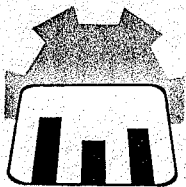


ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΣ ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΣ ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΕΝΩΣΗ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

ΑΘΗΝΑ

4, 5, 6, ΔΕΚΕΜΒΡΙΗ 1989

ΕΘΝΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΕΡΕΥΝΩΝ

FAR-INFRARED ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ-ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΣΕ ΥΠΕΡΙΟΝΤΙΚΑ ΒΟΡΙΚΑ ΓΥΑΛΙΑ.

Ε.Ι.ΚΑΜΙΤΣΟΣ και Γ.Δ.ΧΡΥΣΙΚΟΣ

Κέντρο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας
Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Βασ. Κωνσταντίνου 48,
Αθήνα 11635

Η συστηματική μελέτη των φασμάτων far-infrared βορικών γυαλιών αλκαλίων απεδείχθει χρήσιμη για την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων κατιόντων-πλέγματος και των φασματοσκοπικών τους χαρακτηριστικών. Έτσι, οι κατανομές των κατιόντων σε πλεγματικές θέσεις των δυαδικών γυαλιών αλκαλίων βρέθηκαν να εξαρτώνται από το είδος και το περιεχόμενο του γυαλιού σε αλκάλιο. Επίσης, η πυκνότητα αρνητικού φορτίου των θέσεων αυτών είναι συνάρτηση του είδους του κατιόντος για γυαλιά του ίδιου περιεχομένου σε αλκάλιο. Σε τριαδικά αλογονούχα βορικά γυαλιά νατρίου η πυκνότητα φορτίου βρέθηκε να μεταβάλλεται με το είδος του αλογόνου κατά τρόπο που βρίσκεται σε συμφωνία με δεδομένα ιοντικής αγωγιμότητας.

The systematic study of the far-infrared spectra of alkali borate glasses was proven useful in understanding the nature of the cation-network interactions relevant to ion conduction phenomena. The distribution of cation-hosting network sites, as well as their characteristic charge density, was found to depend on the content and nature of alkali present in the glass. Ternary sodium haloborate glasses were also studied and found to be characterized by sodium-hosting sites of charge density decreasing from fluoride to bromide. These results have been discussed in relation to the conduction properties of these materials.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η μελέτη ανόργανων γυαλιών έχει συγκεντρώσει σημαντικό ενδιαφέρον, λόγω της ανακάλυψης νέων συστάσεων με εξαιρετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Τα γυαλιά αυτά, γνωστά ως fast ionic conducting, ή superionic conducting glasses, έχουν άμεσο τεχνολογικό ενδιαφέρον για εφαρμογές όπως, αποθήκευση ενέργειας, μικρομπαταρίες, χημικά αισθητήρια και ηλεκτροχημικές διατάξεις (1). Τονίζεται ότι τα γυαλιά προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι κρυσταλλικών ενώσεων, όπως: η ισοτροπία, η ανυπαρξία επαφών ανάμεσα σε μικροκόκους (grain boundaries), η δυνατότητα συνεχούς μεταβολής της σύστασης (άρα και των ιδιοτήτων), καθώς και η δυνατότητα παρασκευής τους σε μορφή λεπτών φιλμς (ελαχιστοποίηση των διαστάσεων της διάταξης).

Είναι γνωστό ότι η ιοντική αγωγιμότητα στα στερεά σχετίζεται με την μετατόπιση των φορέων φορτίου ανάμεσα σε γειτονικές θέσεις του πλέγματος. Ο ρυθμός αλμάτων των ιόντων από τη θέση ισορροπίας τους σε γειτονικές θέσεις, όπως επίσης και η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού που τα περιβάλλει, εξαρτώνται άμεσα από τη συχνότητα δόνησης των ιόντων (2-4). Επομένως η γνώση των συχνοτήτων αυτών σε υπεριοντικά γυαλιά αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι τα κατιόντα αποτελούν τους φορείς φορτίου. Έτσι έγιναν πρόσφατα αρκετές προσπάθειες για τον υπολογισμό των συχνοτήτων δόνησης των κατιόντων, αναλύοντας τα δεδομένα ac αγωγιμότητας για ορισμένες

συστάσεις γυαλιών (5,6). Σημειώνεται ότι οι μελέτες αυτές έδωσαν τιμές αρκετά υψηλότερες από αυτές που αναμένονται.

Οι Exarhos and Risen έδειξαν για πρώτη φορά ότι οι χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησης των κατιόντων μπορούν να μετρηθούν απευθείας από τα φάσματα far-infrared των γυαλιών (7). Έκτοτε έγιναν αρκετές μελέτες που απεδείχθησαν χρήσιμες για την κατανόηση φαινομένων που σχετίζονται με την υαλώδη κατάσταση (8-13).

