

MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIA A ŠTRUKTÚRA KREMIČITANOVÝCH SKIEL

BEATA HATALOVÁ, MAREK LIŠKA, EDMUND KANCLÍĚ

*Spoločné laboratórium pre základný výskum skla, CCHV SAV a VVÚS v Trenčíne, trieda SNP 20,
912 50 Trenčín*

ÚVOD

Metódy molekulej spektroskopie sa popri použití v analytickej chémii najviac využívajú pri štúdiu štruktúry látok. V tomto smere je ich význam zrovnateľný s významom röntgenových difrakčných metód. K úplnému objasneniu štruktúry skiel však ani röntgenové ani spektrálne metódy neposkytujú dostatočné množstvo informácií. Význam spektrálnych metód pri štúdiu štruktúry skiel spočíva hlavne v ich prínose k poznatkom o štruktúre základných stavebných jednotiek a v tom, že sú vhodné na overenie správnosti modelov odvodených z meraní fyzikálnych vlastností alebo z výpočtov molekulárnej dynamiky.

Z hľadiska skupenského stavu študovaných systémov možno konštatovať, že najúplnejšie štruktúrne informácie se získavajú v plynnom skupenstve, najmä v zriedených plynch malých molekúl [1, 2]. V kondenzovaných fázach získavame chudobnejšie informácie o štruktúre jednotlivých molekúl, na druhej strane však môžeme obdržať cenné poznatky o ich vzájomných interakciách. Tak ako vo všeobecnosti, aj v tomto prípade platí, že možnosť detailného štruktúrneho opisu sa znižuje so zväčšujúcimi sa rozmermi molekúl. V tuhom skupenstve má preto rozhodujúci význam periodicitu priestorového usporiadania a typ štruktúry z hľadiska možnosti jej reprezentácie relatívne izolovanými stavebnými jednotkami. Z tohoto hľadiska sa ako najnevýhodnejší prípad javia amorfné látky s trojrozmernou zosieťovanou štruktúrou. Do tejto kategórie patria aj kremičitanové sklá. Predkladaná práca sa sústreďuje na principiálne možnosti aplikácie metód spektroskopie v ultrafialovej (UV) a viditeľnej (VIS) oblasti, infračervenej vibračnej spektroskopie a nukleárnej magnetickej rezonancie (NMR-spektroskopie) na štúdium štruktúry kremičitanových skiel. V tomto smere sú úlohy spektroskopických metód diktované samotným charakterom štruktúry študovaných skiel.

Súčasný obraz štruktúry kremičitanových skiel sa vytvoril na základe interpretácie výsledkov rôznych experimentálnych a teoretických metód. V historickom diapazóne ho možno chápať ako dialektické zjednotenie hraničných štruktúrnych prístupov — Lebedevovej kryštalitovej teórie [3] a Zachariasenovej teórie náhodného usporiadania [4]. Štruktúra kremičitanových skiel je tvorená sieťou tetraédrov SiO_4 navzájom pospájaných spoločnými vrcholmi. Do tejto siete sa zapájajú aj polyédre MO_n tvorené inými sieťotvornými oxidmi (Al_2O_3 , B_2O_3 a pod.). Stupeň zosieťovania charakterizovaný počtom voľných vrcholov (tzv. nemôstikových kyslíkov) je určený obsahom modifikačných oxidov (oxidy alkalických kovov, kovov alkalických zemín a pod.). Katióny kovov modifikačných oxidov sa nachádzajú v dutinách siete. Dĺžky väzieb a veľkosti väzbových a dihedralných uhlov podliehajú určitej štatistickej distribúcii, pričom ich variabilita v rámci jednotlivých polyédrov MO_n je menšia ako pri geometrických parametroch definovaných medzi polyédrami. Analogicky je štatistickým spôsobom vytvorené aj samotné zosietenie, a možno preto hovoriť o distribúciách veľkosti cyklických útvarov, refazcov a pod.

Okruh štruktúrnych problémov, ktoré možno uvedenými spektroskopickým metódami riešiť je determinovaný skutočnosťou, že tieto metódy poskytujú v prevažnej miere informácie o interakciách blízkeho dosahu. K základným údajom o štruktúre na blízku vzdialenosť patrí identifikácia koordinačného čísla a symetrie základných stavebných polyédrov siete. S touto otázkou je úzko spojená aj kvantitatívna charakterizácia distribúcie polyédrov podľa počtu nemôstikových kyslíkov. V niektorých prípadoch možno získať dôležité údaje o prítomnosti, prípadne veľkosti cyklických alebo lineárnych štruktúrnych segmentov. Z chemického hľadiska sa ako veľmi hodnotné javia informácie o silách, prípadne typoch (σ , π) väzieb. Mieru variability štruktúrnych parametrov usporiadania na blízku a strednú vzdialenosť možno v niektorých prípadoch určiť porovnaním so spektrami analogických kryštalických látok so známou štruktúrou.

Interpretácia nameraných spektier je kľúčovým krokom pri získavaní uvedených štruktúrnych informácií zo spektrálnych experimentov. Pretože spektrá tuhých látok majú pásový charakter (spojený vo väčšine prípadov so značným vzájomným prekrytím pásov) nevyhnutnou podmienkou správnej interpretácie je separácia a identifikácia jednotlivých pásov. V prípade kremičitanových skiel situáciu komplikuje rozšírenie pásov, spojené so zvýšením ich prekrytia, spôsobené variabilitou štruktúrnych parametrov a absenciou symetrických výberových pravidiel.

