιεχόμενο σε SrO εμφανίζεται διαφορετική σε χαμηλά, μεσαία και υψηλά περιεχόμενα του τροποποιητικού οξειδίου.
Σύσταση Υάλου SrO ·B ₂ O ₃ · P ₂ O ₅	Μοριακό Βάρος (g/mol)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Μοριακός Όγκος (cm ³ /mol)
0.40 .0.40 0.20	97.68	3.380	28.90
0.45 .0.37 0.18	97.94	3.321	29.49
0.48 • 0.35 • 0.17	98.23	3.463	28.37
0.50 • 0.34 • 0.16	98.19	3.446	28.49
0.53 · 0.32 · 0.15	98.49	3.257	30.24
0.56.0.30.0.14	98.78	3.184	31.03
0.62.0.26.0.12	99.38	3.569	27.84
0.68.0.22.0.10	99.97	3.661	27.31

Πίνακας 7.2. Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των υάλων του συστήματος $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3:0.32P_2O_5]$, (0.40 $\leq x \leq 0.68$).

Συγκεκριμένα στην αρχή και για χαμηλά περιεχόμενα σε SrO ($0.40 \le x \le 0.50$) αυξάνει, κατόπιν μειώνεται σημαντικά ($0.50 \le x \le 0.56$) και τελικά αυξάνει εκ νέου για x>0.56 με την πυκνότητα της υάλου να αποκτά τη μέγιστη τιμή της (d=3.66 g/cm³) για x=0.68. Η συμπεριφορά αυτή προφανώς συνδέεται με την ατομική δομή της υάλου σε κάθε σύσταση για την οποία υπάρχουν εκτιμήσεις από την ανάλυση των φασμάτων Raman και υπερύθρου που προηγήθηκαν.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι πυκνότητες όλων των βορικών υάλων αλκαλικών γαιών παρουσιάζουν μια σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά. Για τιμές του R<0.5 (η R ορίζεται ως το μοριακό κλάσμα: οξείδιο αλκαλικής γαίας/B₂O₃ και ισχύει R=x/1-x), η πυκνότητα των βορικών υάλων αλκαλικών γαιών αυξάνει γραμμικά με το περιεχόμενο σε αλκαλική γαία²⁰⁴. Η γραμμική αυτή αύξηση αποδίδεται στην μετατροπή των τριγωνικών βορικών μονάδων BØ₃ σε τετραεδρικές BØ₄⁻ με ρυθμό περίπου δύο τετράεδρα ανά προστιθέμενο οξυγόνο. Αυτό σημαίνει ότι ουσιαστικά δεν προβλέπεται η δημιουργία τριγωνικών βορικών μονάδων με ένα ή δύο αγεφύρωτα οξυγόνα. Για τιμές 0.5<R<1.0 όπως και για τιμές 1.0<R<2.0, οι πυκνότητες των υάλων αυξάνουν σταθερά αλλά με μικρότερο ρυθμό καθώς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7°

δημιουργούνται και τριγωνικές βορικές μονάδες που φέρουν ένα (0.5 < R < 1.0) ή δύο αγεφύρωτα οξυγόνα (1.0 < R < 2.0). Στα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την σύνδεση της πυκνότητας και την κατανομή των βορικών μονάδων στο υαλώδες δικτύωμα καθορίζεται ως κλάσμα συσσώρευσης (pf: packing fraction) ο λόγος του όγκου των μονάδων που θεωρούνται συμπαγείς σφαίρες προς τους όγκους που υπολογίζονται από την πυκνότητα και συμπεριλαμβάνουν και τον κενό χώρο.



Εικόνα 7.3. Εξάρτηση της πυκνότητας και του μοριακού όγκου και των υάλων του συστήματος $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5], (0.40 \le x \le 0.68)$ από το περιεχόμενο (x) σε SrO.

Κάθε βορική μονάδα συσσώρευσης προσδιορίζεται με έναν συντελεστή f_i, η δε συσσώρευση εξαρτάται από το είδος της βορικής μονάδας και το μεταλλικό κατιόν. Το κλάσμα συσσώρευσης κάθε μονάδας υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$pf_i = 4/3\pi \Sigma r_i^{3} N_i/V_f$$
 (7.1)

όπου r_i είναι η ακτίνα του ith ιόντος, N_i είναι ο αριθμός τέτοιου είδους ιόντων ανά χημικό τύπο και V_f ο μοριακός όγκος. Με βάση την ανωτέρω εξίσωση οι συντελεστές συσσώρευσης για τις βορικές μονάδες σε υάλους στροντίου έχουν υπολογιστεί ως εξής²⁰⁵:

- α.Τριγωνικά βόρια χωρίς NBOs: pf1=0.36
- β. Μονάδες Sr^{2+} με τετραδικά βόρια: pf₂=0.68
- γ. Μονάδες Sr^{2+} με τριγωνικά βόρια με ένα NBO: pf₃=0.45
- δ. Μονάδες Sr^{2+} με τριγωνικά βόρια με δύο NBOs: pf₄=0.48

Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές για κάθε κλάσμα συσσώρευσης f_i των δομικών μονάδων στις βορικές υάλους στροντίου και γνωστά φασματοσκοπικά δεδομένα από NMR²⁰⁶, γίνεται κατανοητή η συμπεριφορά της πυκνότητας συναρτήσει του περιεχομένου σε SrO όπως περιγράφηκε παραπάνω. Συγκεκριμένα, η μεγάλη αρχική γραμμική αύξηση της πυκνότητας αποδίδεται στην αποκλειστική δημιουργία των τετραεδρικών μονάδων (pf₂=0.68) για R<0.5, ενώ η μείωση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας για 0.5 < R < 1.0 και 1.0 < R < 2.0 δικαιολογείται λόγω της σταδιακής μείωσης του αριθμού των μονάδων BØ4 και της αντικατάστασή τους με τριγωνικές μονάδες που φέρουν μικρότερα κλάσματα συσσώρευσης των τριγωνικών βορίων με NBO's (pf₃=0.45 και pf₄=0.48) που δημιουργούνται στην θέση τους. Γενικά, όσο μεγαλύτερο το περιεχόμενο της υάλου σε οξείδιο αλκαλικής γαίας τόσο οι τριγωνικές βορικές μονάδες αυξάνουν σε μέγεθος και ικανότητα συσσώρευσης. Τα βαρύτερα κατιόντα έχουν μεγαλύτερη τριγωνική συσσώρευση από τα ελαφρύτερα είτε είναι αλκαλίων είτε αλκαλικών γαιών. Τέλος η συσσώρευση των τετραεδρικών μονάδων είναι μεγαλύτερη χωρίς πάντως να ακολουθεί τις τάσεις που περιγράφονται ανωτέρω για τα τριγωνικά βόρια.

Στις φωσφορικές υάλους, η εισαγωγή του οξειδίου τροποποιητού (π.χ αλκαλίου ή αλκαλικής γαίας) προκαλεί τον σχηματισμό φωσφορικών τετραέδρων με NBO's. Τα τετράεδρα αυτά μπορεί να φέρουν δύο, τρία ή και τέσσερα αγεφύρωτα οξυγόνα και περιβάλλονται από κατιόντα γύρω τους ώστε να δημιουργούνται συνθήκες ηλεκτρικής ουδετερότητας. Η πυκνότητα στις υάλους αυτές αυξάνει γραμμικά για συστάσεις με υψηλότερο περιεχόμενο σε τροποποιητή από R~0.35-0.40 (αντίστοιχα για x~0.25-0.26 σε δυαδικούς υάλους xMO(1-x)P₂O₅, M=αλκαλική γαία). Για μικρότερα περιεχόμενα σε οξείδια τροποποιητών είτε αλκαλίων είτε

αλκαλικών γαιών, η πυκνότητα εμφανίζει μείωση με αύξηση του R ή σχετική σταθερότητα σε βαθμό που εξαρτάται από το ιδιαίτερο είδος του κατιόντος. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι¹⁹¹ στις φωσφορικές υάλους με μικρό αριθμό μεταλλικών κατιόντων R<0.25, υπάρχουν πολλές σε αριθμό διαθέσιμες θέσεις με αγεφύρωτα οξυγόνα - λόγω του αρχικού διπλού δεσμού P=O του P₂O₅ σε κάθε φωσφορικό τετράεδρο (Q³) - με συνέπεια να μην μπορούν όλα αυτά τα NBO's να σχηματίσουν δεσμούς με τα κατιόντα. Με αύξηση του αριθμού των κατιόντων R>0.25, όλο και περισσότερα NBO's συνδέονται με τα μεταλλικά κατιόντα μέχρι να φτάσουμε σε τιμές όπου υπάρχουν αρκετά μεταλλικά ιόντα για όλα τα διαθέσιμα NBO's (R~0.50). Για μεγαλύτερα περιεχόμενα R>0.50, ο αριθμός σύνταξης των κατιόντων μειώνεται και σταδιακά η δομή των υάλων εισέρχεται σε ένα διαφορετικό στάδιο όπου τα κατιόντα αρχίζουν και μεγάλων φωσφορικών αλυσίδων και απομονωμένων μονάδων).

Η εφαρμογή του μοντέλου με τα κλάσματα συσσώρευσης στις φωσφορικές υάλους δείγνει να ερμηνεύει την συμπεριφορά της συγνότητας από το R (Εικόνα 7.4) όπως έχει δημοσιευθεί από τον Burgess και άλλους²⁰⁴. Παρατηρείται για τις φωσφορικές υάλους στροντίου μια σχεδόν γραμμική αύξηση της pf συναρτήσει του R για τιμές από R=0.4 έως $R\sim1.20$. Σε τιμές του x, η γραμμική αύξηση αναφέρεται για συστάσεις με x από 0.26 έως x~0.55. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SrO με βάση το μοντέλο pf και της σταδιακής δημιουργίας όλο και περισσοτέρων φωσφορικών τετραέδρων με αγεφύρωτα οξυγόνα, το κλάσμα συσσώρευσης και επομένως η πυκνότητα των υάλων αναμένεται να συνεγίσει να αυξάνει γραμμικά. Αν και δεν υπάργουν υπολογισμένα pfs για τα φωσφορικά τετράεδρα με NBO's (O^2 , O^1 και O^0) στην βιβλιογραφία, η pf για κάθε τετράεδρο φωσφόρου πρέπει να είναι ανάλογη αυτής των πυριτικών τετραέδρων. Οι υπολογισμένες τιμές για pfs σε πυριτικούς υάλους αλκαλίων²⁰⁴ εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος του κατιόντος. Για παράδειγμα έχουμε τιμές που ξεκινούν από 0.33 για την ύαλο SiO₂ (τετράεδρα Q^4), 0.38 (Li⁺-Q³), 0.41(Li⁺-Q²), 0.42(Li⁺-Q¹), 0.43(Li⁺-Q⁰), και αυξάνουν από 0.52 (K⁺- Q^3), 0.58(K⁺-Q²) σε 0.61(K⁺-Q¹). Την ίδια τάση δείχνουν και τα υπόλοιπα κλάσματα συσσώρευσης για τις πυριτικές υάλους νατρίου, ρουβιδίου και καισίου. Οι pfs αυξάνουν με μεγάλο ρυθμό για μικρές συγκεντρώσεις υαλοτροποιητού (κυρίως για τετράεδρα O^3 και O^2) και συνεγίζουν να αυξάνουν με μειωμένο ρυθμό για μεγάλες τιμές του J (κυρίως για τετράεδρα Q^1 και Q^0). Πάντως παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις pfs με το μέγεθος του κατιόντος (για ίδιες συγκεντρώσεις από 0.42 για τις υάλους λιθίου σε ~0.62 για υάλους καισίου). Συμπερασματικά, μπορούμε να υποθέσουμε ότι, ο σχηματισμός φωσφορικών τετραέδρων Q¹ και Q⁰ με τα κατιόντα Sr^{2+} ως αντισταθμιστικών θα οδηγεί σε μεγάλες τιμές pf σε αντιστοιχία με όσα αναφέρθησαν παραπάνω. Για την υπόθεση αυτή θεωρείται ότι η τροποποίηση των πυριτικών και φωσφορικών τετραέδρων γίνεται με ανάλογο τρόπο και λαμβάνονται υπόψη οι κοντινές τιμές ιοντικών ακτίνων και ατομικών βαρών φωσφόρου και πυριτίου (52pm, 30.97amu και 54pm, 28.09amu αντίστοιχα).



Alkaline Earth Phosphate Packing vs J

Εικόνα 7.4. Εξάρτηση κλασμάτων συσσώρευσης των φωσφορικών υάλων αλκαλικών γαιών συστήματος $xMO(1-x)P_2O_5$ (M=Mg,Ca,Sr,Ba από το περιεχόμενο σε τροποποιητή MO (J=R=x/1-x)²⁰⁴.

Όπως αναφέρθηκε, η Εικόνα 7.3 δείχνει την εξάρτηση της πυκνότητας και του μοριακού όγκου από το περιεχόμενο σε SrO των υάλων xSrO(1-x)[0.68B₂O₃·0.32P₂O₅], (0.40 $\leq x \leq$ 0.68). Το γεγονός ότι ο μοριακός όγκος ακολουθεί αντιστρόφως τις μεταβολές της πυκνότητας πιστοποιεί ότι οι μεταβολές αυτές

συνδέονται αποκλειστικά με δομικές ανακατατάξεις στο υαλώδες πλέγμα των υάλων. Με βάση το μοντέλο των κλασμάτων συσσώρευσης στις βοριοφωσφορικές υάλους, τα κύρια pfs μπορεί να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες: α) pfs χαμηλής συσσώρευσης (τριγωνικά βόρια με ένα (pf₃=0.45) ή κανένα NBO's (pf₁=0.36), φωσφορικά τετράεδρα με ένα αγεφύρωτο οξυγόνο (Q^3)) β) pfs μεσαίας συσσώρευσης (τριγωνικά βόρια με δύο (pf₄=0.48) αγεφύρωτα οξυγόνα, φωσφορικά τετράεδρα με δύο αγεφύρωτα οξυγόνα (Q^2)) γ) pfs υψηλής συσσώρευσης (τετραεδρικά βόρια με (pf₂=0.68), φωσφορικά τετράεδρα με τρία (Q^1) ή τέσσερα αγεφύρωτα οξυγόνα (Q^0)).

Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων Raman και υπερύθρου, η αύξηση των τιμών της πυκνότητας για 0.40<x<0.50 που παρατηρείται στην Εικόνα 7.3 μπορεί να αποδοθεί στην δημιουργία κυρίως πυρο και ορθοφωσφορικών μονάδων Q¹ και Q⁰ καθώς δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες μεταβολές στον πληθυσμό των τετραεδρικών βορίων. Από την άλλη μεριά, η μείωση που παρατηρείται για 0.50<x<0.56 μπορεί να αποδοθεί ομοίως στην παράλληλη μείωση των μονάδων Q¹, Q⁰ αλλά και των $BØ_4^-$ που έχουν υψηλά pfs. Για υψηλά περιεχόμενα σε SrO (x>0.56), η αύξηση της πυκνότητας αποδίδεται στην εκ νέου δημιουργία των ορθοφωσφορικών τετραέδρων Q⁰ (αποτελούν σχεδόν αποκλειστικά τις φωσφορικές μονάδες για x=0.68) και στην μεγάλη συγκέντρωση των κατιόντων στροντίου.

7.2.3 Χημική ανθεκτικότητα των υάλων $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.40 \le x \le 0.68)$.

Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι η ασύμμετρη φωσφορική τετραεδρική μονάδα O=PØ₃ που σχηματίζει το υαλώδες δικτύωμα της υάλου P₂O₅ είναι ο λόγος της φτωχής του χημικής σταθερότητας. Η σταδιακή αποδόμηση των φωσφορικών υάλων με μεγάλη συγκέντρωση τέτοιου είδους τετραέδρων εξαρτάται από το άμεσο χημικό περιβάλλον, την σύστασή τους και την θερμική τους ιστορία. Η επίδραση του pH είναι επίσης ιδιαίτερα σημαντική καθώς σε όξινο περιβάλλον η αποδόμηση των υάλων αυξάνει κατά παράγοντα 100 όπως αντίστοιχα αυξάνει και σε βασικό περιβάλλον αλλά κατά μικρότερο παράγοντα. Σύμφωνα με τα όσα ισχύουν έως σήμερα οι φωσφορικές ύαλοι διαλύονται σε υδατικά διαλύματα ακολουθώντας δύο ανεξάρτητα στάδια τα οποία παρουσιάζονται στην συνέχεια.

Στάδιο Α-Αντίδραση υδρόλυσης: Η ύαλος αντικαθιστά τα κατιόντα του τροποποιητή (π.χ. Na⁺) με ιόντα υδρογόνου από τον διαλύτη (αντίδραση ιοανταλλαγής Na⁺.....H⁺) οδηγώντας στον σχηματισμό ενός υδρολυμένου στρώματος στη επιφάνεια της υάλου που έρχεται σε επαφή με το νερό.

Στάδιο Β-Αποπολυμερισμός του πλέγματος: Μέσω της προσβολής των κατιόντων υδρογόνου και των μορίων του νερού οι δεσμοί Ρ-Ο-Ρ διαρρηγνύονται στο υδρολυμένο στρώμα και οδηγούν στην καταστροφή του φωσφορικού δικτυώματος και την απελευθέρωση φωσφορικών αλυσίδων στο διάλυμα. Παρακάτω δείχνονται οι αντιδράσεις αποδόμησης των φωσφορικών υάλων στα δύο στάδια (A, B) μετά από διάβρωση με διαλύτη νερό.

$$\sim O - \bigcup_{\substack{P \\ O}}^{O} O - \bigcup_{\substack{P \\ O}}^{O} O + H^{+} \xrightarrow{\text{Ion exchange}}_{\text{Hydration}} \rightarrow \circ O - \bigcup_{\substack{P \\ O}}^{O} O - \bigcup_{\substack{P \\ O}}^{O} O + H^{+} Na^{+}$$
(A)

$$\sim O - \bigvee_{\substack{P \\ O}}^{O} O - \bigvee_{\substack{P \\ O}}^{O} O - P - O - P + H_2O \xrightarrow{P - O - P \text{ breakage}}{2} 2 \begin{pmatrix} O \\ O \\ P - O + P \\ O \end{pmatrix} (B)$$

Ο Bunker²⁰⁷ έχει προτείνει ως το πιο σημαντικό στάδιο το A και διαιρεί την διαδικασία διάλυσης της υάλου σε δυο κινητικές περιόδους σε σχέση με την εξάρτηση που παρουσιάζει η απώλεια βάρους της υάλου από το χρόνο (π.χ. εξάρτηση επιβραδυνόμενη δηλ. ~t^{1/2}, όπου η απώλεια μάζας είναι ανάλογη του χρόνου εις την ¹/₂, είτε εξάρτηση ομοιόμορφη δηλ. ~t, όπου η απώλεια μάζας είναι ανάλογη του χρόνου εις την ¹/₂, είτε εξάρτηση ομοιόμορφη δηλ. ~t, όπου η απώλεια μαζας είναι ανάλογη του χρόνου εις την ¹/₂, είτε εξάρτηση ομοιόμορφη δηλ. ~t, όπου η απώλεια μάζας είναι ανάλογη του χρόνου εις την ¹/₂, είτε εξάρτηση ομοιόμορφη δηλ. ~t, όπου η απώλεια μαζας είναι ανάλογη του χρόνου εις την ¹/₂, είτε εξάρτηση ομοιόμορφη δηλ. ~t, όπου η απώλεια μαζας είναι ανάλογη του χρόνου του χρόνου της διάλυσης (t^{1/2}) συνδέεται με την ταχύτητα με την οποία το νερό διαχέεται εντός της επιφάνειας της υάλου. Αυτές οι κινητικές ισχύουν έως ότου οι πολυμερικές αλυσίδες στην επιφάνεια της υάλου ολοκληρωτικά περιβάλλονται από μόρια νερού. Οι ολοκληρωτικά υδρολυμένες αλυσίδες μπορούν τότε να διαχωρίζονται από τις μερικώς υδρολυμένες αλυσίδες που είναι ακόμα προσδεδεμένες στην επιφάνεια και να εισέρχονται στο διάλυμα με αποτέλεσμα μια ομοιόμορφη διάλυση της υάλου που έχει γραμμική κινητική με τον χρόνο (B στάδιο).

