

ΔΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΜΟΡΦΟΥ ΜΕΤΑΒΟΡΙΚΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Ε.Ι.ΚΑΜΠΤΣΟΣ, Μ.Α.ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ, Α.Π.ΠΑΤΣΗΣ, Γ.Δ.ΧΡΥΣΙΚΟΣ

ΚΕΝΤΡΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΘΝΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΕΡΕΥΝΩΝ
Βασ. Κωνσταντίνου 48, Αθήνα 116 35

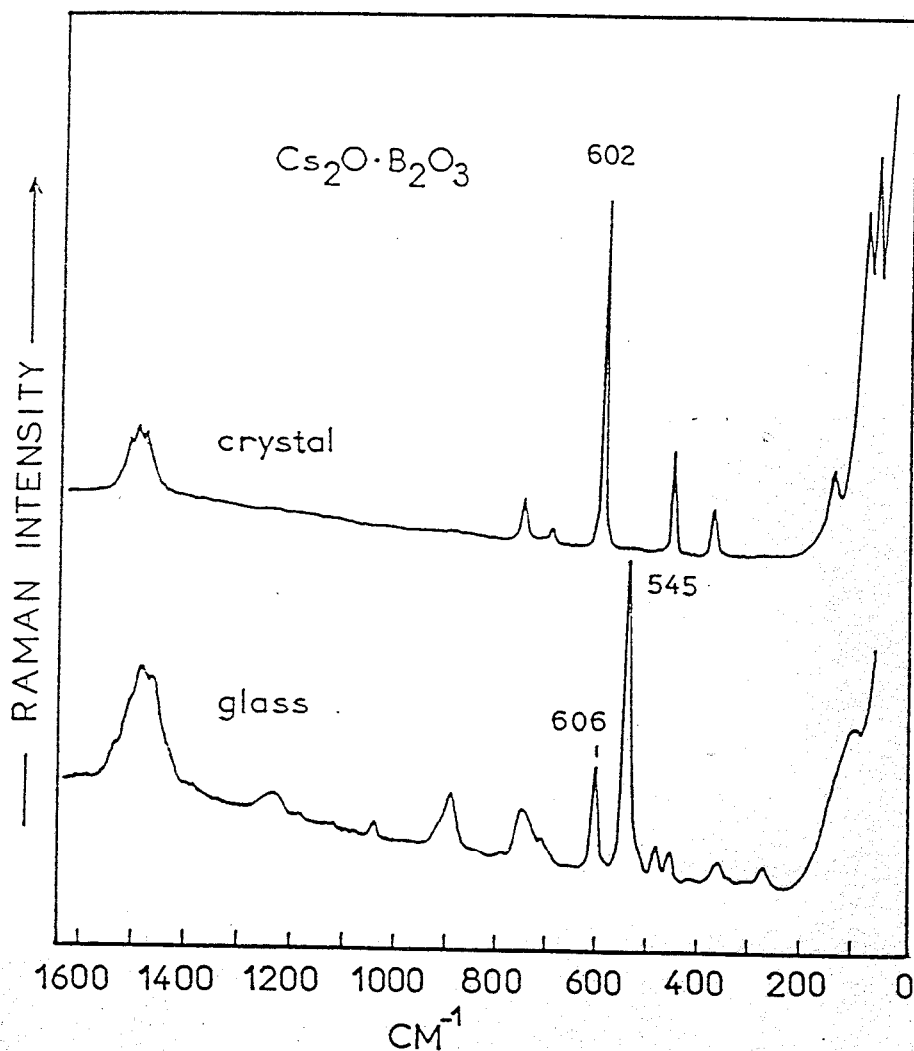
Η δομική μελέτη των βορικών γυαλιών είναι αντικείμενο εντατικής έρευνας τα τελευταία 30 χρόνια λόγω της πολυπλοκότητας αλλά και του τεχνολογικού ενδιαφέροντος που αυτά παρουσιάζουν. Η φύση των δεσμών βορίου-οξυγόνου επιτρέπει την σταθεροποίηση βορικών τριγώνων και τετραέδρων, και τον σχηματισμό σύνθετων χαρακτηριστικών μονάδων (δακτυλίων, αλυσίδων κ.λπ.) Οι πρώτες δονητικές μελέτες βορικών γυαλιών με φασματοσκοπία υπερύθρου κατέδειξαν ότι τέτοιες μονάδες, γνωστές ήδη από την δομή κρυσταλλικών ενώσεων με ανάλογη σύσταση, συνιστούν το πλέγμα των γυαλιών, αν και η μεταξύ τους σύνδεση δεν επιτρέπει την διατήρηση της συμμετρίας ευρείας έκτασης (long range order). Τα ευρήματα αυτά αποτέλεσαν τη βάση της θεωρίας του Krogh-Moe για την δομή των γυαλιών (1). Έκτοτε η χρήση της φασματοσκοπίας laser-Raman επέτρεψε την μελέτη συστημάτων που δεν υπακούουν στη θεωρία του Krogh-Moe και αναμένεται να οδηγήσει στη διατύπωση μιας νέας, πιο γενικευμένης θεώρησης.