Τα δυαδικά συστήματα βορικών γυαλιών αλκαλίων: $\chi M_2O \cdot (1-\chi) B_2O_3$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) παρουσιάζουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον, δεδομένου ότι αποτελούν την βάση περισσότερο πολύπλοκων γυαλιών υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας (3). Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η συστηματική μελέτη των φασμάτων far-IR των εν λόγω γυαλιών με σκοπό την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων κατιόντων-πλέγματος, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την ιοντική συμπεριφορά του συστήματος. Επίσης, καθορίζονται επακριβώς οι συχνότητες δόνησης των κατιόντων στο πλέγμα του γυαλιού σαν συνάρτηση της σύστασης του, δηλ. του περιεχομένου σε M_2O και το είδος του αλκαλικού κατιόντος. Τέλος, παρουσιάζονται χαρακτηριστικά αποτελέσματα που αφορούν το τριαδικό σύστημα $\chi Na_2O \cdot y Na_2X_2 \cdot (1-\chi-y) B_2O_3$ ($X=F, Cl, Br$), για την διαλεύκανση του ρόλου του αλογόνου στην δομή και την αγωγιμότητα του γυαλιού. Οι μέχρι τώρα προσπάθειες σε παρόμοια συστήματα έχουν οδηγήσει συχνά σε αμφιλεγόμενα συμπεράσματα (14-19), και επομένως καθιστούν αναγκαία την περαιτέρω μελέτη υπεριοντικών γυαλιών του είδους αυτού.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα υπό μελέτη γυαλιά παρασκευάζονται με τήξη ($\theta \approx 1000^\circ C$) κατάλληλου μείγματος άνυδρου B_2O_3 , με ανθρακικά, και αλογονούχα άλατα των αλκαλίων. Απτόμη ψύξη του τήγματος (quenching) οδηγεί στην υαλώδη κατάσταση. Τα φάσματα far-infrared μετρήθηκαν σε Fourier-transform φωτόμετρο κενού (Bruker IFS 113v), με συνδυασμό πέντε διαχωριστών δέσμης διαφορετικού πάχους (beam splitters), ώστε να καλύπτεται ικανοποιητικά η φασματική περιοχή $4000-30\text{ cm}^{-1}$. Περισσότερες πειραματικές λεπτομέρειες έχουν δημοσιευτεί αλλού (20-22).

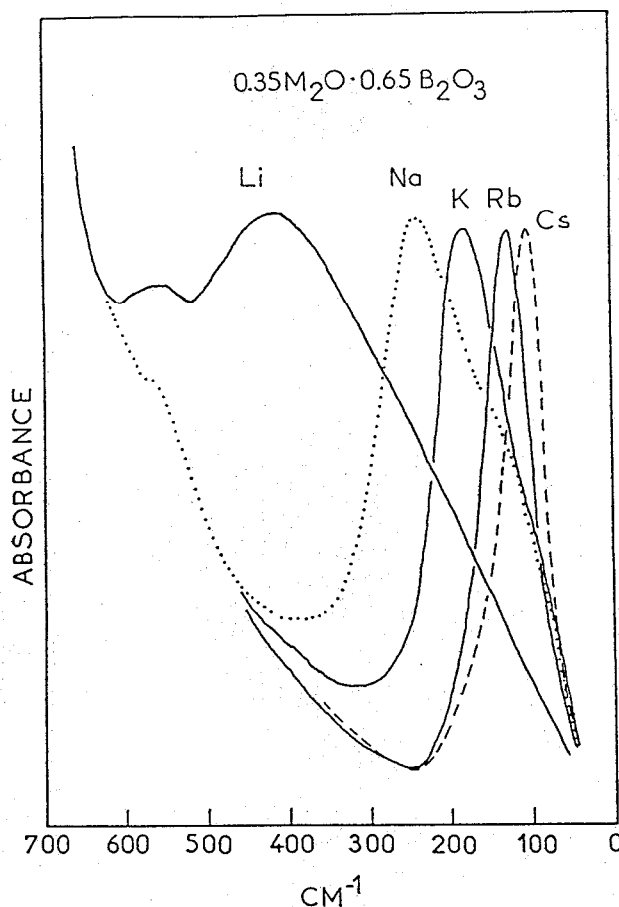
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΒΟΡΙΚΑ ΓΥΑΛΙΑ ΑΛΚΑΛΙΩΝ

3.1.1. Far-infrared Φάσματα

Αντιπροσωπευτικά far-infrared φάσματα βορικών γυαλιών αλκαλίων παρουσιάζονται στην Εικ.1 για γυαλιά του ίδιου περιεχομένου σε αλκάλιο. Κάθε φάσμα χαρακτηρίζεται από μία έντονη ταινία, η οποία αποδίδεται στην δόνηση των κατιόντων αλκαλίου γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους στο βορικό πλέγμα. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι ταινίες αυτές παρουσιάζουν μεγάλο εύρος, δηλαδή παρόμοιο με τη συχνότητα δόνησης των κατιόντων. Το φαινόμενο αυτό είναι άμεση συνέπεια του γεγονότος ότι οι θέσεις των κατιόντων στο πλέγμα του γυαλιού δεν είναι αυστηρά καθορισμένες, όπως στα κρυσταλλικά στερεά, αλλά παρουσιάζουν ευρεία κατανομή. Η συχνότητα στο μέγιστο της απορρόφησης, όπως και το εύρος της ταινίας, αυξάνουν συστηματικά με ελάττωση της μάζας του κατιόντος.