Na rozdelenie prekrytých pásov sa používajú rôzne matematické metódy [5, 6] alebo analógová simulácia na analyzátoroch kriviek [7]. Nutnou podmienkou úspešného rozkladu je vyhovujúca kvalita údajov a apriórna znalosť analytického vyjadrenia tvaru individuálnych pásov. Zo skúseností viacerých autorov vyplynulo, že znalosť tvaru pásov nie je limitujúcim faktorom, nakoľko bežne používané funkcie (Gaussova, Lorentzova, Cauchyho atď.) veľmi často poskytujú ekvivalentné výsledky [5], z hľadiska polôh, intenzít a polšírok pásov. Napríklad Ramanove pásy sa vo všeobecnosti aproximujú Lorentzovou funkciou, ale u kremičitanových skiel, kde sú pásy rozšírené, väčšina autorov [6–8] používa Gaussovú funkciu. Častým úskalím sa však javí nejednoznačnosť rozkladu skupiny väčšieho počtu silne prekrytých pásov. V prípade kremičitanových skiel je preto účinnou pomôckou porovnanie so spektrami kryštalických látok obsahujúcich analogické stavebné jednotky.

Okrem uvedených spoločných charakteristík sa každá z diskutovaných spektrálnych metód vyznačuje svojimi špecifikami v oblasti výberu skúmaných objektov, metodiky realizácie merania a interpretácie jeho výsledkov, ako aj v oblasti poskytovaných štruktúrnych informácií.

SPEKTROSKOPIA V ULTRAFIALOVEJ OBLASTI

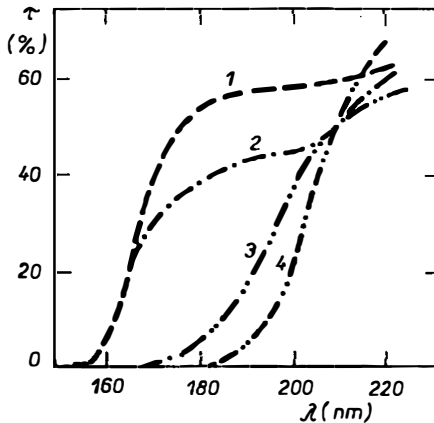
Energie fotónov v UV oblasti zodpovedajú rozdielom medzi energetickými hladinami valenčných elektrónov. Pri absorpcii energetického kvanta UV žiarenia dochádza preto k excitácii valenčných elektrónov do vyšších energetických hladín. V UV spektrách sa pozorujú pásy, ktoré zodpovedajú prechodom medzi diskretnými hladinami a oblasť spojitaj absorpcie súvisiacej s excitáciou valenčných elektrónov z diskretných energetických hladín do vyššie ležiaceho vodivostného pásu. Tvar absorpčných pásov je podmienený mierou delokalizácie elektrónu pri excitácii. Excitáciám, pri ktorých nedochádza k delokalizácii elektrónov zodpovedajú ostré absorpčné pásy a naopak. Oblasť spojitaj absorpcie je zo strany nižších energií ohraničená tzv. absorpčnou hranou, ktorej poloha je určená energetickým rozdielom najvyššej obsadenej diskretnéj hladiny a dolného okraja vodivostného pásu. Preto je v systémoch s nízko položenou najvyššou obsadenou hladinou (v systémoch s pevne

viazanými valenčnými elektrónmi) poloha absorpčnej hrany citlivá na zmeny štruktúry spojené s oslabením väzby valenčných elektrónov a na prítomnosť stopových množstiev prímies [9]. Tieto vplyvy sa prejavujú posunom absorpčnej hrany k vyšším vlnovým dĺžkam.

Pri interpretácii UV spektier kremičitanových skiel je výhodné vychádzať zo spektrálnych charakteristík čistého skleneného oxidu kremičitého. Z transmisných meraní bola pre čistý oxid kremičitý v sklenom stave zistená absorpčná hrana pri 151 nm ($\sim 8,2$ eV) [11], zatiaľ čo reflexné spektrá, ktoré meral Philipp [10] poskytujú po aplikovaní Kramersovej a Kronigovej analýzy [12, 13] absorpčné maximá pri 10,2 eV, 11,7 eV, 14,3 eV a 17,2 eV. Túto nezrovnalosť zrejme spôsobuje rozličná čistota oxidu kremičitého pri jednotlivých meraniach. Philippom použitý vysoko čistý oxid kremičitý má absorpčnú hranu až okolo 25 eV.

Pridaním modifikátorov k oxidu kremičitému vznikajú nemôstikové kyslíkové atómy, ktorých valenčné elektróny sú slabšie viazané, t. j. ich základné energetické hladiny ležia vyššie ako u mostíkových atómov kyslíka. S tým súvisí posun absorpčnej hrany k väčším vlnovým dĺžkam. Druh katiónov modifikátora ovplyvňuje polohu absorpčnej hrany. V rade oxidov MgO, CaO, SrO a BaO vlnová dĺžka absorpčnej hrany rastie [14] so zvyšovaním iónového charakteru väzby kov—kyslík. Analogický trend sa pozoruje aj v rade oxidov alkalických kovov Li₂O, Na₂O, K₂O [14].

Ak k alkalicko-kremičitanovým sklám pridávame trojvalentný sieťotvorný oxid, pozorujeme posun absorpčnej hrany k nižším vlnovým dĺžkam [15]. Tento posun súvisí so stabilizáciou voľných elektrónových párov nemôstikových kyslíkov pri vytváraní väzieb so sieťotvorným oxidom. Pre sodno- a draselno-kremičitanové sklá je vplyv prídavku oxidu hlinitého ilustrovaný na obr. 1 [16].



Obr. 1. Krivky priepustnosti v UV oblasti pre sklá:

1 — SiO₂ + 0,25 mol % Na₂O + 0,25 mol % Al₂O₃, 2 — SiO₂ + 0,1 mol % K₂O + 0,1 mol % Al₂O₃, 3 — SiO₂ + 0,25 mol % Na₂O, 4 — SiO₂ + 0,1 mol % K₂O.