Σ' αυτά τα πλαίσια εντάσσεται η μελέτη κρυσταλλικών και αμόρφων στερεών που γίνεται στο εργαστήριό μας κυρίως με μεθόδους Raman και Fourier Transform infrared. Εδώ διερευνούμε τις δομικές διαφορές που υπάρχουν μεταξύ άμορφου και κρυσταλλικού μεταβορικού καισίου ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) και παρουσιάζουμε την προκαταρκτική μελέτη των δομικών μεταβολών που συνεπάγεται η κρυστάλλωση του γυαλιού με αυτή τη σύσταση. Η ανακοίνωση αυτή στηρίζεται σε φασματοσκοπικά δεδομένα Raman και αποτελεί μέρος ευρύτερης δομικής μελέτης που είναι υπό δημοσίευση (2).

Η παρασκευή του πολυκρυσταλλικού υλικού έγινε με αργή ψύξη τήγματος του στοιχειομετρικού μείγματος $\text{Cs}_2\text{CO}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$, από τους 950°C στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η σύνθεση του αντίστοιχου γυαλιού απαιτεί πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα ψύξης και γι' αυτό το τήγμα συμπιέζεται μεταξύ δύο ψυχρών πλακών από

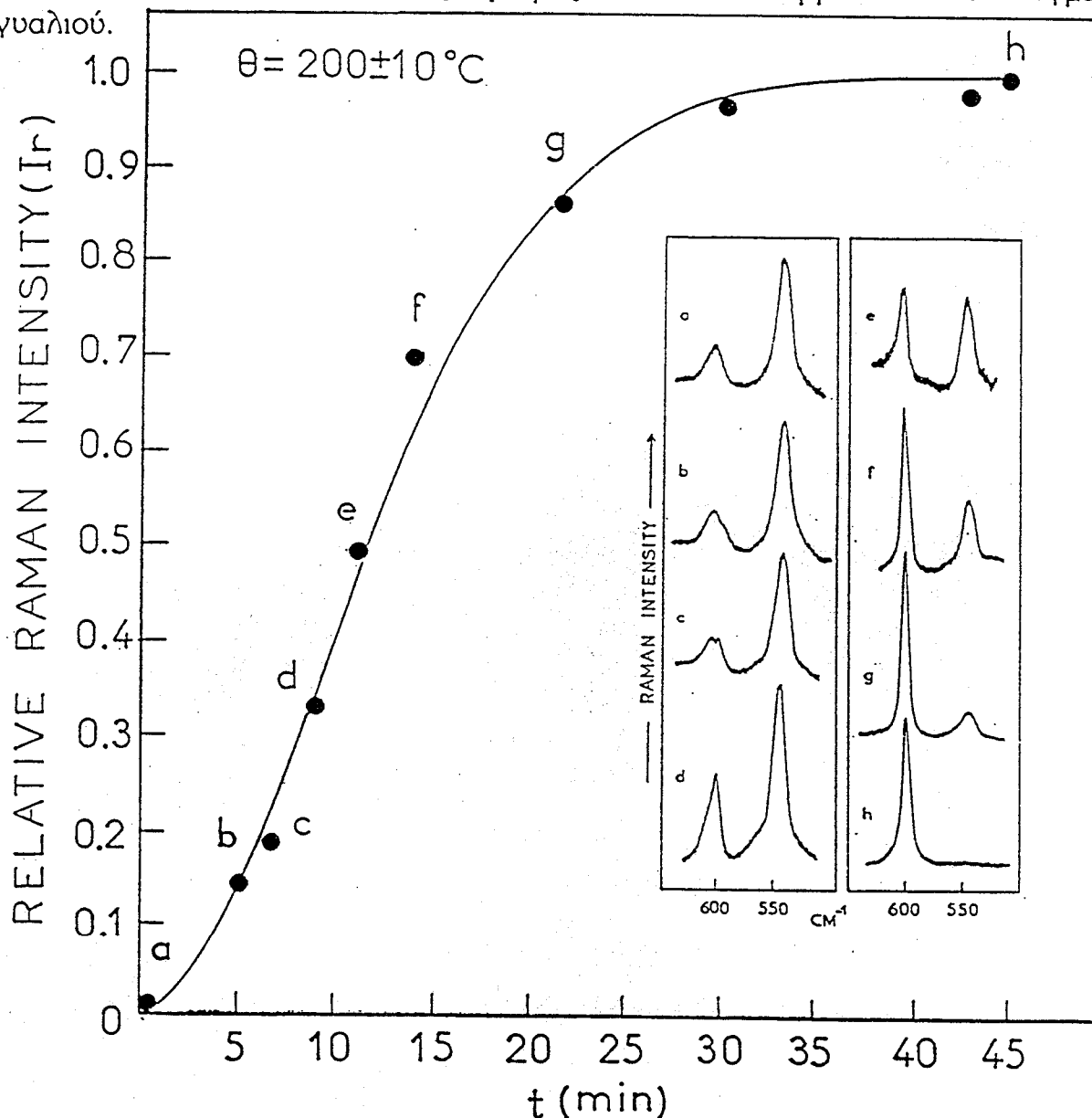