Στην Εικ.2 εξετάζεται η εξάρτηση των φασμάτων far-infrared από το περιεχόμενο του γυαλιού σε αλκάλιο (χ), για γυαλιά του ίδιου κατιόντος ($M=Na, K$). Παρατηρείται μία συστηματική αύξηση της συχνότητας και της έντασης της κορυφής δόνησης του κατιόντος με αύξηση του χ . Η συμπεριφορά

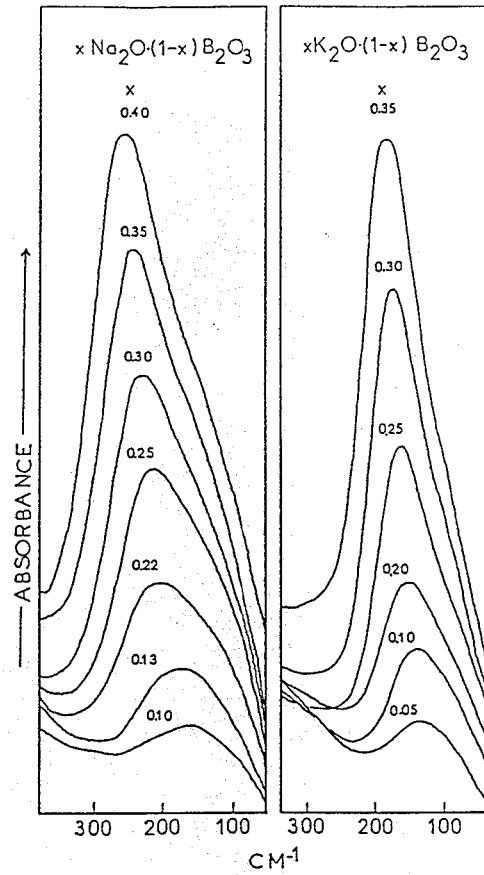


Εικ.1. Χαρακτηριστικά far-infrared φάσματα βορικών γυαλιών αλκαλίων $\chi M_2O \cdot (1-\chi) B_2O_3$ ($\chi=0.35$)

αυτή, που χαρακτηρίζει και τα φάσματα των σειρών των γυαλιών Li, Rb και Cs (20), αποδίδεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του γυαλιού σε αλκάλιο η οποία συνεπάγεται την δημιουργία βορικών μονάδων με συνεχώς αυξανόμενο αρνητικό φορτίο (20,23).

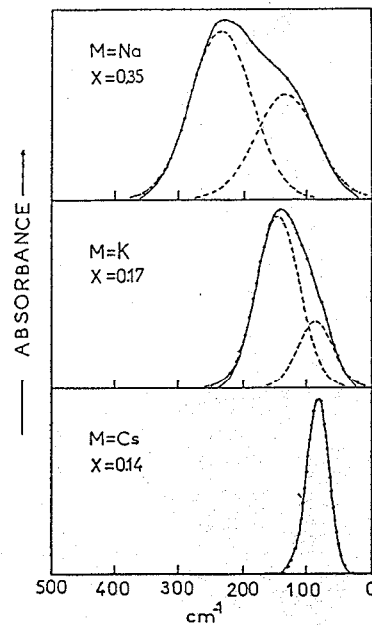
Είναι φανερό ότι τα φάσματα της Εικ.2, όπως και πολλά από τα εκείνα των γυαλιών Li, Rb και Cs που συζητούνται εκτενώς στην (20), παρουσιάζουν εμφανή ασυμμετρία στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Γιά τον λόγο αυτό έγινε ανάλυση των φασμάτων σε Gaussian κορυφές (deconvolution). Χαρακτηριστικά παραδείγματα φαίνονται στην Εικ.3, τα οποία δείχνουν ότι τα φάσματα γυαλιών Na και K περιγράφονται με δύο κορυφές, ενώ αυτό του Cs με μία Gaussian κορυφή. Θεωρείται ότι τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν την ύπαρξη δύο κατανομών θέσεων των κατιόντων Na και K στο πλέγμα, ενώ το γυαλί Cs χαρακτηρίζεται από μία μόνο κατανομή θέσεων των κατιόντων.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων far-IR φαίνονται στον Πίνακα I, όπου ο αριθμός κατανομών θέσεων των κατιόντων στο ναλώδες πλέγμα παρουσιάζεται να είναι συνάρτηση τόσο του χ όσο και του είδους του κατιόντος. Η σημασία των νέων αυτών αποτελεσμάτων φαίνεται αν ανατρέξει κανείς στις μέχρι τώρα αποδεκτές θεωρίες για ιοντική αγωγιμότητα σε γυαλιά. Οι δύο κυριώτερες απ' αυτές, δηλ. η θεωρία Τυχαίων Θέσεων (Random Site Model) και η θεωρία Ασθενών Ηλεκτρολυτών (Weak Electrolyte Model) υποθέτουν την ύπαρξη μίας ή δύο κατανομών θέσεων-υποδοχέων των κατιόντων, αντίστοιχα (3,24,25). Τα ευρήματα της μελέτης αυτής ενισχύουν



Εικ.2. Far-infrared φάσματα βορικών γυαλιών: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ και $x\text{K}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$

ορισμένες απόψεις και των δύο θεωριών. Έτσι, τα κατιόντα αλκαλίων φαίνεται να σχετίζονται με δύο διαφορετικά ανιοντικά περιβάλλοντα διαφορετικής ιοντικής ισχύος, σε συμφωνία με την Θεωρία Ασθενών Ηλεκτρολυτών η οποία



Εικ.3. Παραδείγματα ανάλυσης far-infrared φασμάτων βορικών γυαλιών σε επιμέρους Gaussian κορυφές: Πειραματικό φάσμα —; υπολογισμένο φάσμα; συνιστώσες κορυφές - - -