Záverom treba spomenúť interpretáciu pásových spektier kremičitanových skiel založenú na kvantovo-chemických výpočtoch elektrónovej štruktúry oxidu kremičitého. Toto spektrum najlepšie vystihuje ab initio SCF X_α výpočet iónu SiO₄⁴⁻ v stabilizujúcom elektrostatickom poli kryštálovej štruktúry α-kremeňa [17]. Na

základe tohoto výpočtu bol pás pri 11,7 eV priradený prechodu z väzbového σ anti-väzbového orbitálu tetraédra SiO_4 . S týmto priradením dobre koreluje aj výšky tohoto pásu vo všetkých kremičitanových sklách [11]. Pás pri 8,5 eV, ktorý sa rozdiel od čistého oxidu kremičitého objavuje v kremičitanových sklách, je priradený excitácii voľných elektrónových párov nemôstikových kyslíkov. Ďalší pás kremičitanových skiel pri 9,3 eV zodpovedá svojím tvarom pásu čistého oxidu kremičitého pri 10,2 eV priradenému excitónu z väzbového Si—O orbitálu do p-orbitálu kyslíka.

Okrem extrémnych požiadaviek na čistotu vzoriek naráža experimentálne meranie aj na ďalšie ťažkosti. Vysoké lineárne dekadické absorpčné koeficienty kremičitanových skiel (10^4 – 10^6 cm^{-1}) si vyžadujú veľmi tenké vzorky na transmisné meranie. Preto sa často využíva reflexná technika, pri ktorej sa absorpčné spektrá získavajú z odrazových spektier aplikáciou Kramersovej a Kronigovej transformácie [12, 13].

SPEKTROSKOPIA VO VIDITEĽNEJ OBLASTI

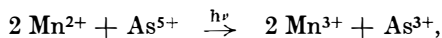
Energia fotónov viditeľného žiarenia je nižšia ako v prípade UV žiarenia, preto absorpcia kvánt viditeľného žiarenia spôsobuje excitáciu elektrónov v systéme so menšími rozdielmi energií medzi diskretnými elektrónovými hladinami. Látky absorbujúce elektromagnetické viditeľné žiarenie (380–780 nm) sú farebné. Čisté kremičitanové sklá sú bezfarebné a pre viditeľné žiarenie transparentné. V ich prípade teda spektroskopia vo VIS oblasti neprináša žiadne informácie. Farebnosť kremičitanových skiel je podmienená prítomnosťou prísad, tzv. anorganických chromofórov. Tieto látky sú veľmi rozmanité z hľadiska ich chemického zloženia ale aj z hľadiska mechanizmu vzniku farby kremičitanových skiel. Farebné centrá v kremičitanových sklách delíme v prvom priblížení podľa ich veľkosti. Molekuly atómy a ióny vytvárajú farebnosť absorpciou a platí pre ne Lambertov a Beerov zákon. V prípade koloidných a mikroskopických častíc sa na procese vzniku farebnosti zúčastňuje aj rozptyl, odraz a lom svetla a Lambertov a Beerov zákon tu neplatí. Tieto otázky sú veľmi podrobne diskutované v monografii W. A. Weyla [19].

Spektrálne vlastnosti kremičitanových skiel obsahujúcich malé farebné centrá môžu v niektorých prípadoch odrážať štruktúru základného kremičitanového skeletu v ktorom je farebné centrum umiestnené. Najmarkantnejšie sa tento jav pozoruje u iónov prechodných kovov, ktorých absorpcia súvisí s d-d elektrónovými prechodmi. Pôvodne energeticky rovnocenné d-orbitály sa v kryštálovom poli štruktúry rozštiepia na termy s rôznymi energiami. Analýzou spektier možno získať parametre kryštálového poľa, ktoré sú závislé na štruktúre skla. Ten istý farbiaci ión môže teda dávať odlišný farebný odtieň sklám s rozličným zložením.

Niektoré ióny vystupujú v sklách vo viacerých oxidačných stupňoch s navzájom odlišnými spektrálnymi charakteristikami. Relatívne zastúpenie jednotlivých oxidačných stupňov je podmienené štruktúrou skla (okrem iných faktorov). Sklá s vyšším obsahom alkálií vo všeobecnosti posúvajú uvedené rovnováhy k vyšším oxidačným stupňom [18].

Praktický význam má tiež štúdium javov, ktoré sú vyvolané ožiareními skiel [18]. Patria sem fosforescencia a fotochromizmus. Fosforescenciu v sklách podmieňujú tzv. fosforescenčné prísady, ktorými môžu byť niektoré ióny, atómy alebo molekuly (napr. Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ag, Se, CdS). Pri ožiarení dochádza k zachyteniu excitovaného elektrónu vo vzbudenom stave s inou multiplicitou ako mal základný stav. Spätný prechod je zakázaný výberovými pravidlami a emisia žiarenia nasleduje v určitom časovom odstupe po ožiarení vzorky. Ako fotochromické sa označujú sklá, ktoré pr

ožiarení svetlom menia zafarbenie. Podstatou uvedeného javu je fotoexcitácia elektrónu, pri ktorej vznikajú katióny s vyšším oxidačným stupňom a s vyššou absorpčnou schopnosťou. Excitované elektróny sa zachytávajú katiónmi iného kovu, ktoré tak prechádzajú do nižšieho oxidačného stupňa, pričom sa ich spektrálne charakteristiky významne nemenia. Ako príklad možno uviesť fotoexcitáciu Mn^{2+} na Mn^{3+} so súčasťou redukciou As^{5+} na As^{3+} [18].:



prítom sú ióny As^{3+} a As^{5+} vo VIS oblasti neaktívne a katión Mn^{3+} má podstatne vyššiu absorptivitu v porovnaní s iónom Mn^{2+} . Po ukončení ožarovania sa postupne obnoví východiskový stav.

Absorpčná spektroskopia vo VIS oblasti umožňuje tiež objektívne hodnotiť farbu, resp. bezfarebnosť skiel. Je vhodná na kontrolu kvality farby skloviny pri priemyselnej výrobe skla [20].