Από την άλλη μεριά ο Liu²⁰⁸ προτείνει ότι το στάδιο Β είναι σημαντικότερο και το στάδιο Α είναι απλώς ένα στάδιο ενυδάτωσης της επιφάνειας της υάλου και έναρξης των διαδικασιών θραύσης του σκελετού της υάλου σε μικρότερα κομμάτια.

Σημαντικό ρόλο στο στάδιο Α παίζει και η φύση του κατιόντος υαλοτροποποιητή. Για παράδειγμα αν η ύαλος περιέχει ασβέστιο στην σύστασή της τότε τα ιόντα Ca^{2+} συνδυάζονται με τα φωσφορικά τετράεδρα που φέρουν NBO's και σχηματίζουν περισσότερο σταθερούς δεσμούς λόγω της μεγαλύτερης ικανότητας πολωσιμότητας των Ca^{2+} από αυτή των ιόντων Na^+ . Στην περίπτωση αυτή ουσιαστικά δεν υφίσταται το στάδιο των αντιδράσεων ιοανταλλαγής. Τα δισθενή κατιόντα γενικότερα αναμένεται να ενισχύουν την χημική ανθεκτικότητα των υάλων καθώς λειτουργούν ως ιοντικές γέφυρες μεταξύ δύο φωσφορικών αλυσίδων ανάμεσα στα αγεφύρωτα οξυγόνα τους. Η χημική δομή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.5 έχει προταθεί από τον Van Wazer²⁰⁹ σε μια τέτοια περίπτωση. Ανάλογη με τα ιόντα Ca^{2+} αναμένεται να είναι και η συμπεριφορά των ιόντων Mg^{2+} , Sr^{2+} και Ba^{2+} στο φωσφορικό πλέγμα.



Εικόνα 7.5. Σχηματική απεικόνιση της γεφύρωσης φωσφορικών αλυσίδων από τα κατιόντα ασβεστίου.

Από την άλλη μεριά οι βορικές ύαλοι παρουσιάζουν σε γενικές γραμμές φτωχή χημική ανθεκτικότητα καθώς προσβάλλονται πολύ εύκολα από την υγρασία που υπάρχει στην ατμόσφαιρα². Ανάλογα με την σύσταση, οι βορικές ύαλοι μπορούν να παρουσιάσουν μια βελτίωση ή εξασθένηση της χημικής τους ανθεκτικότητας. Έχει παρατηρηθεί πως οι αλκαλικές βορικές ύαλοι παρουσιάζουν μια αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας με την αύξηση του περιεχομένου σε αλκάλιο, η οποία γίνεται μέγιστη για περιεκτικότητα σε αλκάλιο περίπου 30%mol²¹⁰ και στην συνέχεια μειώνεται εκ νέου. Η συμπεριφορά αυτή έχει συνδεθεί με τον σχηματισμό των βορικών τετραεδρικών μονάδων BØ₄, καθώς παρόμοια εξάρτηση παρουσιάζει και η συγκέντρωση των μονάδων αυτών από το περιεχόμενο σε αλκάλιο. Παρόλα αυτά, η χημική ανθεκτικότητα των βορικών υάλων με περιεχόμενο σε αλκάλιο ~30%mol είναι 3-4 τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την χημική ανθεκτικότητα μιας κοινής πυριτικής υάλου.

Η χαμηλή χημική ανθεκτικότητα των βορικών υάλων αποδίδεται στον υβριδισμό sp² του βορίου. Τα τριγωνικά άτομα του βορίου με sp² υβριδισμό έχουν ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων το οποίο κινείται σε διεύθυνση κάθετη με αυτή του επιπέδου BO₃. Το ζεύγος αυτό των ηλεκτρονίων μπορεί να προσβληθεί εύκολα από τα μόρια του νερού όπως φαίνεται στην πιο κάτω αντίδραση 7.2 (όπου Ø είναι ένα γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου):

Στην περίπτωση των τετραεδρικών βορίων, ο υβριδισμός του βορίου αλλάζει από sp^2 σε sp^3 και η προσβολή των δεσμών B-O από τα μόρια του νερού είναι πιο δύσκολη, καθώς δεν υπάρχει πια το ζεύγος των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Η αντίδραση υδρόλυσης που λαμβάνει χώρα στη δεύτερη περίπτωση είναι η ακόλουθη:

$$H = \begin{pmatrix} Na^{\dagger} & Na^{\dagger} & Na^{\dagger} \\ 0 + Q & B & 0 \\ H & Q & Na^{\dagger} & Q \\ H & Q & Na^{\dagger} & Q \\ \end{pmatrix} = HO - B & Ma^{\dagger} & Ma^{\dagger$$

Από πειράματα χημικής ανθεκτικότητας βορικών υάλων^{41,211}, έχει παρατηρηθεί πώς η μεταβολή του βάρους των βορικών υάλων είναι ανάλογη του χρόνου. Αυτή η γραμμική σχέση υποδηλώνει πως η αντίδραση διάλυσης των βορικών υάλων είναι μια αντίδραση πρώτης τάξης, η οποία δεν ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης, όπως συμβαίνει στις πυριτικές υάλους. Έτσι η απώλεια μάζας ανά μονάδα επιφάνειας (Q) μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση του ρυθμού διάλυσης (D_R) και του χρόνου (t):

$$Q = D_R \cdot t, \quad (7.4)$$

όπου ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται από την θερμοκρασία και την σύσταση των υάλων. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως αύξηση του pH του υδατικού διαλύματος, μειώνει τον ρυθμό διάλυσης και συνεπώς αυξάνει την χημική ανθεκτικότητα στις βορικές υάλους.

x=0.40								
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{теліко} (g)	ЕШФАNEIA (cm²)	DW (διαφορά βάρους σε g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R	
1	0.0355	0.0343	0.46	0.0012	864	1.38889E-06	-5.857	
6	0.041	0.0389	0.6	0.0021	5184	4.051E-07	-6.392	
	x=0.45							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{ТЕЛІКО} (g)	EΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R	
1	0.0493	0.0477	1.12	0.0016	1612.8	9.92063E-07	-6.003	
6	0.0444	0.0418	0.76	0.0026	6566.4	3.960E-07	-6.402	
	x=0.48							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{теліко} (g)	ЕПІФАNEIA (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R	
1	0.0415	0.0388	0.72	0.0027	1036.8	2.60417E-06	-5.584	
6	0.0595	0.0547	1.06	0.0048	9158.4	5.24109E-07	-6.281	
			x=0.	50				
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{теліко} (g)	ЕПІФАNEIA (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R	
1	0.0203	0.0177	0.5	0.0026	720	3.611E-06	-5.442	
6	0.0445	0.0399	0.86	0.0046	7430.4	6.191E-07	-6.208	
			x=0.	53				
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{teaiko} (g)	ЕШФАNEIA (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R	
1	0.0209	0.0186	0.3	0.0023	432	5.324E-06	-5.274	
6	0.0414	0.0373	0.58	0.0041	5011.2	8.182E-07	-6.087	

Πίνακας 7.3. Ταχύτητα διάλυσης D_R και $log D_R$ των υάλων $xSrO(1-x) \cdot [0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, (0.40 $\leq x \leq 0.68$) για 1 και 6 ημέρες στους 90°C υδατικού διαλύματος pH~7, όπως και τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς.

			x=0.	.56			
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{теліко} (g)	ЕПІФАNEIA (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0.0283	0.0265	0.5	0.0018	720	2.500E-06	-5.602
6	0.0272	0.0238	0.46	0.0034	3974.4	8.555E-07	-6.068
			x=0.	.62			
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{теліко} (g)	ЕПІФАNEIA (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0.0128	0.0118	0.28	0.001	403.2	2.48E-06	-5.606
6	0.0163	0.014	0.3	0.0023	2592	8.873E-07	-6.052
x=0.68							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{teaiko} (g)	ЕПІФАNEIA (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0.0253	0.0244	0.38	0.0009	547.2	1.645E-06	-5.784
6	0.0906	0.089	1.2	0.0016	10368	1.543E-07	-6.812

Στον Πίνακα 7.3 δίδονται αναλυτικά τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας των υάλων $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $(0.40 \le x \le 0.68)$. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της ταχύτητας διάλυσης (D_R) και του $logD_R$.

Στην Εικόνα 7.6 δείχνεται η εξάρτηση της D_R από το περιεχόμενο σε SrO των βοριοφωσφορικών υάλων (1 και 6 ημέρες σε αποσταγμένο νερό θερμοκρασίας 90°C). Όπως φαίνεται η εξάρτηση της D_R από το x δεν είναι γραμμική και ιδιαίτερα για χρόνο έκθεσης ίσο με 1 ημέρα παρουσιάζεται μέγιστο για τιμές του x κοντά στο 0.55. Επίσης παρατηρείται ότι η ταχύτητα της απώλειας βάρους είναι μεγαλύτερη για την μια ημέρα έκθεσης του δείγματος στο νερό σε σύγκριση με τις έξι ημέρες έκθεσης.

Συγκρίνοντας την εξάρτηση της D_R των βοριοφωσφορικών υάλων του στροντίου με αυτή που παρουσιάζουν άλλες ιδιότητες όπως η πυκνότητα, ο μοριακός όγκος, η T_g αλλά και οι υπολογισμένες τιμές των F_{Sr-O} , (Εικόνες 7.1, 7.2 και 7.3) σημειώνεται ότι:

α. Η D_R παρουσιάζει μέγιστες τιμές για συστάσεις υάλων κοντά στο x=0.50, δηλ. τις μεγαλύτερες ταχύτητες διάλυσης και το φαινόμενο είναι εντονότερο και καλύτερα καθορισμένο για χρόνο έκθεσης των δειγμάτων στο διαλύτη μια (1) αντί έξι (6) ημερών. Σε σχέση με την πυκνότητα ρ , ή τον μοριακό όγκο V_m , η D_R εμφανίζει ανάλογη ή αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά, γεγονός που υποδηλώνει την άμεση επίδραση των ιδιοτήτων αυτών στην χημική ανθεκτικότητα των υάλων.



Εικόνα 7.6. Εξάρτηση της ταχύτητας διαλυτοποίησης D_R από το περιεχόμενο (x) των υάλων xSrO(1-x)·[0.68B₂O₃0.32P₂O₅] για 1 και 6 ημέρες έκθεσης του κάθε δείγματος σε αποσταγμένο νερό θερμοκρασίας 90°C.

Η συμπεριφορά αυτή της D_R μπορεί να κατανοηθεί στη βάση των δομικών μεταβολών που αναφέρθηκαν στην μελέτη της πυκνότητας και του μοριακού όγκου του συστήματος και οδηγούν σε αντίστοιχη αύξηση ή μείωση των τιμών τους, συναρτήσει του περιεχομένου σε SrO. Πράγματι η μεγάλη ελάττωση της ρ και η αντίστοιχη αύξηση του V_m για x≈0.50 οδηγεί σε μια περισσότερο ανοικτή δομή με κενούς χώρους εντός των οποίων μπορούν να έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης

και διείσδυσης τα μόρια του νερού. Αποτέλεσμα είναι η ευκολότερη προσβολή των γεφυρών P-O-P, B-O-P και B-O-B (στάδιο B) που οδηγούν σε αποπολυμερισμό του πλέγματος και μείωση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων.

β. Η T_g αλλά και η ισχύς των αλληλεπιδράσεων κατιόντων Sr^{2+} και ανιοντικού βοριοφωσφορικού πλέγματος F_{Sr-O} μειώνεται για τιμές x>0.48 παρουσιάζοντας ελάχιστο για x=0.53.

Όπως δείχθηκε προηγουμένως (Εικόνα 7.2) για τιμές του x μεταξύ 0.50-0.56, η F_{Sr-O} παρουσιάζει τις χαμηλότερές της τιμές γεγονός που υποδηλώνει αντίστοιχη μείωση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων των κατιόντων Sr²⁺ και του ανιοντικού βοριοφωσφορικού πλέγματος. Μικρότερες τιμές F_{Sr-O} συνεπάγονται μεγαλύτερη ευκολία αντικατάστασης των κατιόντων Sr²⁺ με κατιόντα H⁺ από τον διαλύτη (στάδιο A) που οδηγεί στον σχηματισμό ενός υδρολυμένου στρώματος στη επιφάνεια της υάλου. Η διαδικασία αυτή ευνοεί επίσης την μείωση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων για τις συγκεκριμένες συστάσεις.

Από την άλλη μεριά όπως δείχνεται στην Εικόνα 7.6, οι τιμές της D_R είναι αισθητά μικρότερες για έξι (6) ημέρες έκθεσης των δειγμάτων στο νερό σε σύγκριση αυτές της μίας (1) ημέρας, αν και σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν παρόμοια εξάρτηση από το x. Το γεγονός αυτό διερευνήθηκε με την βοήθεια φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου, καταγράφοντας τα φάσματα IR δείγματος της υάλου 0.50SrO $\cdot 0.34B_2O_3 \cdot 0.16P_2O_5$ πριν και μετά τα πειράματα της χημικής ανθεκτικότητας για έξι (6) ημέρες. Για ακριβέστερη ανάλυση τα φάσματα κατεγράφησαν από επιφανειακό υλικό της υάλου που διαχωρίστηκε μηχανικά με εγχάραξη.

Το φάσμα της υάλου $0.50 \text{SrO} \cdot 0.34 \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 0.16 \text{P}_2 \text{O}_5$ έχει αναλυθεί προηγουμένως (Κεφάλαιο 5) και τα φασματικά δεδομένα συνοψίζονται ως εξής: -Η ευρεία ταινία απορρόφησης με μέγιστο στους 1407 cm⁻¹ αποδίδεται σε ασύμμετρες δονήσεις B-O⁻ των τριγωνικών μονάδων που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα [BØ₂O⁻]. -Οι απορροφήσεις στους 1095 και 940 cm⁻¹ αποδίδονται σε ασύμμετρες δονήσεις v_{as}(PO₄³⁻) των φωσφορικών τετραέδρων, τερματικών μονάδων σε φωσφορικές ή βοριοφωσφορικές αλυσίδες και σε ασύμμετρες δονήσεις των γεφυρών v_{as}(P-O-P), των ίδιων γεφυρών (v_s) αντίστοιχα. Στις απορροφήσεις αυτές συνεισφέρουν και τα βορικά τετράεδρα που απορροφούν μεταξύ 850-1100 cm⁻¹.

-Η ασθενής απορρόφηση στους 700cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των γεφυρών B-Ø-B.

-Η ταινία στους ~565cm⁻¹ σχετίζεται με δονήσεις φωσφορικών μονάδων και συγκεκριμένα με δονήσεις κάμψεις Ο-Ρ-Ο των φωσφορικών τετραέδρων.



Εικόνα 7.6. Φάσματα υπερύθρου της υάλου 0.50SrO $\cdot 0.34B_2O_3 \cdot 0.16P_2O_5$ πριν (a) και μετά (b) τα πειράματα της χημικής ανθεκτικότητας για έξι (6) ημέρες. Το φάσμα υπερύθρου του κρυσταλλικού β-tcp ($\cdot \cdot \cdot \cdot$) δείχνεται για σύγκριση.

To φάσμα υπερύθρου από την επιφάνεια της ίδιας υάλου $0.50 \text{SrO} \cdot 0.34 \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 0.16 \text{P}_2 \text{O}_5$ μετά από έξι ημέρες έκθεσης του δείγματος σε αποσταγμένο νερό θερμοκρασίας 90°C εμφανίζεται τελείως διαφορετικό. Σε σύγκριση με αυτό του κρυσταλλικού β-tcp (tricalcium phosphate, $3CaO \cdot P_2O_5$), εμφανίζει απορροφήσεις στις ίδιες συχνότητες και αντίστοιχες σχετικές εντάσεις και φασματικές λεπτομέρειες που ουσιαστικά το ταυτοποιούν. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των φασμάτων είναι η ασθενής απορρόφηση στους 1432cm⁻¹ που μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις των τριγωνικών βορικών μονάδων [BØ2O]. Είναι φανερό ότι το επιφανειακό στρώμα της υάλου μετά από έξι ημέρες σε συνθήκες

διάβρωσης έχει μετασχηματιστεί σε μια φωσφορική δομή τύπου απατίτη όπου απουσιάζουν οι βορικές μονάδες. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω των στατικών πειραμάτων που μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό της απατιτικής φάσης. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί στην διδακτορική διατριβή του Jiawanjun Shi²¹² σε μελέτη διάβρωσης φωσφορικών υάλων ασβεστίου μετα και πυροστοιχειομετρίας. Χρησιμοποιήθηκαν μονολιθικοί ύαλοι και ύαλοι σε μορφή σκόνης και διαλύματα θερμοκρασίας 80°C, NaOH και Lawrence (περιέχει 0.88g/l NaOH, 3.45g/l KOH, και 0.48g/l Ca(OH)₂).



Εικόνα 7.7. Εξάρτηση του λογαρίθμου ταχύτητας διαλυτοποίησης $(log D_R)$ των υάλων xSrO $(1-x) \cdot [0.68B_2O_3O.32P_2O_5]$ ως προς το περιεχόμενο (x) σε SrO. Δείχνονται επίσης συγκριτικά δεδομένα του $log D_R$ για διάφορες φωσφορικές, βορικές και βοριοφωσφορικές υάλους από την βιβλιογραφία: (•)0.50ZnO·0.50P_2O_5²¹⁴, (•)0.40Na₂O·0.10CaO·0.50P_2O_5²⁰⁷, (•) 0.30B₂O₃·0.20Al₂O₃·0.50CaO²¹⁵, (★) 0.27B₂O₃·0.17Al₂O₃·0.50CaO·0.06P₂O_{5²¹⁵, (▼)0.75 CaO·0.25P₂O_{5²¹²,}}

Από την μελέτη των φασμάτων Raman και μέσου υπερύθρου διαπιστώθηκε ο σχηματισμός στην επιφάνεια των υάλων ορθοφωσφορικών μονάδων (δομή απατίτη) λόγω της αλληλεπίδρασης υάλου-διαλύματος που λόγω της διάβρωσης περιείχε ανιόντα PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻ και P₃O₁₀⁵⁻. Ενδιαφέροντα αποτελέσματα έδειξε και η μελέτη

του Takebe και άλλων²¹³ σε φωσφορικούς υάλους ψευδαργύρου με 50–70mol% ZnO. Συγκεκριμένα για την ύαλο 0.60ZnO·0.40P₂O₅ που η δομή της αποτελείται κυρίως από αλυσίδες τετραέδρων Q², μετά από εμβάπτιση και παραμονή σε αποσταγμένο νερό στους 30°C παρατηρήθηκε ότι αναπτύσσονται στην επιφάνειά της πυροφωσφορικές μονάδες P₂O₇⁴⁻ (Q¹) που περιέχουν και μονάδες OH.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας στους βοριοφωσφορικούς υάλους στροντίου με αυτά της βιβλιογραφίας σε φωσφορικούς υάλους διαφόρων άλλων τροποποιητών, συμπεραίνουμε ότι: καθώς αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης των υάλων στα διαλύματα, στην επιφάνειά τους δημιουργούνται φωσφορικές δομές με υψηλού βαθμού τροποποίησης μονάδες κυρίως πυρο και ορθο-στοιχειομετρίας. Οι δομές αυτές εμφανίζουν σημαντική ανθεκτικότητα στην διάβρωση από υδατικά διαλύματα, δεν υφίστανται σημαντική ιοντανταλλαγή και λειτουργούν ως φράγμα για την διάχυση των μορίων του νερού στο εσωτερικό της υάλου. Η ανωτέρω υπόθεση που ισχύει και για την δομή των βοριοφωσφορικών υάλων μετά την διάβρωσή τους, φαίνεται να δικαιολογεί και την καλύτερη χημική ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν οι ύαλοι στις έξι ημέρες έκθεσης σε σχέση με την μια ημέρα έκθεσης σε αποσταγμένο νερό 90°C.