καλκό. Η μελέτη Raman έγινε με το φωτόμετρο HG-2S της Jobin-Yvon, χρησιμοποιώντας για διέγερση την 488.0 nm (50 mW) γραμμή του Ar⁺ Laser. Η χρήση κυψελίδας κενού ήταν απαραίτητη λόγω της υγροσκοπικότητας των δειγμάτων.

Τα φάσματα Raman του κρυσταλλικού και άμορφου μεταβορικού καισίου φαίνονται στην Εικ. 1. Η δομή και το φάσμα του κρυσταλλικού υλικού είναι γνωστά στη βιβλιογραφία (3). Ο κρύσταλλος αποτελείται από εξαμελείς μεταβορικούς δακτυλίους, και η κύρια κορυφή σκέδασης Raman (602 cm^{-1}) οφείλεται στην συμμετρική δόνηση των οξυγόνων που συμμετέχουν σ' αυτούς. Αν η δομή του αντίστοιχου γυαλιού πληρούσε



Εικ. 1: Φάσματα Raman πολυκρυσταλλικού και άμορφου μεταβορικού καισίου.

τις αρχές του Krogh-Moe, το φάσμα του θα έπρεπε να παρουσιάζει μέγιστα στις ίδιες περίπου συχνότητες, με αισθητά μεγαλύτερα ημιέρη κορυφών. Αντί γι' αυτό, το φάσμα του μεταβορικού γυαλιού παρουσιάζει την ισχυρότερη κορυφή του στους 545 cm^{-1} . Η δόνηση αυτή έχει αποδοθεί σε απομονωμένα βορικά τετράεδρα (4). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεσαίας έντασης κορυφή των 606 cm^{-1} στο φάσμα του γυαλιού, που υποδεικνύει ότι ένας αριθμός δακτυλίων συμμετέχει στο πλέγμα του γυαλιού.