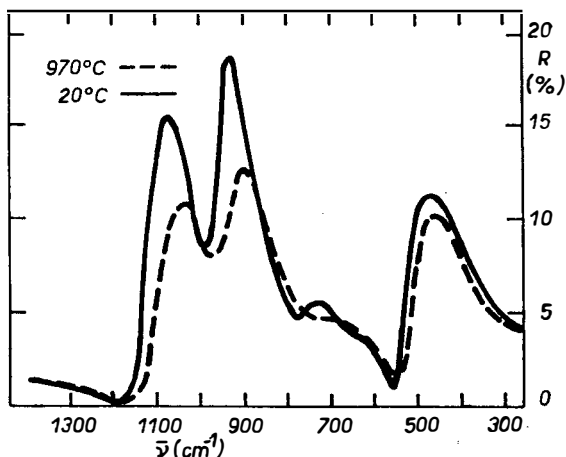
VIBRAČNÁ SPEKTROSKOPIA

Rozdiely energií rôznych vibračných stavov molekúl [21, 22] zodpovedajú energetickému obsahu elementárnych kvánt elektromagnetického žiarenia v IČ oblasti. IČ spektroskopia študuje vibračné pohyby prostredníctvom merania absorpčných a reflexných spektier látok v infračervenej (IČ) oblasti. Alternatívnou metódou, ktorá dáva informácie o vibračných energetických hladinách je Ramanova spektroskopia [2]. Pri tejto metóde dochádza pri ožiarení vzorky VIS žiarením k rozptylu spojenému so zmenou frekvencie žiarenia. Energetický rozdiel medzi excitačným (primárnym) a Ramanovsky rozptýleným žiarením zodpovedá rozdielu energií vibračných stavov. Často sa použitie uvedených metód navzájom kombinuje. IČ spektrá obsahujú vibračné prechody, pri ktorých sa mení dipólový moment, zatiaľ čo v Ramanovej spektroskopii sú aktívne vibrácie spojené so zmenou polarizovateľnosti molekuly. Pri štúdiu štruktúry skiel sa v súčasnosti uprednostňuje Ramanova spektroskopia, ktorá v zrovnaní s IČ spektroskopiou poskytuje spektrá s ostrejšími a lepšie separovanými pásmi. IČ spektroskopia sa využíva najmä pri reflexných vysokoteplotných meraniach skiel a tavenín [23–25].

Pri poznávaní štruktúry kremičitanových skiel prináša cenné informácie porovnanie vibračných spektier sklotvorných tavenín a im zodpovedajúcich skiel. Reflexné IČ merania Sweeta a Whitea [25] pre sodnokremičitanové sklá pri laboratórnej teplote a pre taveniny s rovnakým zložením ukázali, že spektrá sa navzájom líšia iba posunom vibračných pásov tavenín o $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ k nižším vlnovým dĺžkam. Podobne aj ďalší autori [23, 26–29] pri porovnávaní rôznych kremičitanových skiel a im zodpovedajúcich tavenín konštatovali, že tieto spektrá sú si navzájom veľmi podobné, obr. 2. Posun vibračných pásov tavenín k nižším vlnovým dĺžkam pravdepodobne súvisí s anharmonicitou vibračných kmitov spojenou tiež s predĺžením väzieb pri tepelnej expanzii skla. Na základe uvedených výsledkov možno teda považovať sklotvorné taveniny a príslušné sklá za štruktúrne zhodné (prínajmenšom v hrubých rysoch). To umožňuje prenášať poznatky o štruktúre tavenín získané inými metódami na im zodpovedajúce sklá a naopak.

Uvedený predpoklad sa nemôže mechanicky aplikovať vo všetkých prípadoch. Jeho platnosť je obmedzená na systémy, v ktorých pri zmene teploty od transformačnej oblasti po teplotu taveniny nedochádza k výrazným štruktúrnym zmenám. Furukava a White [30] študovali Ramanove spektrá taveniny a skla so zložením $SiO_2 \cdot B_2O_3$, pričom sledovali teplotnú závislosť spektier od laboratórnej teploty

až po 600 °C. Zistili, že ostrý vibračný pás symetrickej valenčnej vibrácie šesťčleného boroxidového kruhu pri 800 cm^{-1} sa so zvyšovaním teploty znižuje a široký pás pri 475 cm^{-1} prislúchajúci deformačným vibráciám Si—O—Si, Si—O—B a B—O—B naopak narastá. Uvedení autori predpokladajú, že v skle i v tavenine prebieha reakcia vzniku boroxidových kruhov pri ochladzovaní a ich deštrukcie pri zahrievaní. Štruktúra skiel pod transformačnou teplotou teda nezodpovedá štruktúre taveniny nad teplotou likvidus, ale podchladenej taveniny tesne nad transformačnou teplotou, kde sa rýchlosť uvedenej reakcie prudko spomalí.



Obr. 2. Reflexné spektrá skla a taveniny $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,41 \text{SiO}_2$.

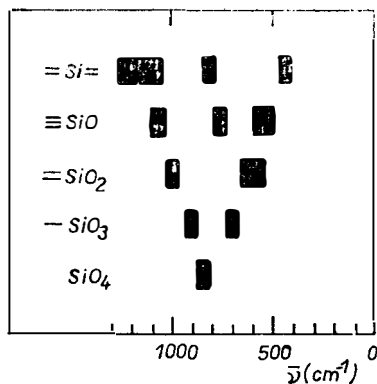
Okrem štruktúrnej podobnosti medzi sklom a príslušnou taveninou sa často využíva aj principiálna podobnosť vibračných spektier skiel a kryštalických látok obsahujúcich rovnaké štruktúrne prvky. Takto sa v kremičitanových a hlinitokremičitanových sklách na základe podobnosti ich vibračných spektier so spektrami kryštalických látok s rovnakým zložením identifikovala prítomnosť základných koordinačných polyédrov kremíka a hliníka a ich prepojenie [31–34].

Z hľadiska zloženia kremičitanových skiel možno aplikácie vibračnej spektroskopie pri štúdiu ich štruktúry rozdeliť na oblasti alkalickokremičitanových, hlinitokremičitanových a boritokremičitanových skiel.