Για να έχουμε μια πιο αντιπροσωπευτική εικόνα για την χημική ανθεκτικότητα των παρασκευασθέντων υάλων σε σχέση με τις άμεσες χρήσεις τους, τους συγκρίνουμε ως προς την χημική τους ανθεκτικότητα με εμπορικούς πυριτικούς υάλους που γρησιμοποιούνται ως υαλοπίνακες παραθύρων. Στην Εικόνα 7.7 δείχνεται η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρυθμού διάλυσης logD_R των υάλων $xSrO(1-x) \cdot [0.68B_2O_30.32P_2O_5]$ and to periegometry (x) kadác kai antiposomeutikéc τιμές του logD_R για διάφορες φωσφορικές, βορικές και βοριοφωσφορικές υάλους από την βιβλιογραφία. Επίσης σημειώνονται οι περιοχές του logD_R για βορικές και πυριτικές υάλους συνήθων συστάσεων. Παρατηρούμε πως οι παρασκευασθέντες ύαλοι σε σύγκριση με τις φωσφορικές και βοριοφωσφορικές ή βοριοαλουμινικές υάλους που έχουν μελετηθεί παλαιότερα λόγω της ιδιαίτερα υψηλής τους χημικής ανθεκτικότητας σε σχέση με τις συνήθεις, παρουσιάζουν παρόμοιες ή και καλύτερες ιδιότητες. Εμφανίζουν παράλληλα μεγάλη βελτίωση της χημικής ανθεκτικότητας σε σύγκριση με αυτές των βορικών υάλων αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών αντίστοιχης στοιχειομετρίας. Σε σχέση με τις συνήθεις πυριτικές υάλους, οι βοριοφωσφορικοί ύαλοι του στροντίου είναι βέβαια λιγότερο σταθεροί, όμως οι συστάσεις χαμηλού (x~0.40) περιεχομένου σε στρόντιο συνδυάζουν εκτός της καλής χημικής σταθερότητας και ευκολία υαλοποίησης, που τα καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικά υλικά για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές.

7.3 Μελέτη ιδιοτήτων του τριαδικού συστήματος SnO – B_2O_3 – P_2O_5

7.3.1 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υάλων 0.67SnO·(0.33-x) P_2O_5 ·x B_2O_3 , 0≤x≤0.16.

Στην Εικόνα 7.8 παρουσιάζονται οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) των υάλων $0.67 \text{SnO} \cdot (0.33 - x) P_2 O_5 \cdot x B_2 O_3$, $0 \le x \le 0.16$ και σημειώνονται οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης T_g για κάθε ύαλο.



Εικόνα 7.8. Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των βοριοφωσφορικών υάλων $0.67 \text{SnO}(0.33 - x) P_2 O_5 \cdot x B_2 O_3$, $(0 \le x \le 0.16)$.

Όπως παρατηρείται και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Lim και άλλων⁸⁰ η τιμή της T_g αυξάνει σημαντικά με μικρή προσθήκη B_2O_3 (1-4 mol%) ενώ παράλληλα η θερμική σταθερότητα της υάλου αυξάνει όπως φαίνεται από την

σημαντική μείωση της κορυφής κρυστάλλωσης (εξώθερμη στους 450°C) που εμφανίζεται έντονη για την δυαδική ύαλο 0.67SnO·0.33P₂O₅. Ο Harada και άλλοι²¹⁶ παρατήρησαν μια παρόμοια επίδραση του B₂O₃ στην τάση κρυστάλλωσης της Baμεταφωσφορικής υάλου, γεγονός που το συσχέτισαν με την θερμική σταθερότητα μίας σχετικά πολύπλοκης βοριοφωσφορικής υαλώδους δομής, συγκρινόμενης με ένα απλό στοιχειομετρικά φωσφορικό δικτύωμα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι για χαμηλά περιεχόμενα B₂O₃ προκαλείται μια ισχυρή τροποποίηση στο σύνολο του υαλώδους δικτυώματος η οποία οφείλεται στον σχηματισμό τετραεδρικών βορίων B \mathscr{Q}_4^- τα οποία συνδέονται με τα γειτονικά φωσφορικά ανιόντα με σχετικά ισχυρούς ομοιοπολικούς B-O-P δεσμούς. Περαιτέρω προσθήκη B₂O₃ πάνω από 7mol% έχει μικρότερη επίδραση στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, εξαιτίας της ενσωμάτωσης των τριγωνικών βορίων στις "πλούσιες" βορικά δομικές περιοχές. Στην Εικόνα 7.9 παρουσιάζονται οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης T_g σαν συνάρτηση του περιεχομένου (x) των υάλων σε B₂O₃.



Εικόνα 7.9. Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g των υάλων 0.67SnO(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, ($0 \le x \le 0.16$.) ως συνάρτηση του περιεχομένου σε %mol B₂O₃.

Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 7.9, η T_g των υάλων αυξάνει κατά 45°C με την προσθήκη μόλις 4%mol B₂O₃ γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε σημαντικές δομικές μεταβολές στο υαλώδες πλέγμα. Τα φάσματα Raman και υπερύθρου των αντίστοιχων συστάσεων έδειξαν κυρίως την αύξηση των ορθοφωσφορικών τετραέδρων χωρίς να αποκλείεται και η δημιουργία τετραεδρικών βορικών μονάδων. Όπως αναφέρθηκε στην ανάλυση των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου που προηγήθηκε, η T_g εμφανίζει σημαντική εξάρτηση από την ισχύ των αλληλεπιδράσεων κατιόντων-πλέγματος (F_{Sn-O}) και την ύπαρξη δομικών διασταυρώσεων του υαλώδους πλέγματος τις οποίες ενισχύουν μονάδες όπως τα βορικά τετράεδρα. Και οι δύο αυτοί παράγοντες με βάση τα αποτελέσματα της δονητικής μελέτης φαίνεται ότι ενισχύονται με αύξηση του x καθώς και τα τετράεδρα PO₄³⁻ δημιουργούν ένα ισχυρότερο σε φορτία ανιοντικό περιβάλλον αυξάνοντας τον βαθμό των αλληλεπιδράσεων Sn^{2+…}O²⁻ αλλά και η εμφάνιση των τετραέδρων BØ₄⁻ δημιουργεί γέφυρες μεταξύ των φωσφορικών αλυσίδων αυξάνοντας την συνεκτικότητα του πλέγματος.

7.3.2 Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των υάλων $0.67 \text{SnO}(0.33 \cdot x) P_2 O_5 \cdot x B_2 O_3$, ($0 \le x \le 0.16$).

Στον Πίνακα 7.6 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά όπως και στις προηγούμενες ανάλογες παραγράφους, οι πυκνότητες και οι μοριακοί όγκοι των υάλων 0.67SnO(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, $0 \le x \le 0.16$ που μελετήθηκαν. Επίσης στην Εικόνα 7.10 παρουσιάζονται οι μεταβολές της πυκνότητας, ρ και του μοριακού όγκου V_m των υάλων 0.67SnO(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, $0 \le x \le 0.16$, όταν αντικαθίσταται μέρος του υαλοσχηματιστή P₂O₅ με B₂O₃. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.10 η πυκνότητα αυξάνει σημαντικά (από 3.661 σε 4.010g/cm³) με αντικατάσταση μόλις του 4%mol P₂O₅ από το B₂O₃ έως ενώ όταν ο βαθμός αντικατάστασης αυξάνει (16%mol) η πυκνότητα αυξάνει με μικρότερο ρυθμό (από 4.143 σε 4.010g/cm³). Αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζει ο μοριακός όγκος γεγονός που υποδηλώνει ότι η μεταβολή της πυκνότητας οφείλεται σε δομικές μεταβολές υάλου και όχι στην επίδραση που έχει η μάζα του κατιόντος.

Πίνακας 7.6. Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των υάλων του $0.67SnO(0.33-x)P_2O_5 \cdot xB_2O_3$, $(0 \le x \le 0.16)$.

Σύσταση Υάλου SnO ·B2O3· P2O5	Μοριακό Βάρος Υάλου (g/mol)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Μοριακός Όγκος Υάλου (cm ³ /mol)
0.67 · 0.0 · 0.33	137.10	3.661	37.45
0.67 • 0.01 • 0.32	136.37	3.827	35.63
0.67 • 0.04 • 0.29	134.20	4.010	33.47
0.67 · 0.16 · 0.17	125.53	4.143	30.30



Εικόνα 7.10. Εξάρτηση της πυκνότητας ρ (**■**) και του μοριακού όγκου V_m (\bigcirc) των υάλων 0.67SnO(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, ($0 \le x \le 0.16$) από το περιεχόμενο B₂O₃ (%mol).

Οι μη γραμμικές αυτές μεταβολές σε σχέση με το ποσοστό αντικατάστασης του P_2O_5 από το B_2O_3 είναι δυνατό να δικαιολογηθούν μόνο με την ταυτόχρονη δημιουργία μονάδων με υψηλούς pfs, όπως είναι των τετραεδρικών βορίων $BØ_4^-$ και των φωσφορικών απομονωμένων τετραέδρων Q^0 . Τα φάσματα Raman και υπερύθρου υποστηρίζουν αυτή την υπόθεση κυρίως για τις φωσφορικές μονάδες.

7.3.3 Αποτελέσματα πειραμάτων χημικής ανθεκτικότητας των υάλων0.67SnO(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, ($0 \le x \le 0.16$).

Στον Πίνακα 7.7 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς και οι τελικές τιμές των logD_R, ενώ στην Εικόνα 7.11 παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της χημικής διαλυτότητας των βοριοφωσφορικών υάλων κασσιτέρου που πραγματοποιήθηκαν σε απιονισμένο νερό στους 90°C για μία και έξι ημέρες σε σύγκριση με δεδομένα logD_R για διάφορες φωσφορικές και βοριοφωσφορικές υάλους κασσιτέρου από την βιβλιογραφία.

Στην Εικόνα 7.10 παρατηρείται ότι η αντικατάσταση του P_2O_5 με B_2O_3 (1-4%mol) προκαλεί μεγάλη αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων (από $\log D_R$ =-6.4 σε -7.2 και -8.2 αντίστοιχα για 1 και 6 ημέρες έκθεσης του δείγματος). Όπως και στην περίπτωση των βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου, η χημική ανθεκτικότητα των υάλων κασσιτέρου αυξάνει για μεγαλύτερο χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο αποσταγμένο νερό, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί ομοίως στην ανάπτυξη στην επιφάνεια της υάλου, φωσφορικών δομών υψηλού βαθμού τροποποίησης, όπως τετράεδρα PO4³⁻ που λειτουργούν ως φράγμα για την διάγυση των μορίων του νερού στο εσωτερικό της υάλου. Στην Εικόνα 7.10 ανάλογη εξάρτηση της logD_R εμφανίζεται στα δείγματα των υάλων αντίστοιχης στοιχειομετρίας από την εργασία των J.W. Lim και άλλων⁸⁰ με τιμές που εμπίπτουν ανάμεσα σε αυτές των δειγμάτων $0.67 \text{SnO}(0.33 \text{-xP}_2\text{O}_5) \text{-xB}_2\text{O}_3$, $(0 \le x \le 0.16)$ για 1 και 6 ημέρες έκθεσης του δείγματος. Πάντως οι μετρήσεις της ταχύτητας διαλυτοποίησης D_R έχουν γίνει σε αποσταγμένο νερό θερμοκρασίας 40°C και όχι 90°C γεγονός που σημαίνει ότι συγκριτικά για ίδια θερμοκρασία πειράματος, οι τιμές θα διαφέρουν τουλάγιστον με έναν παράγοντα $x10^2$. Σε άλλη εργασία των N.Hemono και άλλων¹³⁸, οι ανθεκτικότητες (logD_R) των δυαδικών φωσφορικών υάλων προσδιορίζονται

μεταξύ του -3.3 (ύαλος 0.50SnO·0.50P₂O₅) και -6.0 (ύαλος 0.67SnO·0.33P₂O₅) δηλ. με ανθεκτικότητα ανάμεσα σε αυτή των βορικών και πυριτικών υάλων. Σε τριαδικά συστήματα που έχουν μελετηθεί όπως στο σύστημα SnO-MgO-P₂O₅²¹⁸, η χημική ανθεκτικότητα κυμαίνεται μεταξύ -3.3 και -6.0 δείχνοντας σημαντική εξάρτηση από τον λόγο SnO/MgO αλλά και το συνολικό ποσοστό του υαλοσχηματιστή P₂O₅. Ιδιαίτερα υψηλά περιεχόμενα σε SnO και χαμηλά σε P₂O₅ διαπιστώνεται ότι αυξάνουν τις τιμές της logD_R.

Πίνακας 7.7. Δεδομένα υπολογισμού των τιμών $log D_R$ των υάλων 0.67SnO(0.33- xP_2O_5)· xB_2O_3 , ($0 \le x \le 0.16$).

			x=	0				
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{teaiko} (g)	ЕПІФАNEIA (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R	
1	0.0741	0.0735	0.99	0.0006	1425.6	4.20875E-07	-6.376	
6	0.0958	0.0945	1.28	0.0013	11059.2	1.175E-07	-6.93	
	x=1							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO} (g)	W _{teaiko} (g)	ЕПІФАNEIA (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R	
1	0.0603	0.0601	0.8	0.0002	1152	1.73611E-07	-6.760	
6	0.1587	0.157	2.15	0.0017	18576	9.152E-08	-7.04	
			x =4	4				
ΗΜΕΡΕΣ	W _{APXIKO}	W _{TEAIKO}	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ	DW	S*t	D _R		
	(g)	(g)	(cm ²)	(g)	(cm ² *min)	ĸ	logD _R	
1	(g) 0.0413	(g) 0.0412	(cm ²) 0.86	(g) 0.0001	(cm²*min) 1238.4	8.07494E-08	logD _R -7.093	
1	(g) 0.0413 0.0795	(g) 0.0412 0.0794	(cm ²) 0.86 1.06	(g) 0.0001 0.0001	(cm ² *min) 1238.4 9158.4	8.07494E-08 1.092E-08	logD _R -7.093 -7.96	
1 6	(g) 0.0413 0.0795	(g) 0.0412 0.0794	(cm ²) 0.86 1.06 x=1	(g) 0.0001 0.0001 6	(cm ² *min) 1238.4 9158.4	8.07494E-08 1.092E-08	logD _R -7.093 -7.96	
1 6 ΗΜΕΡΕΣ	(g) 0.0413 0.0795 W _{APXIKO} (g)	(g) 0.0412 0.0794 W _{ТЕЛІКО} (g)	(cm ²) 0.86 1.06 x=1 ЕШІФАΝЕІА (cm ²)	(g) 0.0001 0.0001 6 DW (g)	(cm ² *min) 1238.4 9158.4 S*t (cm ² *min)	8.07494E-08 1.092E-08 D _R	logD _R -7.093 -7.96 logD _R	
1 6 ΗΜΕΡΕΣ 1	(g) 0.0413 0.0795 W _{APXIKO} (g) 0.0862	(g) 0.0412 0.0794 Wteaiko (g) 0.0861	(cm ²) 0.86 1.06 x=1 EIIIΦANEIA (cm ²) 1.15	(g) 0.0001 0.0001 6 DW (g) 0.0001	(cm ² *min) 1238.4 9158.4 S*t (cm ² *min) 1656	8.07494E-08 1.092E-08 D _R 6.03865E-08	logD _R -7.093 -7.96 logD _R -7.219	



Εικόνα 7.10. Διάγραμμα λογαρίθμου ταχύτητας διαλυτοποίησης $log D_R$ των υάλων 0.67SnO(0.33- xP_2O_5)· xB_2O_3 ως προς το περιεχόμενο σε %mol B_2O_3 . Δείχνονται επίσης συγκριτικά δεδομένα του $log D_R$ για διάφορες φωσφορικές, και βοριοφωσφορικές υάλους κασσιτέρου από την βιβλιογραφία: (\triangleright) 0.67SnO(0.33- xP_2O_5)· xB_2O_3 ,^{80,217} (\oplus) 0.50SnO 0.50P₂O₅, 0.67SnO 0.33P₂O₅.¹³⁸ (////) ύαλοι του συστήματος SnO-MgO-P₂O₅.²¹⁸

Συνδυάζοντας τα δεδομένα της πυκνότητας T_g αλλά και την ανάλυση των φασμάτων Raman και υπερύθρου των βοριοφωσφορικών υάλων 0.67SnO(0.33x)P₂O₅·xB₂O₃, η συμπεριφορά της logD_R που παρατηρείται στην Εικόνα 7.10 μπορεί να κατανοηθεί με όρους που συζητήθηκαν προηγουμένως για τις βοριοφωσφορικές υάλους με στρόντιο. Δηλ. η μεν παρόμοια μη γραμμική εξάρτηση της πυκνότητας ρ, της T_g και της D_R από τον λόγο B₂O₃/P₂O₅ υποδηλώνει την άμεση σχέση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων αυτών με τις μεταβολές αυτών των ιδιοτήτων που συζητήθηκαν προηγουμένως. Από δομική άποψη φαίνεται ότι η υψηλή χημική ανθεκτικότητα μπορεί να αποδοθεί σε έναν συνδυασμό συνύπαρξης δομικών βορικών και φωσφορικών μονάδων: τετραεδρικών BØ₄⁻ και PO₄³⁻ που σε συνδυασμό με τα κατιόντα του Sn²⁺ εμφανίζουν υψηλές τιμές κλασμάτων συσσώρευσης (pfs), υψηλή ικανότητα για δημιουργία δομικών διασταυρώσεων στο υαλώδες δικτύωμα ($B\emptyset_4^{-}$) και ισχυρές ιοντικές αλληλεπιδράσεις (PO_4^{-3-}) με τα κατιόντα του Sn^{2+} . Η μοναδικότητα αυτή παύει σταδιακά με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης του P_2O_5 με B_2O_3 για πάνω από 10%mol καθώς, όπως δείχνει η ανάλυση των φασμάτων μέσου υπερύθρου, η δημιουργία τριγωνικών βορίων μειώνει σημαντικά τις τιμές των pfs των βορικών μονάδων αλλά και τις δομικές διασταυρώσεις που δημιουργούν τα τετράεδρα $B\emptyset_4^{-}$.