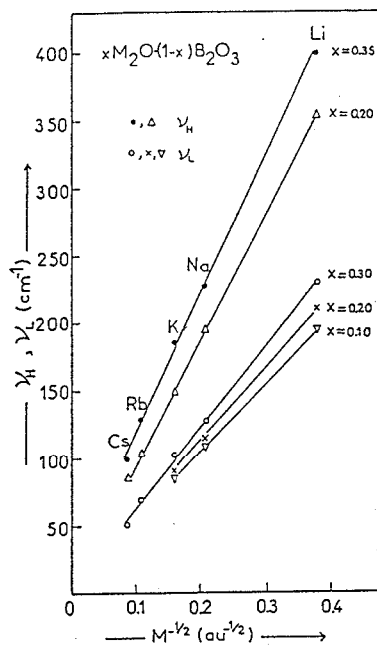
διακρίνει τα κατιόντα σε ευκίνητα και ακίνητα. Το κάθε ένα από τα

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

Αποτελέσματα της ανάλυσης των far-IR φασμάτων βορικών γυαλιών αλκαλίων: $xM_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ σε επιμέρους Gaussian κορυφές.

Αλκάλιο	Περιεχόμενο του γυαλιού σε αλκάλιο	Συνιστώσες της far-IR ταινίας
Li, Na, K	$0 < x \leq 0.35$	δύο
Rb, Cs	$0 < x \leq 0.20$	μία
	$0.20 < x \leq 0.35$	δύο

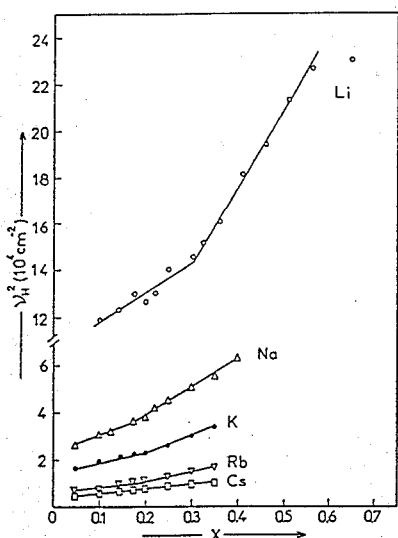
περιβάλλοντα αυτά χαρακτηρίζεται από ευρεία κατανομή θέσεων με συναφή ιοντικό χαρακτήρα, του είδους που υπαινίσσεται η θεωρία Τυχαίων Θέσεων. Είναι φανερό ότι μελλοντικές προσπάθειες για νέα θεωρητικά μοντέλα θα πρέπει να λάβουν υπ' όψη τα νέα φασματοσκοπικά δεδομένα, τα οποία τονίζουν τη σημασία τόσο του περιεχομένου όσο και της φύσης του αλκαλικού κατιόντος. Η ανάλυση των φασμάτων far-IR σε επιμέρους κορυφές οδηγεί στον ακριβή προσδιορισμό των συχνοτήτων που αντιστοιχούν στα μέγιστα των κορυφών αυτών, ν_H , ν_L , όπου με H και L δηλώνεται η υψηλότερης και χαμηλότερης συχνότητας κορυφή αντίστοιχα. Η εξάρτηση των ν_H , ν_L από το είδος του κατιόντος φαίνεται στην Εικ.4, όπου M παριστά την μάζα του κατιόντος. Η



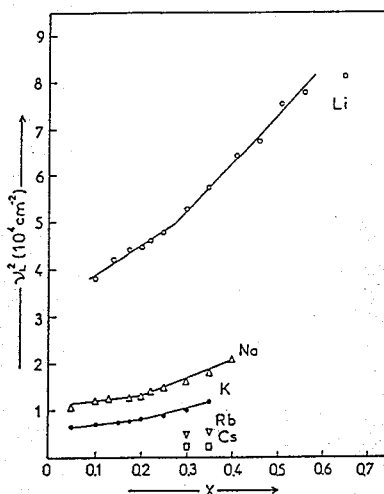
Εικ.4. Εξάρτηση των far-infrared συχνοτήτων ν_H , ν_L από το $M^{-1/2}$, όπου M είναι η μάζα του αλκαλικού κατιόντος.

σχεδόν γραμμική εξάρτηση των ν_H , ν_L από το $M^{-1/2}$ πιστοποιεί την προέλευση και των δύο κορυφών από δονήσεις του κατιόντος σε προφανώς

διαφορετικές πλεγματικές θέσεις. Η επίδραση της περιεκτικότητας του γυαλιού σε αλκάλιο (χ) στις δονήσεις των κατιόντων φαίνεται στις Εικ.5 και 6, όπου



Εικ.5. Εξάρτηση του v_H^2 από το περιεχόμενο του γυαλιού σε αλκάλιο (χ) και το είδος του αλκαλίου (M)



Εικ.6. Εξάρτηση του v_L^2 από το περιεχόμενο του γυαλιού σε αλκάλιο (χ) και το είδος του αλκαλίου (M).