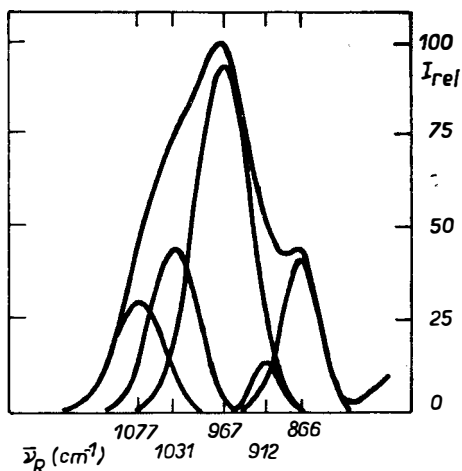
Najväčší počet z doteraz vykonaných prác sa sústredil na sklá kremičitanov alkalických kovov a kovov alkalických zemín. Výsledky získané v tejto oblasti do r. 1975 sú prehľadne prezentované v monografii Wonga a Angella [18] a veľmi podrobné zhrnutie až do r. 1983 sa uvádza v práci McMillana [35]. Výsledky, ktoré rezultovali z uvedených prác a majú všeobecnú platnosť, možno zhrnúť v nasledujúcich bodoch.

Tvar spektier alkalickokremičitanových skiel sa výrazne mení s obsahom alkalických oxidov a len v relatívne malej miere je ovplyvňovaný druhom prítomných katiónov. V Ramanových spektrách sa pozorujú tri základné skupiny pásov. Orientačne je ich lokalizácia znázornená v závislosti od počtu nemôstikových atómov kyslíka v tetraédroch SiO₄ na obr. 3. Na základe porovnania so spektrami kryštalických látok, z polôh a polarizačných charakteristík jednotlivých pásov a z ich zmien so zložením skiel sa dospelo k interpretácii, ktorá je v súčasnosti všeobecne prijatá.

Vo vysokofrekvenčnej oblasti $800-1200\text{ cm}^{-1}$ sa prejavuje valenčná symetrická vibrácia Si—O väzby v tetraédroch SiO_4 . Poloha a tvar pásu súvisia s počtom nemôstikových kyslíkov v tetraédroch. Je zrejmé, že nameraný pás vzniká superpozíciou viacerých pásov zodpovedajúcich rôznym počtom nemôstikových kyslíkov. Tieto sa do výsledného pásu kombinujú s váhami zodpovedajúcimi relatívnemu zastúpeniu jednotlivých typov tetraédrov v štruktúre. Príklad rozkladu pásu pozorovaného pre sklo so zložením $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ je na obr. 4 [6].



Obr. 3. Schématický diagram skupín Ramanových pásov prítomných v spektrách kremičitanov s rozličným stupňom polymerizácie kremičitanových aniónov. O — nemôstikový atóm kyslíka v tetraédri SiO_4 .



Obr. 4. Vysokofrekvenčná oblasť Ramanovho spektra skla $0,508\text{ CaO} \cdot 0,492\text{ SiO}_2$ rozložená na pásy.

Nízkofrekvenčný pás pozorovaný v oblasti $400-800\text{ cm}^{-1}$ súvisí s deformačnými vibráciami môtikov Si—O—Si medzi tetraédrami SiO_4 . S tým súvisí aj skutočnosť, že jeho intenzita sa so vzrastajúcim obsahom alkalických oxidov (t. j. so znižovaním celkového počtu môtikov) znižuje. Pri prechode od pyrokremičitanov

($3 \text{M}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ resp. $3 \text{MO} \cdot 2 \text{SiO}_2$) ku ortokremičitanom ($2 \text{M}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ resp. $2 \text{MO} \cdot \text{SiO}_2$) tento pás postupne zaniká.

Sklá s vysokým obsahom SiO_2 , v ktorých sa nachádzajú prevažne tetraédre bez nemôstikových kyslíkov alebo len s jedným nemôstikovým kyslíkom, majú v spektrách pás okolo 800cm^{-1} , ktorý sa pripisuje vibrácii atómu kremíka vo vnútri rigidného kyslíkového skeletu.

Úsilie sústredené na objasnenie štruktúry hlinítokremičitanových skiel bolo v prvom rade podmienené ich mimoriadnym praktickým významom a rozšírením v prírode, kde sa vyskytujú v magmatických horninách. Pomer iónových polomerov kyslíka a hliníka [36] podmienil pomerne širokú variabilitu v koordinácii hliníka v kryštalických látkach, kde se hliník vyskytuje 4-, 5- a 6-násobne koordinovaný kyslíkom [7]. Hlavnou otázkou skúmania štruktúry hlinítokremičitanových skiel bolo preto stanovenie koordinačného čísla hliníka a spôsobu jeho zapojenia do tetraédrickej kremičitanovej siete. Situáciu značne komplikuje skutočnosť, že pásy v Ramanových spektrách hlinítokremičitanových skiel sú v zrovnaní s alkalicko-kremičitanovými sklami podstatne širšie, ich štruktúra je zložitejšia a ich interpretácia je preto obtiažnejšia. Dodnes preto neexistuje všeobecne prijaté jednoznačné priradenie pásov ako napr. u alkalickokremičitanových skiel.

Z doterajších výsledkov [37–42] vyplýva, že 4-násobne koordinovaný hliník sa do kremičitanovej siete zapája vo forme tetraédrov AlO_4 , pričom viaže nemôstikové atómy kyslíka tetraédrov SiO_4 a zvyšuje tak stupeň priestorového zosietenia. Predpokladá sa, že v súlade so stechiometrickými predstavami dochádza k úplnému zosieťovaniu pri ekvimolárnom zastúpení oxidu hlinitého a oxidu alkalického kovu, resp. kovu alkalickéj zeminy [7]. Výskyt 6-násobne koordinovaných iónov Al^{3+} sa očakáva v hlinítokremičitanových sklách s vysokým obsahom oxidu hlinitého [34].

Konijnendijk [43] porovnával Ramanove spektrá boritokremičitanových a hlinítokremičitanových skiel s približne ekvimolárnym zastúpením oxidu alkalického kovu (Na, K) a oxidu boritého, resp. oxidu hlinitého. Z práce vyplynulo, že bór sa v týchto sklách nachádza zväčša vo forme cyklických boroxidových aniónov $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, ktoré nie sú súčasťou kremičitanovej siete. Na druhej strane sa ukázalo, že hliník v uvedených sklách je v podobe tetraédrov priamo zapojený v priestorovej sieti tetraédrov SiO_4 , s ktorými zdieľa spoločné vrcholy.