Εκ. 2: Κινητική μελέτη κρυστάλλωσης άμορφου μεταβορικού καισίου με φασματοσκοπία Raman. Στο ένθετο πλαίσιο φαίνονται "στιγμιότυπα" της κρυστάλλωσης με βάση τα οποία υπολογίστηκαν τα πειραματικά σημεία. Η συνεχής γραμμή τα περιγράφει με βάση την εξίσωση Avrami.

Τα φάσματα της Εικ. 1 δείχνουν ότι οι δομικές διαφορές ανάμεσα στο άμορφο και το κρυσταλλικό μεταβορικό καίσιο δεν περιορίζονται στην έλλειψη τάξης ευρείας έκτασης, αλλά σχετίζονται και με την ύπαρξη δομικών μονάδων διαφορετικής συμμετρίας. Έτσι η κρυστάλλωση του γυαλιού, που μπορεί να γίνει με θέρμανση κοντά στη θερμοκρασία υαλώσεως (T_g), παρουσιάζει ενδιαφέρον γιατί προαπαιτεί την μετατροπή βορικών τετραέδρων σε δακτύλιους που αποτελούνται από τριγωνικές μονάδες.

Τα φαινόμενα αυτά μελετήθηκαν *in situ* με φασματοσκοπία Raman, κλειδώνοντας τον μονοχρωμάτορα σε επαναληπτική σάρωση (από 500 έως 650 cm^{-1}) και χρησιμοποιώντας ισχυρότερη δέσμη laser, κατάλληλα εστιασμένη στο δείγμα. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα θερμαίνεται και το φωτόμετρο καταγράφει μία σειρά "στιγμιότυπων" της κρυστάλλωσης (ένθετο, Εικ. 2). Η θερμοκρασία της αντίδρασης υπολογίζεται εφαρμόζοντας στατιστική Boltzmann στη σχετική ένταση των κορυφών 602 και -602 cm^{-1} (Stokes και Anti-Stokes) του φάσματος του κρυσταλλικού προϊότος.

Τα φάσματα που λαμβάνονται με τον τρόπο αυτό αποδεικνύουν ότι η κρυστάλλωση του άμορφου μεταβορικού καισίου προχωρεί με προοδευτική μετατροπή των τετραεδρικών μονάδων που σκεδάζουν στους 545 cm^{-1} σε μεταβορικούς δακτύλιους ενεργούς στους 602 cm^{-1} . Η σχετική ένταση των δύο κορυφών, $I_R = I_C / (I_C + I_G)$, (όπου I_C και I_G οι εντάσεις των κορυφών στους 602 και 545 cm^{-1} αντίστοιχα), αποτελεί την δομική εκείνη παράμετρο της αντίδρασης που επιτρέπει την κινητική μελέτη της (Εικ. 2). Στην ίδια εικόνα φαίνεται η δυνατότητα περιγραφής των πειραματικών δεδομένων με βάση την εξίσωση Avrami, ($I_R = 1 - \exp[-(Kt)^n]$), όπου K η σταθερά ταχύτητας και n μία χαρακτηριστική σταθερά της κρυσταλλικής φάσης (5). Οι υπολογισμένες τιμές $K = 0.07 \text{ min}^{-1}$ και $n = 1.81$ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που έχουν αποδοθεί σε τρισδιάστατη ανάπτυξη κρυστάλλων σε άμορφα στερεά (6).

1. J.Kroh-Moe, Phys. Chem. Glasses, 3, 101(1962).
2. E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides, A.P.Patsis, G.D.Chryssikos, manuscript in preparation.
3. T.W.Brill, Philips Res. Repts. Suppl. No 2, (1976).
4. E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides, G.D.Chryssikos, Phys. Chem. Glasses, in press (1989).
5. M.Avrami, J. Chem. Phys. 9, 177(1941).
6. S.W.Freiman, L.L.Hench, J. Am. Ceram. Soc., 51, 382(1968).