είναι εμφανής η σχεδόν γραμμική εξάρτηση των v_H^2 (v_L^2) από το χ . Επί πλέον, παρουσιάζεται μία έντονη αλλαγή τής κλίσης για $\chi \approx 0.20-0.30$, στα δεδομένα των γυαλιών Li, Na και K, και σε κάποιο βαθμό σ' αυτά των γυαλιών Rb. Αντίθετα, μιά σχεδόν συνεχής ευθεία περιγράφει την συμπεριφορά της οικογένειας των γυαλιών Cs. Είναι επίσης εμφανές ότι οι κλίσεις των καμπυλών ελαττώνονται συστηματικά από το Li προς το Cs. Για την καλύτερη κατανόηση, και περαιτέρω αξιοποίηση, των πειραματικών αυτών δεδομένων απαιτείται η θεώρηση όλων εκείνων των παραμέτρων που καθορίζουν την συχνότητα δόνησης των κατιόντων, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

3.1.2. Δονήσεις Κατιόντων σε Πλεγματικές Θέσεις

Οι αλληλεπιδράσεις κατιόντων-πλέγματος στα βορικά γυαλιά αλκαλίων είναι κυρίως ιοντικές και επομένως μπορούν να περιγραφούν αρκετά καλά με ένα δυναμικό τύπου Born-Mayer (26):

$$U = - \frac{\alpha q_c q_A}{r} + z \lambda e^{-r/\rho} \quad (1)$$

όπου q_c και q_A είναι τα φορτία του κατιόντος και ανιόντος αντίστοιχα, r η απόστασή τους, z ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων ενός ιόντος, λ και ρ εμπειρικές σταθερές και α η σταθερά Madelung. Έχουμε πρόσφατα δείξει (12,27) ότι η θεώρηση του παραπάνω δυναμικού, σε συνδυασμό με Θεωρία Ομάδων οδηγεί στην παρακάτω αναλυτική έκφραση για την συχνότητα δόνησης του κατιόντος, ν :

$$v^2 = \left(\frac{\alpha}{48\pi^3 c^2 \epsilon_0} \right) \frac{q_c q_A}{\mu r_o^3} \left(\frac{r_o}{\rho} - 2 \right) \quad (2)$$

όπου r_o είναι η απόσταση ισορροπίας κατιόντος-οξυγόνου, μ η ανηγμένη μάζα της δόνησης, c η ταχύτητα του φωτός και ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Είναι ενδιαφέρον να τονιστεί ότι η εξέταση πλεγματοειδών θέσεων με διάφορες συμμετρίες (τετραεδρική, οκταεδρική, κυβική, σφαιρική) έδωσε την ίδια αναλυτική έκφραση για την συχνότητα δόνησης (27). Διευκρινίζεται όμως ότι η επίδραση της συμμετρίας της θέσεως στην συχνότητα δόνησης του κατιόντος εισάγεται μέσω των όρων r_o και μ . Συγκεκριμένα, η απόσταση r_o αυξάνει με αύξηση του αριθμού συντάξεως (z), ενώ η ανηγμένη μάζα ελαττώνεται κατά την ίδια σειρά (27).

Κατά την εξέταση μιάς οικογένειας γυαλιών του ίδιου αλκαλίου (π.χ. $M=Li$) είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι η συμμετρία της πλεγματοειδούς θέσεως είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το περιεχόμενο σε αλκάλιο και επομένως τα r_o και μ δεν εξαρτώνται έντονα από το χ . Τότε, τα δεδομένα των Εικ. 5 και 6 σε συνδυασμό με την Εξ.(2) υποδηλώνουν ότι η γραμμική εξάρτηση των $v_{H,L}^2$ από το χ είναι αποτέλεσμα μιάς σχεδόν γραμμικής μεταβολής της πυκνότητας αρνητικού φορτίου (q_A). Για τον ίδιο λόγο, οι παρατηρούμενες αλλαγές κλίσης για $\chi \approx 0.2-0.30$ αποδίδονται σε μιά σχετικά απότομη αύξηση της πυκνότητας αρνητικού φορτίου των θέσεων των κατιόντων. Σε αντίθεση, στα γυαλιά Cs το q_A φαίνεται να μεταβάλλεται σχετικά ομαλά με το χ . Είναι προφανές ότι η μελέτη μόνο των φασμάτων far-IR αδυνατεί να εξηγήσει την εξάρτηση του q_A από το χ , δεδομένου ότι απαιτείται καλή γνώση των δομικών βορικών μονάδων που απαρτίζουν το πλέγμα, επομένως και τις θέσεις που φιλοξενούν τα αλκαλικά κατιόντα. Η μελέτη του βορικού πλέγματος γίνεται με φασματοσκοπικές μεθόδους Raman και mid-infrared (23), τα δε αποτελέσματα της συμφωνούν με αυτά του far-IR όσον αφορά την εξάρτηση του q_A από το χ .

Η γραμμική εξάρτηση των $v_{H,L}^2$ από το χ (Εικ. 5,6) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$v_{H,L}^2(M)/v_{H,L}^2(Na) = K_{H,L}(M)/K_{H,L}(Na) \quad (3)$$

όπου $M=Li, K, Rb, Cs$ και $K_{H,L}$ είναι οι πειραματικά καθοριζόμενες κλίσεις των καμπυλών $v_{H,L}^2$ ως προς το χ . Επίσης θεωρώντας ότι η ψευδο-Madelung σταθερά α δεν εξαρτάται σημαντικά από το κατιόν, και ότι $q_c(M)=q_c(Na)$, μπορούμε βάσει της Εξ.(2) να γράψουμε:

$$\frac{v^2(M)}{v^2(Na)} = \frac{\mu(Na)}{\mu(M)} \frac{r_o^3(Na)}{r_o^3(M)} \left[\frac{r_o^3(M)/\rho - 2}{r_o^3(Na)/\rho - 2} \right] \frac{q_A(M)}{q_A(Na)} \quad (4)$$

Δεδομένου ότι η εξάρτηση του q_A από το είδος του κατιόντος δεν είναι γνωστή, μπορούμε να υποθέσουμε ότι $q_A(M)=q_A(Na)$, και εν συνεχεία χρησιμοποιώντας κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το r_o (28) και υπολογισμένες τιμές της ανηγμένης μάζας μ (27), να υπολογίσουμε τις σχετικές κλίσεις βάσει της Εξ.(4).