V snahe získať viac informácií o štruktúre skiel a lepšie porozumieť ich vibračné vlastnosti, viacerí autori sa snažili vypočítať vibračné spektrá skiel [24, 44, 45]. V súčasnosti je teoreticky úplne zvládnutý výpočet vibračných spektier pre molekuly s obmedzeným počtom atómov a existuje teória a matematický aparát pre výpočet spektier kryštálov. Výpočet vibračných spektier skiel musí vychádzať z určitého štruktúrneho modelu a niektorých zjednodušení, ktoré sa týkajú najmä mediatómových interakcií.

Gaskel [24] sa snažil dať do súvislosti šírku vibračných pásov v sklách s distribúciou väzbových uhlov. Vypočítal vibračné spektrá pre malé molekulové celky s periodickým okolím, ktoré sa líšili väzobnými uhlami. Váženým súčtom týchto spektier vypočítal teoretické spektrum tak, aby sa zhodovalo s experimentálnym. Takto získal distribučnú funkciu väzbových uhlov. Brawerov model [44] vychádza z predpokladu, že štruktúra skla je vytvorená z jedného alebo viacerých druhov molekulových jednotiek tak, aby výsledný priemerný počet nemôstikových kyslíkov v tetraédroch SiO_4 zodpovedal zloženiu skla. Autor vypočítal vibračné spektrum pre hypotetický kryštál zložený z pravidelne usporiadaných uvažovaných štruktúrnych jednotiek a potom pre kryštál s určitým druhom a počtom porúch, napr. v dĺžkach väzieb, väzbových uhloch a deformáciách tetraédrov SiO_4 . Takto simuloval neuspo-

riadanú štruktúru skla a získal informácie o vplyve jednotlivých porúch na tvar Ramanových spektier. Publikované výsledky pre binárne sklá v sústavách K_2O-SiO_2 a Na_2O-SiO_2 sa dobre zhodujú s experimentom a vyplýva z nich, že rozdiely medzi spektrami skiel a kryštálov s rovnakým zložením sú vo veľkej miere dôsledkom deformácie tetraédrov SiO_4 .

Napriek použitiu zjednodušujúcich predpokladov získané pozitívne výsledky nesporne potvrdzujú oprávnenosť zvoleného postupu a predikujú ďalšie výrazné rozšírenie jeho použitia v budúcnosti. Možno očakávať, že ďalší vývoj v tomto smere povedie k zahrnutiu interakcií kremičitanovej siete s kationmi modifikátorov, interakcie ďalekého dosahu a pod. Perspektívou sa javí aj aplikácia metód molekulárnej dynamiky [46], resp. molekulárnej mechaniky [47].

Metódy vibračnej spektroskopie sa popri štúdiu štruktúry skiel uplatňujú aj pri skúmaní ich vlastností a dejov, ktoré v nich prebiehajú. IČ a Ramanove spektrá v nízko-frekvenčnej oblasti pod 200 cm^{-1} úzko súvisia s akustickými, dielektrickými a tepelnými vlastnosťami skiel. Obe metódy sú vhodné aj na sledovanie rekryštalizácie [48] a fázovej separácie [49] v kremičitanových sklách.

Vysoký absorpčný koeficient väčšiny kremičitanových skiel v IČ oblasti umožňuje priame transmisné merania absorpčných IČ spektier len pre tenké filmy. Hoci na tento účel boli vyvinuté viaceré metódy prípravy filmov rôznej hrúbky [50–54], do istej miery otvorenou ostáva otázka pomerne veľkého vplyvu odlišných spektrálnych charakteristík povrchov, ktoré se môžu výraznejšie uplatniť vďaka veľmi malej optickej dráhe v objeme skla. Najčastejšie sa pri meraní absorpčných IČ spektier používa technika KBr tabletiiek. V tomto prípade je však priepustnosť vzorky určená okrem vlastnej absorpcie aj odrazom na rozhraniach KBr–sklo a platnosť Lambertovho-Beerovho zákona je preto obmedzená [55]. V niektorých prípadoch môže tiež dochádzať k chemickým reakciám, príp. výmene iónov medzi KBr a sklom. Podobne ako v UV oblasti aj IČ spektroskopie využíva rôzne reflexné techniky v spojení s Kramersovou–Kronigovou transformáciou. Sweet a White [25] dospeli k dobrej zhode pri porovnávaní výsledkov reflexných meraní s KBr technikou a s transmisnými meraniami tenkých filmov pre sodnokremičitanové sklá.

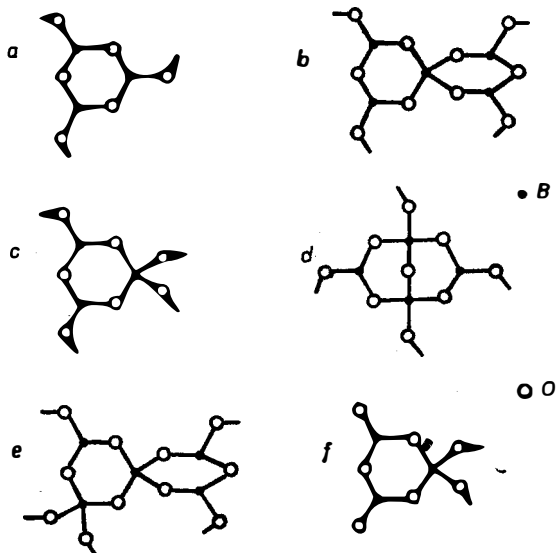
NUKLEÁRNA MAGNETICKÁ REZONANCIA

V spektrách NMR sa pozorujú prechody medzi energetickými hladinami zodpovedajúcimi rôznym orientáciám nukleárných spinov v magnetickom poli [1]. Preto sú v NMR-spektroskopii aktívne len atómové jadrá s nenulovým jadrovým spinom a použitie NMR-spektroskopie je touto skutočnosťou obmedzené. Hoci je NMR v porovnaní s ostatnými prezentovanými spektroskopickými metódami pomerne nová metóda, prispela významným dielom k objasneniu štruktúry hlavne boritanových a kremičitanových skiel [56].