7.3.4 Επίδραση του λόγου $\operatorname{Sn}^{2+}/\operatorname{Sn}^4$ στην πυκνότητα των υάλων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer, στις υάλους του συστήματος SnO-P₂O₅-B₂O₃ που μελετήθηκαν, ανιχνεύεται τετρασθενής κασσίτερος (Sn^{4+}) ο οποίος δρα ως υαλοσγηματιστής και ταυτόχρονα ελαττώνει το πραγματικό περιεχόμενο στη δομή της υάλου του τροποποιητικού κατιόντος Sn²⁺. Η παρουσία του Sn^{4+} αναμένεται να επηρεάζει σημαντικά την δομή των υάλων και επομένως τις τιμές βασικών ιδιοτήτων όπως πυκνότητα, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και χημική ανθεκτικότητα. Επιχειρήθηκε να διερευνηθεί αν η μη γραμμική συμπεριφορά των ιδιοτήτων που παρατηρήθηκε στις βοριοφωσφορικές υάλους με κασσίτερο οφείλεται στη διαφοροποίηση του λόγου $\operatorname{Sn}^{2+}/\operatorname{Sn}^{4+}$ στις υάλους που μελετήθηκαν. Με βάση τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer, o λόγος Sn^{2+}/Sn^{4+} δίδει νέες συστάσεις υάλων διορθωμένες ως προς το περιεχόμενο του $SnO(Sn^{2+})$ με συντελεστές 0.95, 0.94, 0.92 και 0.86. Παράλληλα, η σταδιακή προσθήκη του βορίου μεταβάλει τον λόγο SnO/P2O5 σύμφωνα με τα ακόλουθα. Για αντικατάσταση του P_2O_5 με 1%mol B_2O_3 (x=0.01) σε 0.67/0.32 και ομοίως για τις άλλες συστάσεις (x=0.04) σε 0.67/0.29 και (x=0.16) σε 0.67/0.17. Λαμβάνοντας υπόψη και τους συντελεστές από τα δεδομένα Mössbauer, οι συστάσεις των βοριοφωσφορικών υάλων αντιστοιχούν εάν αγνοηθεί το περιεχόμενο σε βόριο, με τις συστάσεις των δυαδικών υάλων: 0.64SnO·0.36P2O5 (x=0.0), 0.635SnO·0.365P2O5 (x=0.01), 0.64SnO·0.36P₂O₅ (x=0.04) και 0.69SnO·0.31P₂O₅ (x=0.16). Επομένως η επίδραση της προσθήκης του βορίου στις ιδιότητες των φωσφορικών υάλων κασσιτέρου μπορεί να εκτιμηθεί με απευθείας σύγκριση με τις ιδιότητες των αντίστοιχων δυαδικών. Για την σύγκριση αυτή γρειάζεται μια κανονικοποίηση των τιμών με βάση τις νέες συστάσεις που υπολογίστηκαν και τις αντίστοιχες τιμές

πυκνότητας και T_g από την βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα οι τιμές πυκνότητας που αντιστοιχούν στις δυαδικές συστάσεις με βάση τα δεδομένα από J.W.Lim και άλλους¹⁸⁷ είναι 3.9, 3.89, 3.9 και 4.05 για τις αντίστοιχες δυαδικές υάλους xSnO·(1-x)P₂O₅. Οι τιμές αυτές φαίνεται να διαφέρουν με τις πειραματικές τιμές πυκνότητας που έχουν αναφερθεί παλαιότερα, πιθανότατα λόγω των διαφορετικών συνθηκών παρασκευής (εκτός του λόγου Sn²⁺/Sn⁴⁺ που λήφθηκε ήδη υπόψη) μπορεί να επηρεάζουν και το περιεχόμενο του P₂O₅ ή/και B₂O₃ στις υάλους.



Εικόνα 7.11. Εξάρτηση της πυκνότητας $\rho(\blacksquare)$ των υάλων 0.67SnO(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, ($0 \le x \le 0.16$) από το περιεχόμενο σε %mol B₂O₃ σε σύγκριση με τις πυκνότητες των αντίστοιχων δυαδικών(•) πριν την αντικατάσταση του P₂O₅ από B₂O₃.

Το ουσιαστικό όμως συμπέρασμα δεν επηρεάζεται-παρά μόνο στην απόλυτη τιμή της πυκνότητας ρ- καθώς κάθε ύαλος συγκρίνεται με την αντίστοιχη δυαδική του και η τυχόν διαφορά στην τιμή της ρ, αντανακλά απευθείας στην επίδραση και μόνο του B_2O_3 . Στην Εικόνα 7.11 συγκρίνονται οι πυκνότητες των φωσφορικών υάλων κασσιτέρου πριν και μετά την προσθήκη B_2O_3 . Όπως φαίνεται, οι ύαλοι με τα μικρά περιεχόμενα σε B_2O_3 (1 και 3%mol, ternary glasses) εμφανίζουν μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα τους σε σύγκριση με τις αντίστοιχες δυαδικές (binary glasses). Αντίθετα μικρότερη είναι η επίδραση του βορίου (16%mol) όταν αντικαθιστά τον φώσφορο στην ύαλο 0.69SnO·0.31P₂O₅ (x=0.16). Οι απόλυτες διαφορές στην τιμή της πυκνότητας υπολογίζονται σε 0.302g/cm³ (x=0.01), 0.349g/cm³ (x=0.04) και 0.093g/cm³ (x=0.16). Συμπερασματικά, λαμβάνοντας υπόψη σχεδόν όλες τις παραμέτρους που οδηγούν σε ασφαλή ανάλυση των δεδομένων της πυκνότητας στις βοριοφωσφορικές υάλους με SnO, επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα της Εικόνας 7.10 και η ερμηνεία τους.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την δομή και τις ιδιότητές τους, βοριοφωσφορικοί ύαλοι με στρόντιο συστάσεων xSrO(1-x)[0.68B₂O₃0.32P₂O₅], 0.40 \leq x \leq 0.68. Η παρασκευή των υάλων επιτεύχθηκε μέσω ταχείας ψύξης τηγμάτων υψηλών θερμοκρασιών προεπιλεγμένης κάθε φορά στοιχειομετρίας. Ο χαρακτηρισμός της δομής των υάλων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπίες Raman και μέσω υπερύθρου (mid-IR) και τα αποτελέσματα από την ανάλυση των φασμάτων συνοψίζονται ως εξής:

Η δομή του υαλώδους δικτυώματος των υάλων για συστάσεις με σχετικά γαμηλό περιεγόμενο σε SrO (x≤0.5) αποτελείται κυρίως από βοριοφωσφορικές αλυσίδες που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα (NBOs) και μικρές απομονωμένες φωσφορικές μονάδες, $P_2O_7^{4-}$ (pyro) και PO_4^{3-} (ortho). Για συστάσεις μεταστοιχειομετρίας (x=0.5) η δομή των υάλων εμφανίζει προσωρινή μείωση των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων PO4³⁻, ενώ για συστάσεις με υψηλότερα περιεχόμενα σε SrO x>0.50, το υαλώδες δικτύωμα φαίνεται να αποπολυμερίζεται συστηματικά προς μικρότερες βοριοφωσφορικές, βορικές και φωσφορικές μονάδες. Η δομή της υάλου για πολύ υψηλά περιεχόμενα σε στρόντιο x≈0.68 εμφανίζεται να αποτελείται κυρίως από απομονωμένα φωσφορικά τετράεδρα PO₄³⁻ και τριγωνικά βόρια BO_3^{3-} ενώ μεγαλύτερες μονάδες όπως ολιγομελείς αλυσίδες ή δακτύλιοι φαίνεται να σχηματίζουν μόνο τριγωνικά βόρια που φέρουν NBOs. Σημαντικό ενδιαφέρον προέκυψε κατά την ανάλυση των φασμάτων Raman για την ταυτοποίηση της κύριας ταινίας στους 985 cm^{-1} . Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η παρουσία του βορίου στις φωσφορικές υάλους προκαλεί μετατόπιση των δονήσεων των φωσφορικών τετραέδρων που φέρουν NBOs σε χαμηλότερες συχνότητες (~1000cm⁻¹) βασιζόμενες κυρίως σε παρατηρήσεις των τάσεων των φασμάτων, χωρίς συγκεκριμένη απόδοση μετά από δονητική ανάλυση ή μελέτη. Για το σκοπό αυτό έγιναν στην παρούσα εργασία θεωρητικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές με τη βοήθεια του λογισμικού απεικόνισης Gauss [X2] και προσομοιώθηκαν μια σειρά από πιθανές δομές με φώσφορο ή/και βόριο που αντιστοιχούν σε διάφορες συστάσεις υάλων του συστήματος που μελετήθηκε.

Τα αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης (υπολογισμοί ab initio), έδειξαν ότι η εμφανιζόμενη ταινία στα φάσματα των βοριοφωσφορικών υάλων του στροντίου στους 985cm⁻¹ οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης των P–O⁻ δεσμών των

φωσφορικών τετραέδρων PØO32- που βρίσκονται ενωμένα με τριγωνικά ή τετραεδρικά βόρια ανεξάρτητα του μήκους ή του είδους της δομικής αλυσίδας. Ακόμη, η συγκεκριμένη θεωρητική μελέτη έδειξε ότι αξιόπιστα δομικά δεδομένα όπως οι ενδοατομικές αποστάσεις, τα φορτία και το είδος των δονήσεων μεταξύ των ατόμων μπορούν να προβλεφτούν από τους ab initio υπολογισμούς χωρίς χρήση περιορισμών και άλλων αρχικών γνώσεων, πέραν της στοιχειομετρίας των μελετώμενων υάλων. Η συμφωνία των θεωρητικά υπολογισμένων δομών με τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα καθώς και με άλλες προηγούμενες θεωρητικές προσπάθειες 01 οποίες χρησιμοποίησαν αντίστοιχα μεθόδους μοριακής μοντελοποίησης, μας αποδεικνύει ότι για πρώτη φορά υπολογίζονται δομικές συναρτήσεις κατανομής σύμφωνα με μοριακούς υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής που αφορούν τόσο δυαδικές φωσφορικές υάλους στροντίου όσο και αντίστοιχες τριαδικές με προσθήκη βορίου.

Παράλληλα σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων Raman και μέσου υπερύθρου, παρουσιάζονται αποτελέσματα με γρήση φασματοσκοπίας άπω-υπερύθρου (far-IR) για την μελέτη των αλληλεπιδράσεων κατιόντων Sr^{2+} και ανιοντικού υαλώδους δικτυώματος. Για την ανάλυση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν ταινίες με μεικτά χαρακτηριστικά καμπυλών Gauss και Lorentz. Μελετήθηκε εν συνεχεία η εξάρτηση των τιμών των τετραγώνων των συχνοτήτων v_{H}^{2} , v_{L}^{2} και v_{UH}^{2} από το περιεχόμενο σε SrO για τις τρεις συνιστώσες (L, H και UH) που προέκυψαν και οι οποίες συνδέονται με το ενεργό φορτίο qeff των αλληλεπιδράσεων κατιόντος υαλώδους πλέγματος. Υπολογίστηκε επίσης σε συμφωνία με παλαιότερα θεωρητικά μοντέλα, η ενεργή σταθερά δύναμης F_{Sr-O}. Διαπιστώθηκε ότι οι $v_{\rm H}^2$, $v_{\rm L}^2$ και $v_{\rm UH}^2$ που συνδέονται με την ισχύ των ακολουθούν παρόμοια μη γραμμική αλληλεπιδράσεων όπως και η F_{Sr-O}, συμπεριφορά αυξανομένου του περιεχομένου σε στρόντιο, ενώ αντίθετα οι αντίστοιχες ολοκληρωμένες εντάσεις απορρόφησης <A> που συνδέονται ποσοτικά με το q_{eff} για κάθε συνιστώσα ταινία L, H και UH παρουσιάζουν διαφορετική εξάρτηση. Η παρόμοια παρατηρούμενη αρχική αύξηση των v_{H}^{2} , v_{L}^{2} και v_{UH}^{2} και F_{Sr-O} για 0.40 $\leq x \leq 0.48$, η μείωση για συστάσεις με x=0.50 και έως τιμή x=0.56 και η εκ νέου αύξηση για $0.56 \le x \le 0.68$ βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων Raman και μέσου υπερύθρου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Πρακτικά η μεταβολή της ισχύος των αλληλεπιδράσεων Sr^{2+....}O², που υποδηλώνουν οι αναφερόμενες παραπάνω μεταβολές των v_{H}^{2} , v_{L}^{2} και v_{UH}^{2} και F_{Sr-O} ακολουθεί την μεταβολή στο υαλώδες πλέγμα του αριθμού των βορικών και βοριοφωσφορικών μονάδων που φέρουν υψηλό αρνητικό φορτίο όπως είναι οι πυρο-, ορθο-φωσφορικές ή/και βορικές μονάδες, ή σε μικρότερο βαθμό οι ολιγομελείς βοριοφωσφορικές μονάδες με NBOs. Από την άλλη μεριά το ενεργό φορτίο qeff των αλληλεπιδράσεων κατιόντων-πλέγματος με βάση την εξάρτηση των αντίστοιχων ολοκληρωμένων εντάσεων απορρόφησης <A> από το περιεχόμενο σε SrO, διαφέρει στις τρεις κατιοντικές θέσεις που ανιχνεύτηκαν. Οι παρατηρούμενες μεταβολές υποδηλώνουν ότι ο σχετικός πληθυσμός των κατιόντων Sr²⁺ σε θέσεις υπερυψηλού ανιοντικού φορτίου (UH) αυξάνει σε βάρος των θέσεων τύπου -Η γνωστών ως θέσεις crystal-like στο υαλώδες πλέγμα. Η σημαντική δε μείωση του qeff για αντίστοιχες συστάσεις με ενδιάμεσο περιεχόμενο σε SrO (x=0.53) είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της μελέτης Raman και μέσου υπερύθρου τα οποία υποστηρίζουν μια σημαντική μείωση του αριθμού των απομονωμένων ορθοφωσφορικών μονάδων υψηλού αρνητικού φορτίου στις υάλους.

Η σύγκριση των φασμάτων Raman βοριοφωσφορικών υάλων στροντίου και των κρυσταλλικών ενώσεων αντίστοιχης στοιχειομετρίας που παρασκευάστηκαν με αργή ψύξη του αρχικού τήγματος ή θερμική επεξεργασία μετά την υαλοποίηση, οδήγησε στην καλύτερη κατανόηση της δομής των αρχικών υάλων. Η επαγόμενη κρυστάλλωση με θερμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε για τις συστάσεις με 40, 50 και 62 mol% SrO (x=0.40, 50 και 0.62) και οδήγησε σε υαλοκεραμικά με διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις. Για χαμηλά περιεχόμενα σε SrO (x=0.40), η κρυστάλλωση των υάλων οδηγεί στη βοριοφωσφορική φάση Sr(BPO5) που αποτελείται από βορικά και φωσφορικά τετράεδρα, ενώ για υψηλά περιεχόμενα σε SrO (x=0.62) στην απατιτική φάση $Sr_{10}O(PO_4)_6$ που αποτελείται από απομονωμένα φωσφορικά τετράεδρα. Για συστάσεις υάλων με x=0.50, οι ύαλοι σχηματίζουν με θερμική επεξεργασία κρυσταλλικές δομές περισσότερο πολύπλοκες όπου συνυπάρχουν οι δύο παραπάνω φάσεις με αναλογία που εξαρτάται από την θερμική επεξεργασία. Τα φάσματα Raman των κρυσταλλικών φάσεων που αναπτύχθηκαν εμφανίζουν ταινίες στις ίδιες ή κοντά στις συχνότητες που εμφανίζονται και οι ταινίες στα φάσματα των υάλων με εξαίρεση την κύρια ταινία στους 985 cm⁻¹. Οι μικρές διαφορές στις συγνότητες που παρατηρούνται μεταξύ των φασμάτων των βοριοφωσφορικών υάλων και υαλοκεραμικών φάσεων μπορούν να εξηγηθούν ως

232

αποτέλεσμα της ύπαρξης βορικών μονάδων σε μικτό υαλώδες δικτύωμα βορίου– φωσφόρου σε αντίθεση με τις απλές φωσφορικές κρυσταλλικές ενώσεις, που αναπτύσσονται στις περισσότερες περιπτώσεις.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (MD) που έγιναν στο ίδιο σύστημα υάλων, ήταν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπική μελέτη. Ο αριθμός σύνταξης (CN) του κατιόντος P^{5+} υπολογίστηκε ακριβώς τέσσερα (CN=4) ενώ του κατιόντος B³⁺ βρέθηκε να κυμαίνεται από 3.32 (x=0.68) έως 3.48 (x=0.48), γεγονός που αποδεικνύει την συνύπαρξη τριγωνικών (CN=3) και τετραεδρικών (CN=4) βορικών μονάδων σε όλες τις συστάσεις υάλων που μελετήθηκαν. Από την άλλη μεριά, ο αριθμός σύνταξης P-P για τις βοριοφωσφορικές υάλους του στροντίου υπολογίστηκε: για x=0.40 (CN_P-P=0.43), yia x=0.53 (CN_{P-P}=0.63) kai yia x=0.68 (CN_{P-P}=0.62), evdeiktikóc mac φωσφορικής δομής με μηδενικό ή πολύ μικρό αριθμό μετα-φωσφορικών αλυσίδων. Η ύπαρξη μικρών φωσφορικών μονάδων όπως πυρο και ορθο-φωσφορικών μονάδων \mathbf{Q}^1 και Q^0 είναι σε θέση να δικαιολογήσει τους αριθμούς σύνταξης CN_{P-P} που υπολογίστηκαν. Στην περίπτωση των βοριοφωσφορικών αλυσίδων, δακτυλίων ή μονάδων, προβλέπονται αριθμοί σύνταξης ≤1 καθώς ο κάθε δεσμός του βορίου με τον φώσφορο μειώνει τον CN_{P-P} κατά μία μονάδα (π.χ. μετα-αλυσίδες εναλλάξ με βόρια, φώσφοροι CN_{P-P}=1, πυρο-βοριοφωσφορικά CN_{P-P}=0, κλπ). Παράλληλα, ο αριθμός σύνταξης B-B για τις βοριοφωσφορικές υάλους του στροντίου υπολογίστηκε: για x=0.40 (CN_{B-B} =1.58), για x=0.53 (CN_{B-B} =2.23) και για x=0.68 (CN_{B-B}=2.70). Το γεγονός ότι ο αριθμός σύνταξης για x=0.40 είναι μικρός συνεπάγεται είτε σημαντικό αριθμό βορικών μονάδων με NBOs είτε μεικτών βοριοφωσφορικών δομών. Η αύξηση του CN_{B-B} που παρατηρείται με αύξηση του περιεχομένου σε SrO μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην μείωση του αριθμού των δεσμών B-O-P και σε μια σχετική αύξηση του αριθμού των τετραεδρικών βορίων BØ4⁻ καθώς ο μηχανισμός τροποποίησης προς μικρές βορικές μονάδες με NBOs μειώνουν τις τιμές του CN_{B-B}. Οι μέσοι αριθμοί σύνταξης Sr-B είναι μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους Sr-P, (CN_{Sr-B}~ 5, CN_{Sr-P}~ 4) δηλ. φαίνεται να δείχνουν την προτίμηση των κατιόντων Sr^{2+} να συγκεντρώνονται περισσότερο κοντά στα άτομα βορίου σε σχέση με τα άτομα φωσφόρου. Η συμπεριφορά αυτή πρέπει να συνδέεται με το γεγονός ότι οι βορικές μονάδες στις υάλους στην πλειοψηφία τους έχουν χαμηλότερα αρνητικά φορτία/βόριο σε σχέση με τις φωσφορικές και επομένως περισσότερες τέτοιες μονάδες απαιτούνται για ηλεκτρική ουδετερότητα με τον ίδιο

αριθμό κατιόντων Sr²⁺. Τέλος, η παράλληλη μείωση, των γεφυρών B-O-P και P-O-P γεφυρών, με την μεγάλη αύξηση του αριθμού των ορθοφωσφορικών μονάδων επαληθεύει με μεγάλη ακρίβεια τα αποτελέσματα της ανάλυσης δομής των φασματοσκοπιών Raman και υπερύθρου. Αυτό που έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η συμπεριφορά του υπολογισμένου Ν4, καθώς παρατηρούνται υψηλές τιμές ενώ δεν ανιχνεύονται στα φάσματα Raman αντίστοιχες δονήσεις τετραέδρων BØ4 και στα φάσματα IR δεν μπορούν να αποδοθούν με ασφάλεια λόγω της αλληλοεπικάλυψης των απορροφήσεών τους με αυτές των φωσφορικών τετραέδρων. Από την άλλη μεριά, υπολογίστηκε το N4 εμφανίζει μια απότομη μείωση για τιμές του x~0.56 που συνοδεύεται από μια αντίστοιχη αύξηση του αριθμού των δεσμών B-O. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς σε συνδυασμό με την συνεχή μείωση των γεφυρών B-O-P, η απότομη μείωση του N₄ συνεπάγεται αντίστοιχη μείωση της συνεκτικότητας του βοριοφωσφορικού δικτυώματος με αντίστοιχη μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες των υάλων όπως Tg, πυκνότητα και χημική ανθεκτικότητα. Παράλληλα, όπως και στην περίπτωση των φωσφορικών μονάδων, η αύξηση του SrO προκαλεί την αύξηση σε μεγάλα περιεγόμενα απομονωμένων βορικών μονάδων υψηλού ανιοντικού φορτίου δηλ. BO33- και οδηγεί σε μια δομή υάλων που απουσιάζουν οι μεικτές μονάδες βορίου-φωσφόρου και χαρακτηρίζεται από καθαρές βορικές και φωσφορικές δομές.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των ιδιοτήτων του τριαδικού συστήματος στροντίου έδειξαν ότι η T_g αυξάνει σχεδόν γραμμικά με το περιεχόμενο σε SrO για 0.40≤x≤0.50, παρουσιάζει μείωση για τιμές του x μεταξύ 0.50 και 0.53 και κατόπιν αυξάνει πάλι γραμμικά για υψηλότερα περιεχόμενα σε SrO x≥0.56. Η σχεδόν γραμμική αρχική αύξηση της T_g μπορεί να κατανοηθεί και να αποδοθεί στην αντίστοιχη αύξηση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων κατιόντων στροντίου και αιοιοντικών θέσεων στο υαλώδες δικτύωμα. Ανάλογη εξήγηση μπορεί να δοθεί και για την παρατηρούμενη μείωση της T_g που ακολουθεί με προσδιοριζόμενο ελάχιστο κοντά στο x=0.53. Στην περίπτωση αυτή, ο ένας από τους δύο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την T_g, η F_{Sr-O} μειώνεται σημαντικά γεγονός που δικαιολογεί και την μείωση της T_g. Η αύξηση τέλος στην τρίτη περιοχή συστάσεων 0.56≤x≤0.68 που παρατηρείται μπορεί επίσης να αποδοθεί στην εκ νέου αύξηση της F_{Sr-O} παρόλο την μεγάλη μείωση των γεφυρών μεταξύ των τετραεδρικών μονάδων (βορικών και βοριοφωσφορικών) του υαλώδους δικτυώματος.