Τα αποτελέσματα $(v^2(M)/v^2(Na))_{\text{calcd}}$, δίδονται στον Πίνακα II, όπου γίνεται σύγκριση με τις πειραματικές κλίσεις, $((v^2(M)/v^2(Na))_{\text{exp}}$, υπολογισμένες από την Εξ.(3). Είναι προφανές ότι αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ

ΠΙΝΑΚΑΣ II

Σύγκριση πειραματικών και υπολογισμένων σχετικών κλίσεων, $v^2(M)/v^2(Na)$ για βορικά γυαλιά αλκαλίων^a

αριθμ. συντ.,z	$(v^2(\text{Li})/v^2(\text{Na}))_{\text{calcd}}$	$(v^2(\text{K})/v^2(\text{Na}))_{\text{calcd}}$	$(v^2(\text{Rb})/v^2(\text{Na}))_{\text{calcd}}$	$(v^2(\text{Cs})/v^2(\text{Na}))_{\text{calcd}}$
4	2.31			
6	2.81	0.60	0.42	0.35
8	3.20	0.64	0.44	0.36
10		0.70	0.47	0.37
12			0.52	0.39
$(v^2(M)/v^2(\text{Na}))_{\text{exptl}}$	2.74	0.66	0.34	0.20

^aΟι υπολογισμένες τιμές βασίζονται σε $z=6$ για γυαλιά νατρίου και $z=4-12$ για τα υπόλοιπα γυαλιά.

πειραματικών και υπολογισμένων σχετικών κλίσεων υπάρχει μόνο για τα γυαλιά K ($6 \leq z \leq 8$). Ο περισσότερος συνήθης αριθμός συντάξεως των ιόντων Li είναι $z=4$ (29) και επομένως η υπολογισμένη σχετική κλίση (2.31) είναι μικρότερη της πειραματικής. Τέλος η σύγκριση για τα γυαλιά Rb και τα Cs δείχνει πλήρη ασυμφωνία, δεδομένου ότι οι συνήθεις αριθμοί συντάξεως για τα κατιόντα αυτά είναι $Z=10-12$ (28). Είναι προφανές ότι συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων απαιτεί, βάσει της Εξ.(4), εξάρτηση του q_A από το είδος του κατιόντος. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι το q_A πρέπει να ελαττώνεται συστηματικά κατά τη σειρά $\text{Li} > \text{Na} \approx \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ για γυαλιά με το ίδιο περιεχόμενο M_2O .

Δεδομένου ότι το q_A είναι συνάρτηση του είδους των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στο σχηματισμό της πλεγματικής θέσης (27), το παραπάνω αποτέλεσμα είναι σημαντικό από την άποψη ότι δείχνει (έμμεσα) την εξάρτηση της δομής του βορικού πλέγματος από το είδος του κατιόντος, σε αντίθεση με τις μέχρι τώρα αντιλήψεις για την δομή των γυαλιών αυτών (30). Λαμβάνοντας υπ' όψη τις δομικές διαφορές μεταξύ των ισομερών βορικών μονάδων: $\text{B}\phi_4^-$ (τετράεδρο) και $\text{B}\phi_2\text{O}^-$ (τρίγωνο), όπου ϕ =γέφυρα οξυγόνου και O=αγεφύρωτο άτομο οξυγόνου, έχουμε δείξει ότι ο τρόπος εξάρτησης του q_A από το κατιόν εξηγείται από μία σαφή προτίμηση των κατιόντων για συγκεκριμένες βορικές μονάδες. Έτσι, τα ιόντα Li^+ φαίνεται να ευνοούν τα $\text{B}\phi_4^-$ τετράεδρα, ενώ μία συστηματική αύξηση της τάσης για δημιουργία $\text{B}\phi_2\text{O}^-$ τριγώνων συνδέεται με

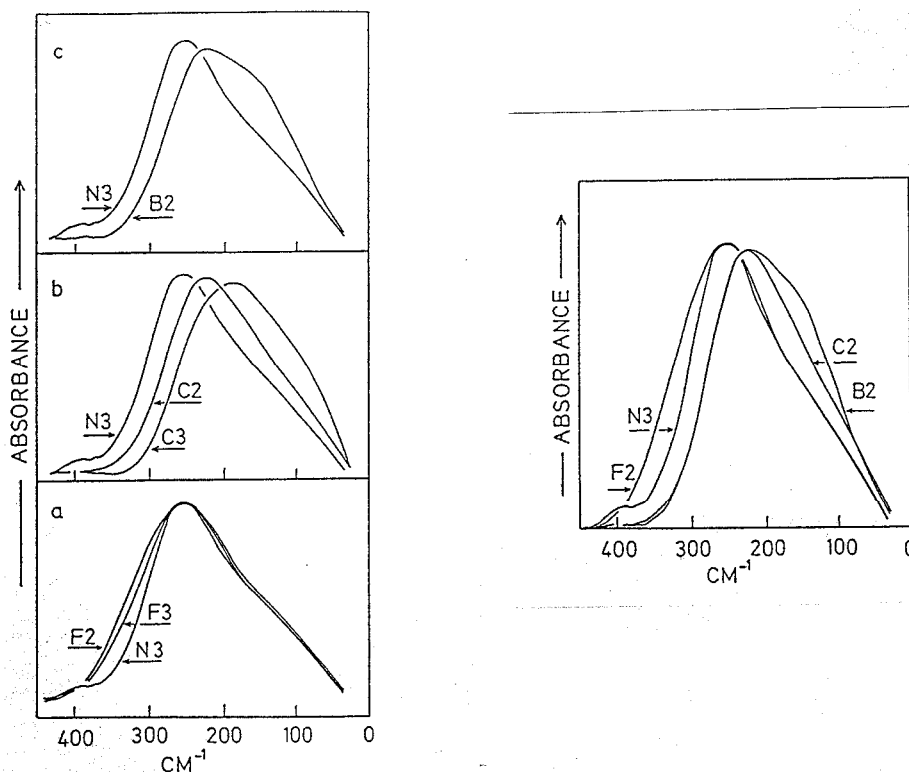
αύξηση του μεγέθους των κατιόντων (27). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι φασματοσκοπίες Raman και mid-infrared είναι οι περισσότερο κατάλληλες για τον απ' ευθείας καθορισμό της φύσης του βορικού πλέγματος (23).