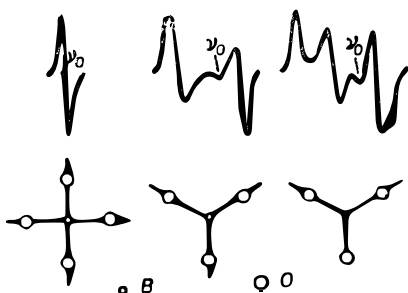
Výber študovaných objektov bol v prvom rade podmienený výskytom izotopov aktívnych v NMR-spektrách, úrovňou komerčných spektrometrov a stavom rozpracovanosti metódik na prípravu látok obohatených potrebnými izotopmi. Preto sa ako prvé študovali NMR-spektrá izotopu ^{11}B (prírodné zastúpenie 81,17%, jadrové spinové číslo — 3/2) a až neskôr NMR-spektrá izotopov ^{10}B , ^{17}O , ^{207}Pb a ^{29}Si . Z tohoto hľadiska je preto vhodné prezentovať výsledky získané pri štúdiu štruktúry kremičitanových skiel NMR-spektroskopiou rozdelené podľa sledovaných izotopov.

Veľká časť prác je venovaná štúdiu koordinácie bóru v boritanových a boritokremičitanových sklách. Prítom sa ^{11}B –NMR spektroskopie použila na určenie podielu atómov bóru v trojnásobnej a štvornásobnej koordinácii [57]. V spektrách

sú tiež odlišené BO_3 skupiny, ktoré majú všetky kyslíky môstikové a BO_3 skupiny s jedným nemôstikovým kyslíkom. ^{10}B -NMR spektrá (prírodný výskyt ^{10}B — 18,83%, jadrové spinové číslo — 3) sú vhodné na identifikáciu rôznych štruktúrnych skupín [58] (boroxol, tetraborát, diborát, metaborát, atd., obr. 5). Tvar a poloha rezonančných pásov (obr. 6) prislúchajúcich jednotlivým skupinám sa určili zo spektier kryštalických látok so známou štruktúrou.



Obr. 5. Štruktúrne boritanové skupiny: a — boroxol, b — pentaborát, c — triborát, d — diborát, e — di-pentaborát, f — triborát s jedným nemôstikovým kyslíkom.



Obr. 6. Tvar ^{11}B -NMR spektier pre boritanové základné stavebné jednotky.

^{17}O -NMR spektrá (prírodné zastúpenie ^{17}O —0,037%, jadrové spinové číslo — 5/2) sa využili pri štúdiu štruktúry oxidu kremičitého a oxidu boritého v sklovitom stave. Nízke prírodné zastúpenie izotopu ^{17}O si pri príprave študovaných oxidov vynútilo použitie vody obohatej izotopom ^{17}O (na 40% a viac). Zistilo sa, že v skle oxidu boritého sú prítomné dva typy kyslíkových atómov [59], a to kyslíky zapojené do

boroxidových kruhov a kyslíky spájajúce tieto kruhy. Pre pomerné zastúpenie týchto dvoch druhov kyslíkových atómov sa zistila hodnota 1,64. To je menej ako maximálny možný pomer 2 zodpovedajúci štruktúre, v ktorej sú všetky BO_3 skupiny zapojené do boroxidových kruhov. Tento fakt poukazuje na prítomnosť BO_3 skupín v refazcoch spájajúcich jednotlivé boroxidové kruhy, pričom kyslíkové atómy týchto skupín majú rovnaký charakter ako kyslíky, cez ktoré sú priamo prepojené dva boroxidové kruhy. Z parametrov kvadrupólovej interakcie vyplýva, že B—O väzby v boroxidových kruhoch majú čiastočne π -charakter a sú preto pevnejšie v porovnaní s B—O väzbami mimo kruhov. Tým je možné vysvetliť aj prítomnosť boroxidových kruhov v tavenine B_2O_3 [30].

Výsledky merania a simulačných výpočtov spektier pre sklo oxidu kremičitého poukazujú na vzájomnú rovnocennosť všetkých atómov kyslíka, resp. všetkých Si—O väzieb v štruktúre. Zistený čiastočný π -charakter Si—O väzieb je v súlade so skutočnosťou, že Si—O väzba v amorfnom oxide kremičitom je kratšia ako jednoduchá σ -väzba Si—O [60].

Townesove a Daileyo výpočty založené na predpoklade Gaussovej distribúcie väzbových uhlov B—O—B (atóm kyslíka mimo boroxidového kruhu) a Si—O—Si poskytli smerodajné odchytky $\sigma_a = 1,7^\circ$ pre uhol B—O—B a $\sigma_a = 60^\circ$ pre uhol Si—O—Si. Tieto výsledky sú v dobrej zhode s výsledkami röntgenovej štruktúrnej analýzy [59, 61, 62].

Moderné NMR-spektrometre umožňujú merať aj spektrá ^{29}Si (jadrové spinové číslo — 1/2, prírodný výskyt — 4,7 %). Chemický posun pásov v ^{29}Si -NMR spektrách je určený pomerným zastúpením mostíkových a nemostíkových kyslíkov v tetraédroch SiO_4 . Z tvaru rezonančných pásov možno posúdiť symetriu skupín SiO_4 . Vysoko rozlíšené ^{29}Si -NMR spektrá rôznych kryštalických kremičitanov a hlinítkremičitanov so známou štruktúrou poukazujú na to, že pre SiO_4 skupiny s rôznym počtom nemostíkových kyslíkov existujú dobre oddelené oblasti chemického posunu [63]. Z pomerov intenzít pásov možno odvodiť zastúpenie jednotlivých skupín v sklách. ^{29}Si -NMR spektroskopia je vhodná aj na štúdium rekryštalizácie skiel [64].