Αντίστοιχα, η πυκνότητα για περιεχόμενα SrO 0.40≤x≤0.50 αυξάνει, κατόπιν μειώνεται σημαντικά για $0.50 \le x \le 0.56$ και τελικά αυξάνει εκ νέου για x > 0.56 με την πυκνότητα της υάλου να αποκτά τη μέγιστη τιμή της (ρ =3.66 g/cm³) για x=0.68. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων Raman και υπερύθρου, η αργική αύξηση των τιμών της πυκνότητας μπορεί να αποδοθεί στην δημιουργία κυρίως πυρο και ορθο-φωσφορικών μονάδων Q^1 και Q^0 καθώς δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες μεταβολές στον πληθυσμό των τετραεδρικών βορίων. Από την άλλη μεριά, η μείωση που παρατηρείται για x>0.50 μπορεί να αποδοθεί ομοίως στην παράλληλη μείωση των μονάδων Q^1 , Q^0 αλλά και των $B \emptyset_4^-$ που έχουν υψηλά pfs (κλάσματα συσσώρευσης). Για υψηλά περιεγόμενα σε SrO (x>0.56), η αύξηση της πυκνότητας αποδίδεται στην εκ νέου δημιουργία των ορθοφωσφορικών τετραέδρων Q⁰ (αποτελούν σχεδόν αποκλειστικά τις φωσφορικές μονάδες για x=0.68) και στην μεγάλη συγκέντρωση των κατιόντων στροντίου. Το γεγονός ότι ο μοριακός όγκος ακολουθεί αντιστρόφως τις μεταβολές της πυκνότητας πιστοποιεί ότι οι μεταβολές αυτές συνδέονται αποκλειστικά με δομικές ανακατατάξεις στο υαλώδες πλέγμα των υάλων.

Η D_R παρουσιάζει μέγιστες τιμές για συστάσεις υάλων κοντά στο x=0.50, δηλ. τις μεγαλύτερες ταγύτητες διαλυτοποίησης και το φαινόμενο είναι εντονότερο και καλύτερα καθορισμένο για χρόνο έκθεσης των δειγμάτων στο διαλύτη μια (1) αντί έξι (6) ημερών. Σε σχέση με την πυκνότητα ρ, ή τον μοριακό όγκο V_m , η D_R εμφανίζεται ανάλογη ή αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά, γεγονός που υποδηλώνει την άμεση επίδραση των ιδιοτήτων αυτών στην χημική ανθεκτικότητα των υάλων. Η συμπεριφορά αυτή της D_R μπορεί να κατανοηθεί στη βάση των δομικών μεταβολών που αναφέρθηκαν στην μελέτη της πυκνότητας και του μοριακού όγκου του συστήματος και οδηγούν σε αντίστοιχη αύξηση ή μείωση των τιμών τους, συναρτήσει του περιεχομένου σε SrO. Πράγματι η μεγάλη ελάττωση της ρ και η αντίστοιχη αύξηση του V_m για x ≈ 0.50 οδηγεί σε μια περισσότερο ανοικτή δομή με κενούς χώρους εντός των οποίων μπορούν να έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης και διείσδυσης τα μόρια του νερού. Αποτέλεσμα είναι η ευκολότερη προσβολή των γεφυρών P-O-P, B-O-P και B-O-B (στάδιο B) που οδηγούν σε αποπολυμερισμό του πλέγματος και μείωση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων. Παρόλα αυτά, οι παρασκευασθέντες ύαλοι εμφανίζουν παράλληλα μεγάλη βελτίωση της χημικής

ανθεκτικότητας σε σύγκριση με αυτές των βορικών υάλων αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών αντίστοιχης στοιχειομετρίας.

Με σκοπό την φασματοσκοπική παρατήρηση των μεταβολών των συχνοτήτων των κορυφών που οφείλονται σε δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων στα φάσματα υάλων διαφορετικού κατιόντος, παρασκευάστηκαν ακόμη οι τριαδικές βοριοφωσφορικές ύαλοι βαρίου αντίστοιχων συστάσεων με εκείνες του στροντίου. Τα μέγιστα των κύριων ταινιών στις δύο κατηγορίες υάλων εμφανίζονται σε λίγο διαφορετικές συχνότητες ενώ η ικανότητα υαλοποίησης των δύο συστημάτων διαφέρει και περιορίζεται για x=0.53 στις υάλους βαρίου ενώ στις υάλους στροντίου φθάνει έως και για x=0.68. Οι διαφορές που παρατηρούνται, δικαιολογούνται από τις διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις στα δύο κρυσταλλικά, όπως έχει δειχθεί σε παλαιότερες μελέτες.

Τέλος, με σκοπό την παρασκευή υάλων αυξημένης γημικής ανθεκτικότητας και παράλληλα γαμηλών θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης, ιδιότητα που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για συγκεκριμένες τεγνολογικές εφαρμογές, μελετήθηκε το σύστημα SnO-P₂O₅-B₂O₃. Οι ύαλοι 0.67SnO·(0.33-x)P₂O₅·xB₂O₃, (0≤x≤0.16) που παρασκευάστηκαν χωρίς την χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας ή κενού μελετήθηκαν με δονητική φασματοσκοπία. Η ανάλυση των φασμάτων έδειξε ότι οι πυροφωσφορικές μονάδες (Q^1) που κυριαρχούν στην δομή της δυαδικής υάλου 0.67SnO \cdot 0.33P₂O₅ σταδιακά αντικαθιστώνται με την προσθήκη βορίου από απομονωμένες ορθοφωσφορικές μονάδες Q^0 και αποτελούν την δομή της υάλου με x=0.16. Επίσης στη ''δομή'' των υάλων της σειράς αυτής οι ουδέτερες τριγωνικές βορικές ΒØ3 φαίνεται αρχικά να τροποποιούνται σχηματίζοντας τετράεδρα BØ4 και εν συνεχεία σε τριγωνικές μονάδες που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα. Ιδιότητες των υάλων όπως η πυκνότητα και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης έδειξαν μη γραμμική εξάρτηση σε σχέση με το ποσοστό αντικατάστασης του P_2O_5 από το B_2O_3 γεγονός που είναι δυνατό μόνο να δικαιολογηθεί με την ταυτόχρονη δημιουργία μονάδων με υψηλούς pfs όπως είναι των τετραεδρικών βορίων BO_4^- και των φωσφορικών απομονωμένων τετραέδρων Q⁰. Από δομική άποψη φαίνεται ότι η υψηλή χημική ανθεκτικότητα μπορεί να αποδοθεί σε ένα συνδυασμό συνύπαρξης δομικών βορικών και φωσφορικών μονάδων: τετραεδρικών $B \emptyset_4^-$ και PO_4^{3-} που σε συνδυασμό με τα κατιόντα του Sn^{2+} εμφανίζουν υψηλές τιμές κλασμάτων συσσώρευσης (pfs) , υψηλή ικανότητα για δημιουργία δομικών διασταυρώσεων στο υαλώδες δικτύωμα $(B\emptyset_4)$

και ισχυρές ιοντικές αλληλεπιδράσεις (PO_4^{3-}) με τα κατιόντα του Sn^{2+} . Τα φάσματα Raman και υπερύθρου υποστηρίζουν αυτή την υπόθεση κυρίως για τις φωσφορικές μονάδες.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer έδειξαν μια αύξηση του ποσοστού των κατιόντων Sn⁴⁺ και αντίστοιχη μείωση του ποσοστού των ιόντων Sn²⁺ με την αύξηση του ποσοστού του βορίου στα δείγματα ενώ η μελέτη με οπτικό μικροσκόπιο ανίχνευσε μεταλλικό Sn στην επιφάνεια των υάλων υπό την μορφή μικροσφαιριδίων που αυξάνει σταδιακά σε πληθυσμό και διαστάσεις. Τα αποτελέσματα αυτά βοήθησαν στην αξιολόγηση της χημικής ανθεκτικότητας σε απιονισμένο νερό στους 90°C σε σύγκριση και με δεδομένα logD_R για διάφορες φωσφορικές, και βοριοφωσφορικές υάλους κασσιτέρου από την βιβλιογραφία. Λαμβάνοντας υπόψη και τους συντελεστές από τα δεδομένα Mossbauer, η επίδραση της προσθήκης του βορίου στις ιδιότητες των φωσφορικών υάλων κασσιτέρου εκτιμήθηκε με απευθείας σύγκριση με τις ιδιότητες των αντίστοιχων δυαδικών και επιβεβαίωσε τη μη γραμμική συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στην θερμοκρασία

Από δομική άποψη φαίνεται ότι η υψηλή χημική ανθεκτικότητα μπορεί να αποδοθεί σε ένα συνδυασμό συνύπαρξης δομικών βορικών και φωσφορικών μονάδων: τετραεδρικών $BØ_4^-$ και PO_4^{3-} που σε συνδυασμό με τα κατιόντα του Sn^{2+} εμφανίζουν υψηλές τιμές κλασμάτων συσσώρευσης (pfs), υψηλή ικανότητα για δημιουργία δομικών διασταυρώσεων στο υαλώδες δικτύωμα ($BØ_4^-$) και ισχυρές ιοντικές αλληλεπιδράσεις (PO_4^{3-}) με τα κατιόντα του Sn^{2+} . Σχεδιασμός, σύνθεση και μελέτη νέων συστημάτων φωσφορικών, βορικών υάλων και υαλοκεραμικών υψηλής χημικής σταθερότητας

Αναστασοπούλου Μαρία

Διδακτορική Διατριβή

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

<u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u>

Στην διατριβή αυτή παρουσιάζεται η παρασκευή και η μελέτη τριαδικών βοριοφωσφορικών υάλων με στρόντιο, συστάσεων $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3\cdot0.32P_2O_5]$, όπου $0.40 \le x \le 0.68$. Με σκοπό την διερεύνηση των φασματοσκοπικών δεδομένων και για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι βοριοφωσφορικές ύαλοι βαρίου αντιστοίχων συστάσεων $xBaO(1-x)[0.68B_2O_3\cdot0.32P_2O_5]$, $0.40 \le x \le 0.53$. Παρασκευάστηκαν επίσης και μελετήθηκαν τριαδικές βοριοφωσφορικές ύαλοι με κασσίτερο συστάσεων $0.67SnO \cdot (0.33-x)P_2O_5 \cdot xB_2O_3$, $0 \le x \le 0.16$, με σκοπό την διερεύνηση της σημαντικής αύξησης που επιφέρει στην χημική τους ανθεκτικότητα $(logD_R)$ - αλλά και σε άλλες ιδιότητες όπως η πυκνότητα (ρ) και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) - η αντικατάσταση του P_2O_5 με B_2O_3 όπως και η μεταβολή του λόγου Sn^{2+}/Sn^{4+} .

Η παρασκευή των υάλων επιτεύχθηκε με μέθοδο ταχείας ψύξης τήγματος (μέθοδο του splat-cooling). Για την μελέτη της δομής των υάλων χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπίες Raman και μέσου υπερύθρου (mid-IR), ενώ για την μελέτη των ιοντικών αλληλεπιδράσεων κατιόντων Sr^{2+} και υαλώδους δικτυώματος, φασματοσκοπία άπω υπερύθρου (far-IR). Η μελέτη και ανάλυση των δονητικών φασμάτων έδειξε μια γενική τάση σταδιακής τροποποίησης των υάλων με εξαίρεση συστάσεις κοντά στην μετα-στοιχειομετρία. Γενικά, το βοριοφωσφορικό υαλώδες δικτύωμα των υάλων στροντίου και βαρίου που το αποτελούν βορικά τρίγωνα $BØ_3$, $BØ_2O^-$ και τετράεδρα $BØ_4^-$ που είναι ενωμένα μεταξύ τους ή με φωσφορικά τετράεδρα $PØ_2O_2^-$ (Q^2) και τερματικές ομάδες $PØO_3^{2-}$, τροποποιείται με αύξηση του SrO προς μικρότερες και με μεγαλύτερο αριθμό αγεφύρωτων οξυγόνων (NBOs) απομονωμένων δομών βορικών και φωσφορικών μονάδων. Στην περιοχή συστάσεων
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

μετα-στοιχειομετρίας η τροποποίηση της υαλώδους δομής εμφανίζει μια μη κανονικότητα, η οποία εκφράζεται με την αυξομείωση των εντάσεων των ταινιών των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων PO_4^{3-} (Q⁰). Για την επιβεβαίωση και κατανόηση αυτών των φασματοσκοπικών δεδομένων στο σύστημα SrO-B₂O₃-P₂O₅ παρασκευάστηκαν κρυσταλλικές ενώσεις και υαλοκεραμικά συγκεκριμένων συστάσεων υάλων και μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και φασματοσκοπία Raman. Τα αποτελέσματα έδειξαν ομοιότητες αλλά και διαφορές ως προς τις κύριες δομικές μονάδες στις υάλους και στης αντίστοιχης στοιχειομετρίας κρυσταλλικές ενώσεις που αναπτύσσονται με θερμική επεξεργασία. Η ανάλυση των φασμάτων των ίδιων υάλων στο άπω υπέρυθρο, έδειξε επίσης την ύπαρξη τριών διακριτών θέσεων υποδοχής των Sr^{2+} με αντίστοιχα διαφορετικό ενεργό φορτίο αλληλεπίδρασης qeff (κατιόντος-ανιοντικού περιβάλλοντος) που εκτιμήθηκε από τις ολοκληρωμένες εντάσεις των ολοκληρωμένων εντάσεων απορρόφησης <A>. Υπολογίστηκε επίσης σε συμφωνία με παλαιότερα θεωρητικά μοντέλα, η ενεργή σταθερά δύναμης $F_{Sr\text{-}O}$ από τις ενεργές συχνότητες δόνησης ν $_{eff}$ των κατιόντων Sr^{2+} για κάθε σύσταση των υάλων. Η Fsr-O χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της ισχύος των δεσμών Sr-O, σημαντικού παράγοντα, ο οποίος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των υάλων όπως είναι η T_g , η χημική σταθερότητα αλλά η πυκνότητα.

Οι ύαλοι στροντίου που παρασκευάσθηκαν μελετήθηκαν παράλληλα και θεωρητικά, αρχικά με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς της ηλεκτρονιακής τους δομής και μετέπειτα με υπολογισμούς μοριακής δυναμικής (MD). Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είχαν σκοπό να αποσαφηνίσουν πλήρως την γεωμετρία και τους τρόπους δονητικής συμπεριφοράς του υπό μελέτη συστήματος και παράλληλα να διερευνήσουν την προέλευση χαρακτηριστικών ταινιών (π.χ. ~985cm⁻¹) στα φάσματα Raman που μελετήθηκαν για τις οποίες δεν υπάρχουν σαφείς αποδόσεις στην βιβλιογραφία. Οι υπολογισμοί μοριακής δυναμικής προσομοίωσαν πλήρως την δομή των βοριοφωσφορικών υάλων του στροντίου όσον αφορά τα δομικά τους χαρακτηριστικά και οι σχετικές πληροφορίες μελετήθηκαν συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα. Οι υπολογισμοί αυτοί επέτρεψαν την ποσοτικοποίηση των δομικών ομάδων (π.χ. υπολογισμός Ν₄, Q⁰ κλπ) στο υαλώδες δικτύωμα και την ερμηνεία της συμπεριφοράς των φυσικών ιδιοτήτων και της χημικής τους ανθεκτικότητας.

239

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελέτη των φασμάτων Raman και μέσου υπερύθρου στην περίπτωση των φωσφορικών και βοριοφωσφορικών υάλων κασσιτέρου, έδειξε τη σταδιακή τροποποίηση της υαλώδους δομής των δυαδικών φωσφορικών υάλων προς μικρότερες και υψηλού αρνητικού φορτίου φωσφορικές μονάδες (Q¹, Q⁰) ενώ η αντικατάσταση του P2O5 από το B2O3 στις τριαδικές βοριοφωσφορικές υάλους προκάλεσε την ταυτόχρονη δημιουργία τετραεδρικών βορίων BO_4 και απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων Q⁰. Η μελέτη του τοπικού περιβάλλοντος για τα ιόντα κασσιτέρου, ο αριθμός σύνταξης και η ανίχνευση μεταλλικού κασσιτέρου, έγιναν μέσω της μελέτης των φασμάτων Mössbauer των υάλων αλλά και με την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν την συστηματική ποσοτική αύξηση μεταλλικού κασσιτέρου και του λόγου $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ με αύξηση του περιεχομένου βορίου στην ύαλο. Τα αποτελέσματα αυτά συνυπολογίστηκαν για την μελέτη και την ερμηνεία της συμπεριφοράς των φυσικών ιδιοτήτων των υάλων όπως και της χημικής τους ανθεκτικότητας.