3.2 ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΒΟΡΙΚΑ ΓΥΑΛΙΑ ΑΛΚΑΛΙΩΝ

Αρχικές μελέτες της ιοντικής αγωγιμότητας υπεριοντικών γυαλιών του τύπου $\chi M_2O \cdot y M_2X_2 \cdot (1-\chi-y) B_2O_3$ (M =αλκάλιο, X =αλογόνο) είχαν δείξει ότι η αγωγιμότητα αυξάνει με το περιεχόμενο και την πολωσιμότητα του αλογόνου (14). Νεώτερες μελέτες έδειξαν ότι αντικατάσταση του οξυγόνου με χλώριο ή βρώμιο προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας (ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης), ενώ αντικατάστασή του με φθόριο έχει το αντίθετο αποτέλεσμα (15). Η μελέτη αυτή, που κάνει σαφή διάκριση μεταξύ φθορίου αφ' ενός, και χλωρίου και βρωμίου αφ' ετέρου, βρίσκεται σε συμφωνία με ορισμένα πειραματικά δεδομένα (17, 18) και σε διαφωνία με άλλα (16, 19).

Στην εργασία αυτή επιχειρείται μία περαιτέρω διευκρίνιση του ρόλου του αλογόνου με φασματοσκοπική μελέτη far-infrared, βασιζόμενη στα αποτελέσματα των προηγούμενων παραγράφων. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν ειδικά επιλεγμένες συστάσεις γυαλιών νατρίου ($M=Na$) και καθαρίστηκε η ακριβής σύστασή τους με χημική ανάλυση. Η πλήρης φασματοσκοπική μελέτη στο far-IR συνοδευόμενη επίσης και από μελέτη Raman δίδεται στην (22), ενώ στην παράγραφο αυτή μελετώνται φάσματα χαρακτηριστικών μόνο συστάσεων.

Στην Εικ.7 παρουσιάζονται τα far-infrared φάσματα αλογονούχων βορικών



Εικ.7. Far-infrared φάσματα βορικών γυαλιών νατρίου που περιέχουν φθόριο(a), χλώριο(b) και βρώμιο (c). Οι χημικές συστάσεις των γυαλιών δίδονται στον Πίνακα III.

Εικ.8. Far-infrared φάσματα βορικών γυαλιών του γενικού τύπου:

$0.10Na_2Y \cdot 0.32Na_2O \cdot 0.58B_2O_3$, F2: $Y=F_2$; N3: $Y=0$; C2: $Y=Cl_2$ και B2: $Y=Br_2$.

γυαλιών νατρίου, των οποίων το συνολικό περιεχόμενο σε νάτριο διατηρείται περίπου σταθερό (42 mol% Na_2Y , $\text{Y}=\text{O}, \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$). Στον Πίνακα III δίδονται οι συστάσεις των εν λόγω γυαλιών, όπως προέκυψαν από χημική

ΠΙΝΑΚΑΣ III

Συστάσεις αλογονούχων βορικών γυαλιών νατρίου.

	Σύσταση (γραμμομοριακά κλάσματα)
N3	$0.42\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.58\text{B}_2\text{O}_3$
F3	$0.05\text{Na}_2\text{F}_2 \cdot 0.37\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.58\text{B}_2\text{O}_3$
F2	$0.11\text{Na}_2\text{F}_2 \cdot 0.32\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.57\text{B}_2\text{O}_3$
C2	$0.09\text{Na}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.32\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.59\text{B}_2\text{O}_3$
C3	$0.17\text{Na}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.25\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.58\text{B}_2\text{O}_3$
B2	$0.10\text{Na}_2\text{Br}_2 \cdot 0.32\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.58\text{B}_2\text{O}_3$

ανάλυση. Σύμφωνα με την συζήτηση των προηγούμενων παραγράφων, οι ευρείες και ασύμμετρες far-IR ταινίες της Εικ.7 οφείλονται στις δονήσεις κατιόντων Na^+ σε ποικιλία ανιοντικών πλεγματοκέντρων θέσεων, που χαρακτηρίζουν κάθε σύσταση γυαλιού. Είναι φανερό ότι αντικατάσταση μέρους του Na_2O με ισοδύναμο ποσό Na_2F_2 . (Εικ.7a) προκαλεί επέκταση της far-IR κορυφής σε υψηλότερες συχνότητες, ενώ αντικατάσταση με Na_2Cl_2 (Εικ.7b) ή Na_2Br_2 (Εικ.7c) επιφέρει το αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή, μία συνολική μετατόπιση της κορυφής σε χαμηλότερες συχνότητες.