Τέλος, προσδιορίστηκαν ιδιότητες όπως η πυκνότητα (μέθοδος Αρχιμήδη), ο μοριακός όγκος (χρησιμοποιώντας πυκνότητα και πραγματική σύσταση), οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) με βάση μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA/TGA), των υάλων στροντίου και κασσιτέρου. Επίσης προσδιορίστηκε η ταχύτητα διάλυσης (D_R) με βάση την απώλεια βάρους για δύο διαφορετικούς χρόνους έκθεσης σε ουδέτερο υδατικό διάλυμα στους 90°C, και υπολογίστηκε η χημική ανθεκτικότητα των υάλων. Πραγματοποιήθηκε συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων και συνδυασμός των πληροφοριών από τις διάφορες αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την δομή των υάλων και των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων που τα υλικά παρουσιάζουν. Έγινε ανάλυση των μεταβολών των ιδιοτήτων σε σχέση με τις δομικές ανακατατάξεις και προσδιορίστηκαν οι ευνοϊκοί παράγοντες για ενίσχυση της χημικής ανθεκτικότητας.

Design, synthesis and study of new phosphate, borate glass systems and glass ceramics with high chemical stability

Anastasopoulou Maria

PhD Thesis

Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, 45110, Ioannina, Greece

ABSTRACT

The present thesis deals with the preparation and study of strontium borophosphate glasses, with compositions $xSrO(1-x)[0.68B_2O_3 \cdot 0.32P_2O_5]$, $0.40 \le x \le 0.68$. Besides barium borophosphate glasses $xBaO(1-x)[0.68B_2O_3O_32P_2O_5]$, $0.40 \le x \le 0.53$, were also prepared and studied in order to compare the spectroscopic data in both glass systems. In addition, tin borophosphate glasses with compositions $0.67SnO \cdot (0.33-x)P_2O_5 \cdot xB_2O_3$, $0 \le x \le 0.16$ were prepared in an effort to elucidate the structural units which enhance the chemical durability $(logD_R)$ and affects other properties of these glasses such as density (ρ) and glass transition temperature (T_g). The results have been discussed in terms of the glass former relative concentration (P_2O_5 by B_2O_3) and the change in the ratio Sn^{2+}/Sn^{4+} .

The preparation of glasses was achieved by fast quenching of high temperature melts (splat-cooling method). In order to study the structure of glasses, Raman and mid-infrared (mid-IR) spectroscopies were used, while the study of the ionic interactions between the modifying cations Sr^{2+} and the anionic environment was achieved by using far infrared spectroscopy (far-IR). Study and analysis of the vibration spectra showed a general tendency towards a gradual modification of glasses with the exception of some compositions near meta-stoichiometry. Generally, the borophosphate glass lattice of strontium and barium that consists of triangular $BØ_3$, $BØ_2O^-$ and tetrahedra $BØ_4^-$ borates – joined together or in combination with phosphate tetrahedra $PØ_2O_2^-$ (Q^2) and with terminal units $PØO_3^{2-}$ by the increase of SrO is modified into smaller and isolated structures of borate and phosphate units

having a larger number of non-bridging oxygen's (NBO's). In the area of metastoichiometry, the modification of glass structure displays an irregularity which is expressed by the fluctuation of bands' intensity of isolated phosphate tetrahedra PO_4^{3-} (Q^0) . In order to comprehend and confirm the spectroscopic data in the system SrO-B₂O₃-P₂O₅, there were prepared crystalline compounds and glass-ceramics of specific glass compositions and were studied by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The results showed similarities but also differences concerning the main structural glass units and the crystalline compounds of the corresponding stoichiometry which are developed by thermal treatment. The spectra analysis for the same glasses in far-infrared, revealed the existence of three distinct receptor sites of Sr²⁺ with different respective active load of interaction (cation-anionic environment) q_{eff}, which was estimated from the integrated intensities of integrated absorption intensities <A>. In agreement with previous theoretical models, it was also calculated the active force constant F_{Sr-O} derived from the active vibration frequencies v_{eff} of Sr^{2+} cations for each glass composition. The active force constant F_{Sr-O} was used for assessing the strength of Sr-O bonds, an important factor which affects in a great extent the glass properties such as T_g, chemical stability and density.

The prepared strontium glasses were also theoretically studied, initially with quantum calculations of their electronic structure and therefore with molecular dynamics calculations (MD). The quantum mechanical calculations were intended to completely clarify the geometry and the modes of vibrational behavior of the system under study and to investigate at the same time the origin of characteristic studied Raman bands (e.g. 985cm^{-1}) for which there are no clear attributions in literature. The molecular dynamics calculations managed to fully simulate the structure of strontium glasses as far as their structural characteristics were concerned and the relevant information were studied in comparison with the experimental data. These calculations allowed the quantification of structural groups in the glass lattice (e.g. calculation of N₄, Q⁰ e.t.c) together with the behavior's interpretation of physical properties and their chemical durability.

In the case of phosphate and borophosphate tin glasses, the Raman and midinfrared spectra study revealed the gradual modification of the vitreous structure of binary phosphate glasses towards smaller and of high negative charge phosphate units (Q^1, Q^0) , while in ternary borophosphate glasses, the replacement of P₂O₅ by B₂O₃ caused the simultaneous creation of boron tetrahedra BØ₄⁻ and of isolated phosphate

ABSTRACT

tetrahedra Q^0 . Study of the local environment for tin ions, the coordination number and the detection of metallic tin, took place through study of Mössbauer glass spectra together with the use of an optical microscope. The results showed that the systematic quantitative increase in metallic tin as well as in the ratio Sn^{4+}/Sn^{2+} results from the increase of boron content in the glass structure. The above results were taken into consideration for the study and the interpretation of the behavior of glass physical properties in combination with their chemical durability.

Finally, there were determined properties of strontium and tin borophosphate glasses such as density (Archimedes method), molecular volumes (using density and actual composition) and glass transition temperatures (T_g) by thermal analysis measurements DTA/TGA. The dissolution rate (D_R) was also calculated based on the weight loss for two different exposure times in a neutral aqueous solution at 90°C, so as to determine the chemical durability of glasses. An overall evaluation of results and a combination of the information from various analytical methods which were used by the glass structure and by the characteristic properties which the materials present was carried out. It was made an analysis related to the changes of properties with respect to structural rearrangements and the favorable factors for enhancing the chemical durability were determined.

Π1.1. Μοριακές δονήσεις

Οι δονήσεις ενός μορίου αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες συχνότητες που καθορίζονται αυστηρά από τη δομή του. Η εξαγωγή της σχέσης που συνδέει τις συχνότητες σε ένα δονητικό φάσμα με τις αντίστοιχες μοριακές δονήσεις γίνεται κατόπιν αρχικής υπόθεσης για τη δομή του μορίου και προσδιορισμού των επιτρεπόμενων δονήσεων από τη δομή αυτή. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως δομική ανάλυση και έγκειται στην επιλογή ενός μοντέλου που θα ικανοποιεί το καταγεγραμμένο δονητικό φάσμα.

Το μοντέλο που χαρακτηρίζει τη μοριακή δομή εμπεριέχει ένα σύνολο από στοιχεία συμμετρίας (symmetry elements). Οι δονήσεις του μορίου προσδιορίζονται από λειτουργίες συμμετρίας (symmetry operations) μεταξύ των στοιχείων συμμετρίας. Πρακτικά, μια λειτουργία συμμετρίας είναι η μετατόπιση ενός αντικειμένου, η οποία το φέρει σε μία τελική κατάσταση πανομοιότυπη με την αρχική κατάσταση. Από μαθηματικής απόψεως, το σύνολο των λειτουργιών συμμετρίας αποτελεί μια ομάδα (group). Στην περίπτωση των δονητικών κινήσεων ενός μορίου, δηλαδή των δονήσεων όπου τουλάχιστον ένα σημείο του μορίου μένει ακίνητο (κέντρο συμμετρίας) αναφερόμαστε στην ομάδα σημείου (point group). Η θεωρία εκείνη που διαπραγματεύεται τη συμμετρία και τις δονήσεις ενός μορίου είναι η μαθηματική θεωρία των ομάδων σημείου (point group theory).

Π1.2. Στοιχεία συμμετρίας

Η συμμετρία ενός μορίου προσδιορίζεται από τα στοιχεία συμμετρίας υπό συνθήκες ισορροπίας. Για οποιοδήποτε μόριο ο μέγιστος αριθμός του πλήθους των στοιχείων συμμετρίας είναι ίσος με πέντε. Είναι αυτονόητο ότι όσο πιο ασύμμετρο είναι ένα μόριο, τόσο λιγότερα στοιχεία συμμετρίας θα έχει. Ένα τελείως ασύμμετρο μόριο θα έχει μοναδικό στοιχείο συμμετρίας το ταυτοτικό.

Τα στοιχεία συμμετρίας ορίζονται από τις λειτουργίες συμμετρίας στις οποίες συμμετέχουν. Το στοιχείο συμμετρίας είναι ένα γεωμετρικό στοιχείο, όπως σημείο, γραμμή, επίπεδο κ.λ.π. ανάλογα με τη λειτουργία συμμετρίας που πραγματοποιείται. Τα πέντε στοιχεία συμμετρίας είναι τα ακόλουθα: Το ουδέτερο στοιχείο ή ταυτοτικό

στοιχείο (Ε), ο άξονας συμμετρίας (Cn), το επίπεδο συμμετρίας (σ), το κέντρο συμμετρίας (i) και ο άξονας στροφοκατοπτρισμού (Sn).

<u>Ουδέτερο στοιχείο ή ταυτοτικό στοιχείο (Ε)</u>: Αυτό το στοιχείο σημαίνει ότι το μόριο είναι ίδιο με τον εαυτό του. Από μαθηματικής απόψεως, χωρίς την ύπαρξη αυτού του στοιχείου δεν ορίζεται η ομάδα. Το στοιχείο αυτό το διαθέτουν όλα τα μόρια.

<u>Αξονας συμμετρίας (Cn)</u>: Η περιστροφή ενός μορίου περί τον άξονα συμμετρίας κατά μια καθορισμένη γωνία δίνει μια αναπαράσταση, η οποία δε διαφέρει από την αρχή εικόνα του μορίου. Η γωνία περιστροφής που πληρεί την παραπάνω συνθήκη είναι 360o/n. Ο δείκτης n λέγεται τάξη του άξονα περιστροφής και παίρνει τιμές n=1, 2,8 και ∞ . Ο άξονας πρώτης τάξης C₁ σημαίνει ότι μόνο μια πλήρης περιστροφή κατά 360° φέρνει το μόριο σε μια κατάσταση όμοια με την αρχική. Ο άξονας C_∞ σημαίνει ότι το μόριο έχει την αρχική του εικόνα έπειτα από περιστροφή κατά μια γωνία, η οποία είναι απείρως μικρή. Όταν ένα μόριο έχει πολλούς άξονες συμμετρίας, τότε ο άξονας εκείνος με τη μεγαλύτερη τάξη είναι κατακόρυφος.

<u>Επίπεδο συμμετρίας (σ)</u>: Η ύπαρξη του επιπέδου συμμετρίας σε ένα μόριο σημαίνει ότι η κατανομή των ατόμων που κείτονται στη μια πλευρά του επιπέδου είναι καθρέπτης των ατόμων που βρίσκονται στην άλλη πλευρά του επιπέδου. Το επίπεδο συμμετρίας που περιέχει τον άξονα με τη μεγαλύτερη τάξη και το επίπεδο που είναι κάθετο σε αυτό συμβολίζονται σ_v και σ_h αντίστοιχα. Το σύμβολο σ_d συμβολίζει το διαγώνιο επίπεδο μεταξύ των δύο άλλων επιπέδων σ_v και σ_h.

<u>Κέντρο συμμετρίας (i)</u>: Το μόριο έχει ένα κέντρο συμμετρίας και αν σε κάθε θέση στον τρισδιάστατο χώρο (x, y, z) τεθεί (-x, -y, -z), τότε προκύπτει μια αναπαράσταση του μορίου, η οποία είναι πανομοιότυπη της αρχικής. Το κέντρο της συμμετρίας είναι η αρχή του συστήματος των συντεταγμένων. Ελάχιστα είναι τα μόρια που διαθέτουν αυτό το στοιχείο συμμετρίας σαν μοναδικό στοιχείο συμμετρίας εκτός του ταυτοτικού.

<u>Αζονας στροφοκατοπτρισμού (S_n):</u> Η λειτουργία συμμετρίας που είναι συνδεδεμένη με αυτό το στοιχείο συμμετρίας είναι το άθροισμα δύο λειτουργιών: της περιστροφής γύρω από ένα άξονα κατά γωνία 360°/n και του κατοπτρισμού σε ένα επίπεδο κάθετο σε αυτό τον άξονα περιστροφής. Τα μόρια, ανάλογα με τη δομή τους, έχουν

246

διάφορους συνδυασμούς μεταξύ των στοιχείων συμμετρίας αποτελώντας ένα σύνολο. Το πλήθος αυτών των συνδυασμών είναι γενικά περιορισμένο.

Π1.3. Ομάδες σημείου

Ένα σύνολο από στοιχεία συμμετρίας αποτελεί ομάδα σημείου όταν πληρούνται οι παρακάτω συνθήκες:

1.Το γινόμενο δύο στοιχείων (A, B) της ομάδας είναι επίσης στοιχείο (C) της ομάδας, δηλαδή: AB=C

2. Για το γινόμενο των στοιχείων που αποτελούν την ομάδα ισχύει: A(BC)=(AB)C.

3.Το σύνολο των στοιχείων που αποτελούν την ομάδα περιέχει το ουδέτερο στοιχείο Ε και γενικά ισχύει: EC=CE=C

4. Κάθε στοιχείο της ομάδας έχει το αντίστροφο του C^{-1} δηλαδή ισχύει: $CC^{-1}=C^{-1}\cdot C=E$.

Τα στοιχεία συμμετρίας είναι χαρακτηριστικά του γεωμετρικού σχήματος του μορίου και προσδιορίζουν ένα σύνολο λειτουργιών συμμετρίας που αποτελεί μία ξεχωριστή ομάδα σημείου και συμβολίζεται με ένα σύμβολο. Μια ομάδα σημείου μπορεί να περιγράφει τις ιδιότητες συμμετρίας ενός πλήθους από διαφορετικά μόρια με ίδια βασική συμμετρία. Οι ομάδες σημείου χαρακτηρίζονται από τα σύμβολα C, S, D, T, Ο με διαφόρους δείκτες.

Το σύμβολο C με δείκτη n περιέχει περιστροφή περί άξονα τάξης n ή κέντρο συμμετρίας στην περίπτωση όπου n=1. Εάν το γράμμα C έχει δείκτη τα γράμματα v ή h, τότε η ομάδα σημείου έχει εκτός από n-ιοστής τάξης άξονα και n επίπεδα συμμετρίας που περιλαμβάνουν αυτό τον άξονα.

Το γράμμα S με αριθμητικό δείκτη, ο οποίος είναι πάντα άρτιος, μπορεί να έχει άξονα περιστροφής, άξονα στροφοκατοπτρισμού και κέντρο συμμετρίας.

Το γράμμα D δηλώνει ομάδες σημείου που περιέχουν κάθετους άξονες περιστροφής. Ο αριθμητικός δείκτης n υποδηλώνει ομάδες, οι οποίες έχουν n-ιοστής τάξης άξονα και n C₂ άξονες κάθετους μεταξύ τους δημιουργώντας ίσες γωνίες μεταξύ τους. Εάν εκτός από τον αριθμό n έχει προστεθεί και ένα γράμμα σαν δείκτης, τότε η ομάδα

σημείου έχει ακόμα επίπεδα συμμετρίας εκτός των αξόνων περιστροφής. Αν χρησιμοποιείται το γράμμα d, αυτά τα επίπεδα είναι διαγώνια και κείτονται μεταξύ των C₂ αξόνων, ενώ αν χρησιμοποιείται το γράμμα h, σημαίνει ότι υπάρχουν n κατακόρυφα επίπεδα, τα οποία περιλαμβάνουν τους n-ιοστής τάξης άξονες και ένα οριζόντιο επίπεδο συμμετρίας κάθετο σε αυτό τον άξονα.

Το γράμμα Τ περιγράφει ομάδες σημείου με συμμετρία τετραεδρικών μορίων, ενώ το γράμμα Ο περιγράφει ομάδες σημείου με συμμετρία οκτααεδρικών μορίων.

Π1.4. Λειτουργίες συμμετρίας, τύποι μοριακών δονήσεων και πίνακες χαρακτήρων

Τα στοιχεία συμμετρίας που εμπεριέχονται στο δομικό μοντέλο ενός μορίου και οι σχετικές λειτουργίες συμμετρίας καθορίζουν όλες τις δονητικές κινήσεις των ατόμων που αποτελούν το μόριο.

Οι λειτουργίες συμμετρίας μπορούν για τα απλά μόρια να αναπαρασταθούν υπό διαγραμματική μορφή δείχνοντας τις διευθύνσεις των μετατοπίσεων των ατόμων που υπόκεινται σε κάποια λειτουργία συμμετρίας. Όταν όμως το μόριο είναι πολύπλοκο αυτή η αναπαράσταση δεν είναι διαφωτιστική. Οι λειτουργίες συμμετρίας σε αυτή την περίπτωση μπορούν να αναπαρασταθούν με τη μορφή πινάκων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως μαθηματικός μετασχηματισμός των διανυσμάτων μετατόπισης και ανάγει τη λειτουργία συμμετρίας σε αλγεβρικό πρόβλημα μεταξύ πινάκων.

Θεωρούνται τα διανύσματα μετατόπισης στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων σαν μεταφορικές (translational) (Tx, Ty, Tz) και περιστροφικές (rotational) (Rx, Ry, Rz) κινήσεις του σημείου που αναπαριστά το μόριο. Τα διανύσματα μεταφοράς και περιστροφής, τα οποία μετασχηματίζονται ανεξάρτητα σύμφωνα με τις λειτουργίες συμμετρίας αναπαρίστανται με ένα πίνακα μετασχηματισμού. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει ξεχωριστά το χειρισμό των μεταφορικών, των περιστροφικών και των δονητικών κινήσεων και επομένως τον προσδιορισμό του αριθμού και του είδους των δονήσεων που παρουσιάζονται στο υπό εξέταση μόριο.

Η αναπαράσταση της ομάδας εμπεριέχει τις διάφορες λειτουργίες συμμετρίας και τους αντίστοιχους πίνακες μετασχηματισμού. Θεωρώντας την επίδραση του

μετασχηματισμού σε ένα σημείο που παριστά το μόριο, λαμβάνεται η απλούστερη αναπαράσταση της ομάδας σημείου. Αναπαραστάσεις υψηλότερης τάξης λαμβάνονται όταν οι μετατοπίσεις όλων των ατόμων του μορίου θεωρηθούν ανεξάρτητα.

Το σύνολο των πινάκων που αναπαριστούν την ομάδα σημείου αποτελεί τον πίνακα χαρακτήρων. Ο πίνακας χαρακτήρων έχει την παρακάτω γενική μορφή:

Ι	Ш	III	IV
Σύμβολο της ομάδας	(α) Στοιχεία συμμετρίας που	Μεταφορική	Μεταφορική
σημείου	περιλαμβάνονται στην ομάδα	δραστηριότητα	δραστηριότητα
	σημείου		
	(β) Τάξεις συμμετρίας: ο		
	αριθμός που προηγείται του		
	συμβόλου δίνει τον αριθμό		
	των στοιχείων συμμετρίας		
	που περιέχονται στην τάζη		
Τύποι μη	Χαρακτήρες των μη	Περιστροφές και	Γινόμενα Καρτεσιανών
αναγώγιμων	αναγώγιμων αναπαραστάσεων	μεταφορικές κινήσεις (σε	συντεταγμένων και των
αναπαραστάσεων	που αποδίδονται στα στοιχεία	Καρτεσιανές	συνδυασμών τους
(τύποι δονήσεων)	συμμετρίας (τάξεις) και	συντεταγμένες)	
	τύπους αναπαραστάσεων		

Πίνακας Π1.1. Διαγραμματική μορφή του πίνακα χαρακτήρων.

Η στήλη Ι περιέχει κάποιο από τα γράμματα Α, Β, Ε και F, δηλαδή κάποιο τύπο αναπαράστασης. Ο συγκεκριμένος τύπος αναπαράστασης σχετίζεται με το είδος των δονήσεων του σημείου που αναπαριστά το μόριο. Αυτές οι δονήσεις περιγράφονται από ένα πλήθος από λειτουργίες συμμετρίας που περιέχονται στη δεδομένη ομάδα συμμετρίας. Οι δονήσεις είναι ταξινομημένες στους τύπους Α και Β ανάλογα με το αν είναι συμμετρικές (Α) ή αντισυμμετρικές (Β) σχετικά με τον άξονα συμμετρίας μεγίστης τάξης. Οι δονήσεις που ανήκουν στους τύπους Α και Β δεν είναι εκφυλισμένες. Οι διπλά εκφυλισμένες δονήσεις ανήκουν στον τύπο Ε και οι τριπλά

εκφυλισμένες δονήσεις ανήκουν στον τύπο F ή T. Οι δείκτες εισάγουν περαιτέρω διαχωρισμό μεταξύ των τύπων αναπαράστασης.

Οι αριθμοί στη στήλη ΙΙ είναι οι χαρακτήρες της αναπαράστασης. Είναι ποσότητες που αν συνδυαστούν με τα στοιχεία συμμετρίας και τους τύπους της δόνησης προσδιορίζονται πλήρως οι ιδιότητες μετασχηματισμού της ομάδας σημείου. Οι χαρακτήρες αυτοί λαμβάνονται με αναγωγή του πίνακα μετασχηματισμού σε μια μορφή που δε μπορεί περαιτέρω να αναχθεί. Συνήθως οι αρχικοί πίνακες μετασχηματισμού δεν έχουν αναχθεί (αναγώγιμοι) και μπορούν να αναχθούν μέχρι μια τελική μορφή (μη αναγώγιμοι). Οι χαρακτήρες που δίνονται σε ένα πίνακα χαρακτήρων είναι αριθμοί που προκύπτουν από άθροιση των διαγωνίων στοιχείων των μη αναγώγιμων πινάκων. Κάθε μη αναγώγιμος πίνακας και ο χαρακτήρας του μπορεί να αποδοθεί σε ένα κατάλληλο στοιχείο συμμετρίας και σε ένα τύπο αναπαράστασης της δόνησης. Τα σύμβολα + και – που εμφανίζονται μαζί με τους χαρακτήρες φανερώνουν ότι η δόνηση είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική ως προς το δεδομένο στοιχείο συμμετρίας.

Στη στήλη ΙΙΙ του πίνακα χαρακτήρων εμφανίζονται τα σύμβολα x, y, z (ή Tx, Ty, Tz) και Rx, Ry, Rz. Αυτά αποδίδονται σε διάφορους τύπους αναπαραστάσεων. Αναπαριστούν μεταφορικές κινήσεις και περιστροφές γύρω από τους άξονες που αντιστοιχούν στους δείκτες του R. Η γνώση των x, y, z (ή Tx, Ty, Tz) και Rx, Ry, Rz είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό του αριθμού και του τύπου των δονήσεων του μορίου και για το αν εμφανίζεται μια δόνηση στο φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο.

Η στήλη ΙV περιέχει τα γινόμενα των Καρτεσιανών συντεταγμένων και των συνδυασμών αυτών. Οι συντεταγμένες αυτές αποδίδονται επίσης σε τύπους αναπαραστάσεων, σύμφωνα με τους οποίους λαμβάνει χώρα ένας μετασχηματισμός. Η γνώση των ιδιοτήτων μετασχηματισμού των συναρτήσεων αυτών είναι καθοριστική προκειμένου να προσδιοριστούν οι κανόνες επιλογής για τις δονήσεις σε ένα φάσμα Raman.

250

Π1.5. Κανόνες επιλογής για δονητικές μεταβάσεις

Όταν ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία μεταβάλλει τη διπολική ροπή του μ. Η διπολική ροπή είναι ένα διάνυσμα με συνιστώσες μ_x, μ_y, μ_z. Κατά την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας οι συνιστώσες της διπολικής ροπής μετασχηματίζονται σαν συνέπεια της λειτουργίας μετασχηματισμού, με τρόπο όμοιο με αυτό των διανυσμάτων T_x, T_y, T_z ή των Καρτεσιανών συντεταγμένων x, y, z. Οι αλλαγές στη διπολική ροπή σχετίζονται με βασικές μεταβάσεις μετα δονητικών ενεργειακών επιπέδων του μορίου κατά την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Μια θεμελιώδης μετάβαση είναι ενεργή στο υπέρυθρο, εάν η κανονική δόνηση ανήκει στην ίδια αναπαράσταση με αυτή των Καρτεσιανών συντεταγμένων. Οι δονήσεις, οι οποίες είναι ενεργές στο υπέρυθρο, μπορούν να προκύψουν απευθείας από τη σχετική στήλη του πίνακα χαρακτήρων.

Μια δόνηση είναι ενεργή στο Raman, εάν σχετίζεται με μεταβολή στη διπολική ροπή λόγω μεταβολής στη μοριακή πολωσιμότητα. Η πολωσιμότητα είναι και αυτή ένα διάνυσμα με συνιστώσες α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}. Οι συνιστώσες του διανύσματος της πολωσιμότητας μετασχηματίζονται όμοια με τα γινόμενα και τους συνδυασμούς των Καρτεσιανών συντεταγμένων που δηλώνονται σαν δείκτες στην πολωσιμότητα. Μια θεμελιώδης δονητική μετάβαση είναι ενεργή στο φάσμα Raman, εάν η κανονική δόνηση ανήκει στην ίδια αναπαράσταση με αυτή των γινομένων των Καρτεσιανών συντεταγμένων. Οι δονήσεις, οι οποίες είναι ενεργές στο Raman, μπορούν να προκύψουν και αυτές απευθείας από τη σχετική στήλη του πίνακα χαρακτήρων.

Π1.6. Προσδιορισμός του πλήθους και του τύπου των μοριακών μεταβάσεων

Προκειμένου να προσδιοριστεί το πλήθος των δονήσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα δεδομένο μόριο και είναι ενεργές στο Raman ή/και στο IR, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

1. Αρχικά γίνεται εκτίμηση των στοιχείων συμμετρίας του μορίου και της ομάδας σημείου που ανήκει.

2. Γνωρίζοντας το πλήθος των ατόμων που περιέχει το μόριο, μπορεί να προσδιοριστεί η γενική αναπαράσταση Γ του μορίου. Η αναπαράσταση αυτή λαμβάνεται

εφαρμόζοντας σε όλα τα άτομα, όλες τις δυνατές λειτουργίες συμμετρίας του μορίου. Η ανάλυση της κίνησης ενός μορίου γίνεται σε τρεις διευθύνσεις κατά τους άξονες x, y, z του Καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων. Έτσι αν N είναι το πλήθος των ατόμων στο μόριο, τότε προκύπτουν 3Ν μετατοπίσεις, όσοι είναι και οι βαθμοί ελευθερίας όλων των ατόμων στο μόριο. Οι δονήσεις που ορίζονται κατά αυτό τον τρόπο περιλαμβάνουν και τις εσωτερικές δονήσεις του μορίου (ελεύθερες δονήσεις) και τις δονήσεις του μορίου θεωρούμενου σαν σύνολο. Κάθε λειτουργία συμμετρίας εφαρμόζεται σε όλα τα άτομα του μορίου και εκφράζεται μέσω ενός πίνακα με 3Ν γραμμές και 3Ν στήλες. Εάν μετρηθούν οι χαρακτήρες των πινάκων αυτών, δηλαδή το άθροισμα των στοιχείων της κύριας διαγώνιου, λαμβάνονται οι χαρακτήρες της αναπαράστασης Γ που προκύπτει για όλες τις δονήσεις του μορίου. Η θεωρία ομάδων επιτρέπει τον υπολογισμό του συνολικού αριθμού των δονήσεων. Προκειμένου να εξαγθεί ο αριθμός των δονήσεων που ενδιαφέρουν από τη σκοπιά της μοριακής φασματοσκοπίας, πρέπει να αφαιρεθούν από το συνολικό αριθμό δονήσεων οι μεταφορικές και περιστροφικές δονήσεις του μορίου σαν σύνολο. Οι μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις κατά τις διευθύνσεις x, y, z είναι συνολικά έξι, ενώ αν το μόριο είναι γραμμικό ανέρχονται σε πέντε.

Μετά τον προσδιορισμό της γενικής αναπαράστασης, η οποία σχετίζεται με τις μετατοπίσεις όλων των ατόμων του μορίου, μπορεί να βρεθεί ο αριθμός των ενεργών μεταβάσεων ενός μορίου, δηλαδή ο αριθμός των κορυφών σε ένα φάσμα. Αυτό γίνεται αφαιρώντας τις μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις του μορίου από το συνολικό αριθμό των δονήσεων.

Π2.1.Αποτελέσματα Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής

#----- Δομή 1 ICSD #87894 Sr (B P O5)------

D(calc) 3.77

Title Borophosphates - a neglected class of compounds: the crystal structures of M(II) (B P O5) (M(II) = Ca, Sr) and Ba3 (B P3 O12)

Author(s)Kniep, R.;Goezel, G.;Eisenmann, B.;Roehr, C.;Asbrand, M.;Kizilyalli,M.ReferenceAngewandte Chemie (German Edition) (1994), 106(7), 791-793

cell 6.84881 6.8488 fractional	1 6.81592 90. 90	. 120.	
Sr	0.3941	0.3941	0.5
В	0.892	0.892	0.5
Р	0.4023	0.4023	0
0	0.3406	0.1977	0.8773
0	0.5734	0.4363	0.1393
0	-0.0516	-0.0516 0	



#----- Δομή 2 for ICSD #50739 Sr2 (B2 O5)------

D(calc)3.76TitleCrystal and electronic structures and linear optics of strontiumpyroborate

Author(s) Lin, Q.-S.;Cheng, W.-D.;Chen, J.-T.;Huang, J.-S. Reference Journal of Solid State Chemistry (1999), 144, 30-34



cell

7.7194 5.3411 11.8732 90. 92.712 90.

fractional			
Sr	0.623199	0.40981	0.340695
Sr	0.117679	0.45021	0.367495
0	0.35717	0.1511	0.35174
0	0.60717	0.2121	0.14044
0	0.90137	0.0921	0.33134
0	0.85377	0.6981	0.42794
0	0.74637	0.1011	0.49274
В	0.6601	0.0682	0.59506
В	0.8391	0472	0.41596

#----- Δομή 6 ICSD #26890 B (P O4)------

D(calc) 2.82

TitleDie Kristallstruktur von B P O4 und B As O4Author(s)Schulze, G.E.R.ReferenceZeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie derElementarprozesse, Aufbau der Materie(1934), 24, 215-240

#B (P O4)



 4.3326
 4.3326
 6.6408
 90.90.90.

 fractional
 P
 0
 0

 B
 0
 0.5
 0.25

 O
 0.138
 0.26
 0.131

#----- Δομή 7 ICSD #18109 Sr3 (P O4)2------

D(calc) 4.56
Title Note on the symmetry and cell of calcium orthovanadate
Author(s) Redden, M.J.;Buerger, M.J.
Reference Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977) (1969), 129, 459-460 Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw (2002), 1, 1-123



cell

7.2952 7.2952 7.2952 43.353 43.353 43.353 fractional

Sr	0 (5 0	
Sr	0.2084	0.2084	0.2084
Р	0.4128	0.4128	0.4128
0	0.333	0.333	0.333
0	0.279	0.279	0.753

#----- **Δομή** 11 ICSD #95300 Sr (B4 O7)-----

D(calc) 3.99

Title The crystal structure and NLO property of strontium tetraborate Sr B4 O7 Author(s) Pan, F.;Wang, R.-J.;Wei, J.-Z.;Shen, G.-Q.;Wang, X.-Q.;Shen, D.-Z. Reference Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao



cell 10.7242 4.4473 4.239211 90 90 90

fractional

Sr	0	.28800	.00000
0	0	.72600	.57600
0	.14100	.14300	.54100
0	.36500	.22600	.63200
0	.27700	.36800	.13600
В	.12200	.82600	.46900
В	.25100	.32100	.49500

- (1) Tuller, H. L.; Button, D. P.; Uhlmann, D. R. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1980, 40, 93.
- (2) Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Bradley, D. J.; Hill, M. J. C.; McGrath, J. L.; Bye, A. D. *Journal of Materials Science* 1994, *29*, 6379.
- (3) Pecsok R.L., S. L. D., Cairns T., Mc William I.G. Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση; Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός: Αθήνα, 1980.
- (4) Donald, I. W. Journal of Materials Science 1993, 28, 2841.
- (5) Tummala, R. R. *Glasses for Electronic Applications*; American Ceramic Society, 1990.
- (6) R.K. Brow, R.D. Watkins, US Patent No. 5, 1992.
- (7) Lawless, W. N. *Ferroelectrics 3* 1972; Vol. 287.
- (8) S.L. Swartz, E. B., A.S. Bhalla; Am. Ceram. Soc. Bull, 1988; Vol. 67.
- (9) O.P. Thakur, D. K., O. Parkash, L. Pandey; Bull. Mater. Sci, 1995; Vol. 18.
- (10) Wilder, J. A. Sandia Nat. Labs, Albuquerque, November 1978.
- (11) Ott, M. A. T. a. W. R.; Amer. Ceram. Soc. Bull., 1978; Vol. 57.
- (12) R.M. Klein, A. G. K. a. C. L. Q.; Am. Ceram. Bull., 1978; Vol. 57.
- (13) Ezz-Eldin, F. M. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* Journal of Non-Crystalline Solids 2008; Vol. 354.
- (14) W.H.Zachariasen J.Chem.Phys 1932, 5.
- (15) Καρακασίδης Μ.Α., "Σημειώσεις για το μάθημα Υάλων και Οπτικών Υλικών", Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2003.
- (16) B.E.Warren J.Appl.Phys 1942, 602, 13.
- (17) Ιατρίδης Β., Ε.Μ.Π., Τμήμα Χημικών Μηχανικών, "Η δομή του γυαλιού", 1983.
- (18) Rawson. H., "*Properties and applications of glass*", *1st edition*; Elsevier Scientific Publishing Co: Amsterdam, 1980.
- (19) B.C. Sales, L.A.Boatner, J. Non-Cryst. Solids, 1986; Vol. 79.
- (20) Scaglioni Or., *L' industria del vetro per contenitori e "tableware"*; Faenza Editrice: Italy, 1952.
- (21) Goodman C. H. L., *A new way of looking at glass*, Glass Technology 1987; Vol. 28.
- (22) Zallen, R. The Physics of Amorphous Solids; Wiley Classics Library 1998.
- (23) Elliot, R. Amorphous Materials Longman, 1984.
- (24) Waseda, Y. *The Structure of Non Crystalline Materials*; McGraw-Hill, 1981.
- (25) A.Paul Chemistry of Glasses 1990.
- (26) Van Wazer, J. R. *Phosphorus and its compounds*; Interscience Publishers Ltd: London, 1958.
- (27) Rao, K. J. Structural Chemistry of Glasses; Elsevier, 2002.
- (28) Χατζηϊωάννου, Θ. Π. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εργαστηριακές Ασκήσεις Ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας 1996.
- (29) Σιώζιος Α., Διπλωματική Εργασία "Ανάπτυξη υμενίων νιτριδίου του αλουμινίου και χαρακτηρισμός τους με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ", Ιωάννινα, 2011.
- (30) Κώστας, Β., Μεταπτυχιακή Εργασία Σύνθεση και χαρακτηρισμός μεσοπορώδων υλικών MCM-41 Ιωάννινα, 2008.
- (31) Meller, J. In *Encyclopedia of Life Sciences*; Nature Publishing Group: 2001.

- (32) Tildesley, M. P. A. a. D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford.
- (33) O'Keeffe, M. D., B.; Gibbs, G. V J. Phys. Chem 1985, 89.
- (34) Uchino, T.; Ogata, Y. Journal of Non-Crystalline Solids 1995, 181, 175.
- (35) Uchino, T. Y., T J. Non-Cryst. Solids 2000, 263 & 264, 180.
- (36) Simandiras, E. D.; Liakos, D. G. *The Journal of Physical Chemistry A* 2004, *108*, 3854.
- (37) Hartree D. R., The Calculations of Atomic Structures, *Wiley* 1957.
- (38) Nakai, M.; Hayashi, A.; Morimoto, H.; Tatsumisago, M.; Minami, T. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan 2001, 109, 1010.
- (39) Takebe, H.; Nonaka, W.; Kubo, T.; Cha, J.; Kuwabara, M. *Journal of Physics* and Chemistry of Solids 2007, 68, 983.
- (40) Bekaert, É.; Montagne, L.; Delevoye, L.; Palavit, G.; Revel, B. Comptes Rendus Chimie 2004, 7, 377.
- (41) Reis, S. T.; Karabulut, M.; Day, D. E. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 292, 150.
- (42) Hudgens, J. J.; Martin, S. W. Journal of the American Ceramic Society 1993, 76, 1691.
- (43) H.Keller, J. G. a. Z.Anorg.Chem 1953, 272.
- (44) Mozzi, R. L., Warren, B.E Journal of Applied Crystallography 1970, 3, 251.
- (45) Bray, P. J.; Feller, S. A.; Jellison Jr, G. E.; Yun, Y. H. Journal of Non-Crystalline Solids 1980, 38-39, 93.
- (46) Jellison G.E, J., et al J. Chem. Phys 1977, 66, 802.
- (47) Johnson, P. A. V.; Wright, A. C.; Sinclair, R. N. Journal of Non-Crystalline Solids 1982, 50, 281.
- (48) Windisch Jr, C. F.; Risen Jr, W. M. Journal of Non-Crystalline Solids 1982, 48, 307.
- (49) Kamitsos, E. I.; Chryssikos, G. D.; Karakassides, M. A. Journal of Non-Crystalline Solids 1990, 123, 283.
- (50) Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A. *Physics and Chemistry of Glasses* 1989, 30, 19.
- (51) Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A.; Chryssikos, G. D. Journal of Physical Chemistry 1986, 90, 4528.
- (52) Bril, T. W., "Raman Spectroscopy of crystalline and vitreous borates" *Philips Res Rep Suppl*, 1976.
- (53) Καρακασίδης Μ.Α, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Διδακτορική Διατριβή " Φασματοσκοπικές μελέτες Raman και υπερύθρου βορικών υάλων", 1990.
- (54) Furukawa, T.; White, W. B. Journal of Materials Science 1980, 15, 1648.
- (55) Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley: New York, 1978.
- (56) Krogh-Moe Phys. Chem. Glasses 1965, 6, 46.
- (57) Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A.; Chryssikos, G. D. *Physics and Chemistry of Glasses* 1987, 28, 203.
- (58) Koo, J.; Bae, B. S.; Na, H. K. Journal of Non-Crystalline Solids 1997, 212, 173.
- (59) Brow, R. K.; Tallant, D. R.; Myers, S. T.; Phifer, C. C. Journal of Non-Crystalline Solids 1995, 191, 45.