Τα παραπάνω φαινόμενα είναι εμφανέστερα στην Εικ.8, η οποία δείχνει τα φάσματα γυαλιών του γενικού τύπου $0.10\text{Na}_2\text{Y} \cdot 0.32\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.58\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Y}=\text{O}, \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$). Είναι προφανές ότι, για τα γυαλιά με το ίδιο συνολικό περιεχόμενο σε νάτριο, η συχνότητα δόνησης των ιόντων νατρίου εμφανίζεται σε χαμηλότερες τιμές κατά τη σειρά $\text{F} > \text{O} > \text{Cl} > \text{Br}$. Επομένως, αντικατάσταση του οξυγόνου με φθόριο προκαλεί την δημιουργία πλεγματοκέντρων θέσεων με μεγαλύτερη πυκνότητα αρνητικού φορτίου, και σαν συνέπεια ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις κατιόντων Na^+ -πλέγματος (21,22). Άμεσο αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού είναι η ελάττωση της ευκινησίας των ιόντων Na^+ , δηλ. η ελάττωση της ιοντικής αγωγιμότητας (3). Αντίθετα, η αντικατάσταση του οξυγόνου με χλώριο, ή βρώμιο έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία θέσεων με μικρότερη πυκνότητα αρνητικού φορτίου, και επομένως μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα. Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τις μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας του Jain (15) ενώ συμπληρούμενα και με μετρήσεις Raman δίδουν μία πλήρη δομική εικόνα των συγκεκριμένων υπεριοντικών γυαλιών (22).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M.D.Ingram, Phys.Chem.Glasses, 28, 215(1987)
2. P.Mcgeehin, A.Hooper, J.Mater. Sci. 12, 1 (1977)
3. H.Tuller, D.P.Button and D.R.Uhlmann, J.Non-Cryst.Solids, 40, 93 (1980)
4. G.J.Exarhos, P.J.Miller and W.M.Risen, Solid State Commun. 17, 29 (1975)
5. D.P.Almond and A.R.West, Solid State Ionics, 9/10, 277 (1983)
6. J.N.Mundy and G.L.Jin, Solid State Ionics, 21, 305 (1986)

7. G.J.Exarhos and W.M.Risen, Chem.Phys.Lett., 10, 484 (1971)
8. G.J.Exarhos, P.J.Miller and W.M.Risen, J.Chem.Phys. 60, 4145 (1974)
9. B.N.Nelson and G.J.Exarhos, J.Chem.Phys., 71, 2739 (1979)
10. E.I.Kamitsos and W.M.Risen, J.Non-Cryst. Solids, 65, 333 (1984)
11. E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides and G.D.Chryssikos, Solid State Commun., 60, 885 (1986)
12. E.I.Kamitsos, G.D.Chryssikos and M.A.Karakassides, J.Phys.Chem., 91, 1067 (1987)
13. E.I.Kamitsos, G.D.Chryssikos and M.A.Karakassides, Phys.Chem.Glasses, 29, 121 (1987)
14. A.Levasseur, J.C.Brethous, J.M.Reau, P.Hangenmuller and M.Couzi, Solid State Ionics, 1, 177(1980)
15. H.Jain, H.L.Downing and N.L.Peterson, J.Non-Cryst.Solids 64, 335 (1984)
16. A.E.Geissberger, F.Bucholtz and P.J.Bray, J.Non-Cryst.Solids, 49, 117(1982)
17. D.P.Button, R.P.Tundon, C.King, M.H.Velez, H.L.Tuller and D.R.Uhlmann, J.Non-Cryst.Solids, 49, 129 (1982)
18. D.E.Turcotte, W.M.Risen and E.I.Kamitsos, Solid State Commun., 51, 313 (1984)
19. T.Nishida, T.Nonaka, T.Isobe and Y.Takashima, Phys.Chem.Glasses, 24, 88 (1983)
20. E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides and G.D.Chryssikos, J.Phys.Chem., 91, 5907 (1987)
21. E.I.Kamitsos and M.A.Karakassides, Solid State Ionics, 28-30, 783 (1988)
22. G.D.Chryssikos, E.I.Kamitsos and M.A.Karakassides, Phys.Chem.Glasses, in press (1989)
23. Γ.Χρυσικός και Ε.Ι.Καμίτσος, Εργασία που παρουσιάζεται στο ίδιο συνέδριο.
24. C.T.Moynihan and A.V. Lesikar, J.Am.Ceram.Soc., 64, 40 (1981)
25. M.D.Ingram, C.T.Moynihan and A.V.Lesikar, J.Non-Cryst.Solids, 38/39, 371 (1980)
26. C.Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York, 1976
27. E.I.Kamitsos, J.Phys. Chem., 93, 1604 (1989)
28. R.D.Shanon, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst.Phys.Diffr.Theor.Gen. Crystallogr. A32, 751 (1976)
29. G.Paschina, G.Piccaluga and M.Magini, J.Chem.Phys., 81, 6201 (1984)
30. D.L.Griscom, "Borate Glass; Structure, Properties and Applications" Eds. L.D.Pye, V.D.Frechette and N.J.Kreidl, Plenum, New York, 1978.