- (60) Koudelka, L.; Mošner, P. Journal of Non-Crystalline Solids 2001, 293-295, 635.
- (61) Villa, M.; Scagliotti, M.; Chiodelli, G. Journal of Non-Crystalline Solids 1987, 94, 101.
- (62) Chryssikos, G. D.; Bitsis, M. S.; Kapoutsis, J. A.; Kamitsos, E. I. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1997, 217, 278.
- (63) Karakassides, M. A.; Saranti, A.; Koutselas, I. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, *347*, 69.
- (64) Saranti, A.; Koutselas, I.; Karakassides, M. A. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2006, *352*, 390.
- (65) Tatsumisago, M.; Kowada, Y.; Minami, T. *Physics and Chemistry of Glasses* 1988, 29, 63.
- (66) G.L.Saout et al, J.Raman Spectr, 2002; Vol. 33, 740-746.
- (67) Hudgens, J. J.; Brow, R. K.; Tallant, D. R.; Martin, S. W. Journal of Non-Crystalline Solids 1998, 223, 21.
- (68) Bruni, S.; Cariati, F.; Narducci, D. Vibrational Spectroscopy 1994, 7, 169.
- (69) Koudelka, L.; Mošner, P. Materials Letters 2000, 42, 194.
- (70) Scagliotti, M.; Villa, M.; Chiodelli, G. Journal of Non-Crystalline Solids 1987, 93, 350.
- (71) Raguenet, B.; Tricot, G.; Silly, G.; Ribes, M.; Pradel, A. Solid State Ionics 2012, 208, 25.
- (72) Lee, S.; Kim, J.; Shin, D. Solid State Ionics 2007, 178, 375.
- (73) A. Osaka, M. I., K. Takahashi 1988, 96, 521.
- (74) Kamitsos, E. I.; Chryssikos, G. D. *Journal of Molecular Structure* 1991, 247, 1.
- (75) Winterstein-Beckmann, A.; Möncke, D.; Palles, D.; Kamitsos, E. I.; Wondraczek, L. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2013, *376*, 165.
- (76) Spectrochimica Acta; Vol. 47A, p 1117-1126.
- (77) Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A.; Chryssikos, G. D. Journal of Physical Chemistry 1987, 91, 1073.
- (78) Chryssikos, G. D.; Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A. *Physics and Chemistry of Glasses* 1990, *31*, 109.
- (79) E.N.Boulus, N. J. K. J. Am. Ceram. Solids 1994, 154, 172/174.
- (80) Lim, J. W.; Schmitt, M. L.; Brow, R. K.; Yung, S. W. Journal of Non-Crystalline Solids 2010, 356, 1379.
- (81) Efimov, A. M. Journal of Non-Crystalline Solids 1997, 209, 209.
- (82) Shih, P. Y.; Ding, J. Y.; Lee, S. Y. *Materials Chemistry and Physics* 2003, 80, 391.
- (83) Meyer, K. Journal of Non-Crystalline Solids 1997, 209, 227.
- (84) Meyer, K. *Physics and Chemistry of Glasses* 2001, 42, 79.
- (85) Harcharras, M.; Ennaciri, A.; Rulmont, A.; Gilbert, B. Spectrochimica Acta -Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 1997, 53, 345.
- (86) Shih, P. Y.; Yung, S. W.; Chin, T. S. Journal of Non-Crystalline Solids 1999, 244, 211.
- (87) Moustafa, Y. M.; El-Egili, K. Journal of Non-Crystalline Solids 1998, 240, 144.
- (88) Varsamis, C. P.; Kamitsos, E. I.; Chryssikos, G. D. *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* 1999, 60, 3885.
- (89) Wu, K.; Lee, S.-Y. The Journal of Physical Chemistry A 1997, 101, 937.
- (90) Kamitsos, E. I.; Chryssikos, G. D. Solid State Ionics 1998, 105, 75.

- (91) Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A.; Chryssikos, G. D. Journal of Physical Chemistry 1987, 91, 5807.
- (92) Exarbos, G. J.; Miller, P. J.; Risen Jr, W. M. *The Journal of Chemical Physics* 1974, 4145.
- (93) Rao, K. J.; Elliott, S. R. Journal of Non-Crystalline Solids 1981, 46, 371.
- (94) Kamitsos, E. I.; Risen Jr, W. M. Journal of Non-Crystalline Solids 1984, 65, 333.
- (95) Gervais, F.; Blin, A.; Massiot, D.; Coutures, J. P.; Chopinet, M. H.; Naudin, F. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1987, *89*, 384.
- (96) C.I. Merzbacher, W. B. W. Am. Mineral 1988, 37.
- (97) Kamitsos, E. I.; Patsis, A. P.; Chryssikos, G. D. Journal of Non-Crystalline Solids 1993, 152, 246.
- (98) Kamitsos, E. I. Journal of Physical Chemistry 1989, 93, 1604.
- (99) Wright, A. C.; Vedishcheva, N. M.; Shakhmatkin, B. A. Journal of Non-Crystalline Solids 1995, 192-193, 92.
- (100) E.I. Kamitsos, J. A. K., G.D. Chryssikos, J.M. Hut-chinson, A.J. Pappin, M.D. Ingram, J.A. Duffy *Phys. ChemGlasses* 1995, *36*, 141.
- (101) E.I. Kamitsos, A. P. P., G.D. Chryssikos, J.A. Kapoutsis Chim. Chronica 1994, New Ser. 23, 245.
- (102) Kamitsos, E. I.; Yiannopoulos, Y. D.; Jain, H.; Huang, W. C. *Physical Review B* - Condensed Matter and Materials Physics 1996, 54, 9775.
- (103) Statistical Design and Analysis of Microarray and RNA, "Handout for Statistics", seq Experiments PDF 416.
- (104) Interdépartemental de Spectroscopie Electronique, "WinSpec 2.09", Namur, Belgium.
- (105) Yiannopoulos, Y. D.; Chryssikos, G. D.; Kamitsos, E. I. *Physics and Chemistry of Glasses* 2001, *42*, 164.
- (106) Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A.; Chryssikos, G. D. Solid State Ionics 1988, 28-30, 687.
- (107) Konidakis, I.; Varsamis, C. P. E.; Kamitsos, E. I.; Möncke, D.; Ehrt, D. *Journal of Physical Chemistry C* 2010, *114*, 9125.
- (108) Δ.Αναγνωστόπουλος, Δ. Γ., Μ.Α.Καρακασίδης και Δ.Παπαγιάννης In Εργαστηριακές Ασκήσεις για το μάθημα "Εργαστήριο Υλικών Ι 2009, p 11.
- (109) Kniep, R.; Gözel, G.; Eisenmann, B.; Röhr, C.; Asbrand, M.; Kizilyalli, M. *Angewandte Chemie (International Edition in English)* 1994, *33*, 749.
- (110) Shi, Y.; Liang, J.; Zhang, H.; Liu, Q.; Chen, X.; Yang, J.; Zhuang, W.; Rao, G. *Journal of Solid State Chemistry* 1998, *135*, 43.
- (111) Sedmale, G.; Vaivads, J.; Sedmalis, U.; Kabanov, V. O.; Yanush, O. V. Journal of Non-Crystalline Solids 1991, 129, 284.
- (112) Zhai, S.; Liu, A.; Xue, W.; Song, Y. Solid State Communications 2011, 151, 276.
- (113) Tokonami, K. S. a. M. Mineral J 1990, 15, 141.
- (114) Rouse Jr, G. B.; Miller, P. J.; Risen Jr, W. M. Journal of Non-Crystalline Solids 1978, 28, 193.
- (116) Guignard, M.; Albrecht, L.; Zwanziger, J. W. Chemistry of Materials 2007, 19, 286.
- (117) Takata, S.; Nakamura, S.; Cha, J.; Takebe, H.; Kuwabara, M.; Soma, M.; Suzuki, G.; Tanaka, S. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* 2009, *117*, 783.

- (118) Hayashi, A.; Konishi, T.; Tadanaga, K.; Minami, T.; Tatsumisago, M. *Journal* of Non-Crystalline Solids 2004, 345-346, 478.
- (119) Ehrt, D. Journal of Non-Crystalline Solids 2008, 354, 546.
- (120) Morinaga, K.; Fujino, S. Journal of Non-Crystalline Solids 2001, 282, 118.
- (121) Cha, J.; Kubo, T.; Takebe, H.; Kuwabara, M. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan 2008, 116, 915.
- (122) J.E.Shelby J.Am. Ceram. Soc 1988, 71, 254.
- (123) Zeyer-Düsterer, M.; Montagne, L.; Palavit, G.; Jäger, C. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 2005, 27, 50.
- (124) Elbers, S.; Strojek, W.; Koudelka, L.; Eckert, H. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 2005, 27, 65.
- (125) Raskar, D.; Rinke, M. T.; Eckert, H. Journal of Physical Chemistry C 2008, 112, 12530.
- (126) A.Saitoh et al, Materials Chemistry and Physics, 1-9, 2014.
- (127) Konijnendijk, W. L.; Stevels, J. M. Journal of Non-Crystalline Solids 1975, 18, 307.
- (128) Chryssikos, G. D.; Kapoutsis, J. A.; Patsis, A. P.; Kamitsos, E. I. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 1991, 47, 1117.
- (129) Brow, R. K.; Tallant, D. R.; Turner, G. L. Journal of the American Ceramic Society 1996, 79, 2410.
- (130) Velli, L. L.; Varsamis, C. P. E.; Kamitsos, E. I.; Möncke, D.; Ehrt, D. *Physics and Chemistry of Glasses* 2005, *46*, 178.
- (131) Σαράντη Α., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Διδακτορική Διατριβή "Βιοενεργές ύαλοι και βιοσυμβατά κεραμικά υλικά με βάση το P₂O₅",2009.
- (132) Sobha, K. C.; Rao, K. J. Proceedings of the Indian Academy of Sciences -Chemical Sciences 1995, 107, 573.
- (133) J.A.Duffy, M. D. I. Chem. Phys, 54, 443.
- (134) Yung, H.; Shih, P. Y.; Liu, H. S.; Chin, T. S. Journal of the American Ceramic Society 1997, 80, 2213.
- (135) Harish Bhat, M.; Berry, F. J.; Jiang, J. Z.; Rao, K. J. Journal of Non-Crystalline Solids 2001, 291, 93.
- (136) J.Wong, C. A. A. Glass Structure by Spectroscopy New York, 1976.
- (137) Bekaert, E.; Montagne, L.; Delevoye, L.; Palavit, G.; Wattiaux, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, *345-346*, 70.
- (138) Hémono, N.; Chenu, S.; Lebullenger, R.; Rocherullé, J.; Kéryvin, V.; Wattiaux, A. *Journal of Materials Science* 2010, 45, 2916.
- (139) Gibb, T. C.; Greatrex, R.; Greenwood, N. N.; Kaspi, P. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications 1971, 319.
- M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J.

Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, ; CT, W., Ed. 2004.

- (141) Gaussian, IncWallingford, CT, Gauss view 4.1.2, 2004.
- (142) Wright, A. C.; Hulme, R. A.; Grimley, D. I.; Sinclair, R. N.; Martin, S. W.; Price, D. L.; Galeener, F. L. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1991, *129*, 213.
- (143) Stefanovsky, S. V.; Shiryaev, A. A.; Zubavichus, Y. V.; Purans, J. J. *Inorganic Materials: Applied Research* 2013, *4*, 265.
- (144) K.M.Wetherall, D. M. P., R.J.Newport, G.Mountjoy J.Phys:Condens.Matter 2009, 21, 9.
- (145) Hoppe, U.; Walter, G.; Stachel, D. *Physics and Chemistry of Glasses* 1992, *33*, 216.
- (146) Mulliken, R. S. The Journal of Chemical Physics 1955, 23, 1833.
- (147) C. Inorg. Chem, 1968; Vol. 7, 1345.
- (148) Barbier J, Echard J-P, Acta Crystallogr, 1998; 2, Vol. 54.
- (149) Cornilsen BC, Condrate RA Sr J. Solid State Chem 1978, 23, 375.
- (150) Nyquist RA, P. C., Leugers MA, Kagel RO. *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*; Raman Spectra. Academic Press: San Diego; Vol. 2.
- (151) Boudin S, G. A., Borel MM, Leclaire A, Raveau B. In Acta Crystallogr 1993; Vol. 49, p 2062.
- (152) Cornilsen BC, C. R. S. J. Inorg. Nucl. Chem 1979, 41, 602.
- (153) Pople, J. A.; Schleyer, P. V.; Hehre, W. J.; Radom, L. AB INITIO molecular orbital theory, 1986.
- (154) R.Dovesi, V. R. S., C.Roetti; Torino, U. d., Ed. Torino, 1993.
- (155) Milman, V.; Winkler, B.; White, J. A.; Pickard, C. J.; Payne, M. C.; Akhmatskaya, E. V.; Nobes, R. H. *International Journal of Quantum Chemistry* 2000, 77, 895.
- (156) Delley, B. Journal of Physics Condensed Matter 2010, 22.
- (157) Boiko, G. G.; Andreev, N. S.; Parkachev, A. V. Journal of Non-Crystalline Solids 1998, 238, 175.
- (158) Cormier, G.; Capobianco, J. A.; Monteil, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1994, *168*, 115.
- (159) Tischendorf, B. C.; Alam, T. M.; Cygan, R. T.; Otaigbe, J. U. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2003, *316*, 261.
- (160) Hoppe, U.; Stachel, D.; Beyer, D. Physica Scripta T 1995, T57, 122.
- (161) Krogh-Moe, J. 1974; Vol. 747.
- (162) Krogh-Moe, J. 1974; Vol. 578.
- (163) Krogh-Moe, J. 1972; Vol. 1571.
- (164) Varsamis, C.-P. E.; Vegiri, A.; Kamitsos, E. I. *Physical Review B* 2002, 65, 104203.
- (165) Takebe, H.; Harada, T.; Kuwabara, M. Journal of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 709.
- (166) Ducel, J. F.; Videau, J. J. Materials Letters 1992, 13, 271.
- (167) Marotta, A.; Buri, A.; Branda, F.; Pernice, P.; Aronne, A. Journal of Non-Crystalline Solids 1987, 95-96, 593.
- (168) Tsuchiya, T.; Moriya, T. Journal of Non-Crystalline Solids 1980, 38-39, 323.
- (169) Weyl, N. J. K. a. W. A. J. Am. Ceram. Sot 1941, 24, 342.
- (170) Navarro, I. L. M. a. J. M. F. Bol. Sot. Espan. Ceram., 1962, 9, 721.

- (171) Becherescu, D.; Cristea, V.; Menessy, I. Glastech Ber 1970, 43, 91.
- (172) Ray, N. H.; Lewis, C. J. Journal of Materials Science 1972, 7, 47.
- (173) Takahashi, K. Advances in Glass Technology Technical paper of the VIth.I.C.G. Washington D.C, 1962.
- (174) Beekenkamp, P. a. H., G.E.C 1966, 419.
- (175) Ray, N. H. Physics and Chemistry of Glasses 1975, 16, 75.
- (176) J. Lesko, M. D. a. J. T., 1984; Vol. 49.
- (177) Beenkamp, P.; Philips Res. Rep. Suppl., 1966.
- (178) Yun, Y. H.; Bray, P. J. Journal of Non-Crystalline Solids 1978, 30, 45.
- (179) Bauer, H. Habilitationsschrift, Karlsruhe 1963.
- (180) Rockett, P. R. a. T. J. J. Am. Ceram. Soc 1974, 57, 501.
- (181) Ushakov, N. F. B. a. D. F., 1976; Vol. 1&2.
- (182) A.P. Molotshko, Z. N. S. a. I. L. R. Izv. Akad. Nauk BSSR 1980.
- (183) Youssef, N. H.; Belkhiria, M. S.; Videau, J. J.; Benamara, M. Materials Letters 2000, 44, 269.
- (184) Lee, E. T. Y.; Taylor, E. R. M. In *Proceedings of SPIE The International* Society for Optical Engineering 2004; Vol. 5350, p 147.
- (185) Brow, R. K. Journal of Non-Crystalline Solids 1996, 194, 267.
- (186) Holland, D.; Howes, A. P.; Smith, M. E.; Hannon, A. C. Journal of Physics Condensed Matter 2002, 14, 13609.
- (187) Lim, J. W.; Yung, S. W.; Brow, R. K. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2011, 357, 2690.
- (188) Takebe, H.; Kuwabara, M.; Komori, M.; Fukugami, N.; Soma, M.; Kusuura, T. *Optics Letters* 2007, *32*, 2750.
- (189) Takebe, H.; Kobatake, T.; Saitoh, A. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 2013, 54, 182.
- (190) Ray, N. H. Journal of Non-Crystalline Solids 1974, 15, 423.
- (191) Hoppe, U. Journal of Non-Crystalline Solids 1996, 195, 138.
- (192) O.V. Mazurin, M. V. S., T.P. Shvaiko-Shvaikobkaya Handbook of Glass Data: Part A; Elsevier: Amsterdam, 1983.
- (193) Schott, A. W. a. O. Annalen der Physik 1894, 287, 730.
- (194) Turner, S. E. a. W. E. S. Journal of the Society of Glass Technology (GB 1922, 6, 228.
- (195) Turner, S. C. W. a. W. E. S. Journal of the Society of Glass Technology (GB) 1934, 18, 268.
- (196) W. Bitz, F. W. a. L. F. Glastechnische Berichte 1938, 16, 131.
- (197) Morey, G. W. Rheinhold Pub. Co. New York 1954.
- (198) Huggins, M. L. Journal of the optical society of America (USA) 1940, 30, 420.
- (199) F.Told Glastechnische Berichte (Germany) 1960, 33, 303.
- (200) Becker, E. K. a. H. 1949, 260, 185.
- (201) Bobkova, M. A. B. a. N. M. Silikettechaik (Germany) 1959, 10, 2.
- (202) Jen, J. S.; Kalinowski, M. R. Journal of Non-Crystalline Solids 1980, 38-39, 21.
- (203) A.M. Sanad, A. G. M., F.A. Moustafa and A.A. El-Mongy *Central Glass and Ceramic Research Institute Bulletin* 1985, *32*, 5356.
- (204) Burgess, M.; McClarnon, D.; Affatigato, M.; Feller, S. Journal of Non-Crystalline Solids 2008, 354, 3491.
- (205) N.P.Lower et al., Journal of non-crystalline solids 2001, 293-295.
- (206) M.J.Park, P. J. B. Phys. Chem. Glasses 1972, 13, 50.

- (207) Bunker, B. C.; Arnold, G. W.; Wilder, J. A. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1984, 64, 291.
- (208) Liu, Q. X., X.M. Chen, and X. Li *Journal of Wuhan University of Technology* 1996, *18*, 26.
- (209) Van Wazer, J. R.; Holst, K. A. Journal of the American Chemical Society 1950, 72, 639.
- (210) Veléz, M. H.; Tuller, H. L.; Uhlmann, D. R. Journal of Non-Crystalline Solids 1982, 49, 351.
- (211) Zhang, Z.; Hirao, K.; Soga, N. Journal of Non-Crystalline Solids 1991, 135, 62.
- (212) Jiawanjun Shi, University of Missouri-Rolla, "Properties of alkaline-resistant calcium-iron-phosphate glasses", 2007.
- (213) Takebe, H.; Baba, Y.; Kuwabara, M. Journal of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 3088.
- (214) Jermoumi, T.; Hafid, M.; Niegisch, N.; Mennig, M.; Sabir, A.; Toreis, N. *Materials Research Bulletin* 2002, *37*, 49.
- (215) Bengisu, M.; Brow, R. K.; Yilmaz, E.; Moguš-Milanković, A.; Reis, S. T. Journal of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 3668.
- (216) Harada, T.; In, H.; Takebe, H.; Morinaga, K. *Journal of the American Ceramic Society* 2004, 87, 408.
- (217) Jong Wook (Austin) Lim, Missouri university of Science and technology, " The properties and structure of tin phosphate glasses modified with other oxides", 2010.
- (218) Shyu, Jiin-Jyh Yeh, Chih-Hsien.," Formation and properties of SnO–MgO– P₂O₅ glasses " *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 4772-4777.