^{207}Pb -NMR spektroskopia (jadrové spinové číslo ^{207}Pb — 1/2, prírodné zastúpenie — 21,11%) poskytuje informácie hlavne o stupni iónovosti väzieb Pb—O. V týchto spektrách sa nedajú odlišiť sklá a kryštalické látky, možno však rozlíšiť rôzne typy koordinácie atómov olova v kryštalických zlúčeninách a výsledky aplikovať pre sklá [65, 66].

ZÁVER

Výsledky spektrálnych metód reprezentujú významný prínos pri objasňovaní štruktúry skiel. Kombináciou rôznych spektrálnych metód získavame, vďaka špeciickému charakteru ich výpovedí, do istej miery ucelený obraz o štruktúre s vysokým informačným obsahom. Je zrejme, že globálny a realistický pohľad na štruktúru skla sa získa pri konfrontácii výsledkov spektroskopických štúdií s výsledkami iných metód, napr. röntgenštruktúrnej analýzy, meraní fyzikálnych vlastností a pod. Cieľom snahy o úplné poznanie komplexnej štruktúry skiel vo všetkých jej aspektoch bude vždy objasnenie vzťahov medzi štruktúrou a vlastnosťami skiel.

Literatúra

- [1] Kellö V., Tkáč A.: *Fyzikálna chémia*, 3. vyd., ALFA, Bratislava 1977.
- [2] Moore W. J.: *Fyzikálna chémia*, SNTL, Praha 1979.
- [3] Lebedev A. A.: *Izv. Optič. Inst.* 2, 1 (1921).
- [4] Zachariasen W. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841 (1932).
- [5] Barker B. E., Fox M. F.: *Chem. Soc. Rev.* 9, 143 (1980).
- [6] Mysen B. O., Finger L. W., Virgo D., Seifert F. A.: *Am. Mineral.* 67, 686 (1982).
- [7] McMillan P., Piriou B.: *Bull. Minéral.* 106, 57 (1983).
- [8] Iwamoto N., Tsumawaki Y., Hattori T., Mitsuishi A.: *Phys. Chem. Glasses* 19, 141 (1978).
- [9] Fanderlík I.: *Optical Properties of Glass, Glass Science and Technology*, Vol. 5., Elsevier, Amsterdam 1983.
- [10] Philipp H. R.: *Solid State Commun.* 4, 73 (1966).
- [11] Sigel G. H.: *J. Phys. Chem. Solids* 32, 2373 (1971).
- [12] Kramers H. A.: *Phys. Z.* 30, 521 (1929).
- [13] Kronig R. de L.: *J. Opt. Soc. Am.* 12, 547 (1926).
- [14] Hensler J. R., Lell E.: *Proc. Ann. Meeting Int. Comm. Glass*, str. 51, Toronto 1969.
- [15] Lell E.: *Phys. Chem. Glasses* 3, 84 (1962).
- [16] Fanderlík I.: *Sklář a keramik*, 34, 237 (1984).
- [17] Tossell J. A., Vaughan D. J., Johnson K. H.: *Chem. Phys. Lett.* 20, 329 (1973).
- [18] Wong J., Angell C. A.: *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker, INC., New York and Basel 1976.
- [19] Weyl W. A.: *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology, Sheffield 1961.
- [20] Pliško A., Liška M.: *Sklář a keramik* 34, 139 (1984).
- [21] Calvin S. J.: *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Elsevier, Amsterdam 1968.
- [22] Califano S.: *Vibrational States*, J. Wiley and Sons, New York 1976.
- [23] Markin E. P., Sobolev N. N.: *Opt. Spektry* 9, 309 (1960).
- [24] Gaskell P. H.: *Trans. Faraday Soc.* 62, 1439 (1966).
- [25] Sweet J. R., White W. B.: *Phys. Chem. Glasses* 10, 246 (1969).
- [26] Sharma S. K., Virgo D., Mysen B.: *Carnegie Institute of Washington Year-book* 77, 649 (1978).
- [27] Seifert F. A., Mysen B. O., Virgo D.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1879 (1981).
- [28] Piriou B., Arashi H.: *High Temperature Science* 13, 299 (1980).
- [29] Domine F., Piriou B.: *Non-Cryst. Solids* 55, 125 (1983).
- [30] Furukawa T., White W. B.: *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 443 (1981).
- [31] Brawer S. A., White W. B.: *J. Chem. Phys.* 63, 2421 (1975).
- [32] Konijnendijk W. L., Stevels J. M.: *J. Non-Cryst. Solids* 21, 447 (1976).
- [33] McMillan P., Piriou B., Navrotsky A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2021 (1982).
- [34] McMillan P., Piriou B.: *J. Non-Cryst. Solids* 53, 279 (1982).
- [35] McMillan P.: *Am. Mineral.* 69, 622 (1984).
- [36] Heslop R. B., Jones K.: *Anorganická chemie*, SNTL, Praha 1982.
- [37] Brawer S. A., White W. B.: *J. Non-Cryst. Solids* 23, 261 (1977).
- [38] McMillan P., Piriou B.: *J. Non-Cryst. Solids* 55, 221 (1983).
- [39] Sharma S. K., Virgo D., Mysen B. O.: *Am. Mineral.* 64, 779 (1979).
- [40] Mysen B. O., Virgo D., Scarfe Ch. M.: *Am. Mineral.* 65, 690 (1980).
- [41] Mysen B. O., Virgo D., Kushiro I.: *Am. Mineral.* 66, 678 (1980).
- [42] Seifert F., Mysen B. O., Virgo D.: *Am. Mineral.* 67, 696 (1982).
- [43] Konijnendijk W. L.: *Glastechn. Ber.* 48, 216 (1975).
- [44] Brawer S.: *Phys. Rev. B* 11, 3173 (1975).
- [45] Galeener F. L., Sen P. N.: *Phys. Rev. B* 17, 1928 (1978).
- [46] Woodcock L. V.: *Molecular Dynamic Calculations on Molten Ionic Salts, Advances in Molten Salts Chemistry*, Vol. 3., Ed.: Braunstein J., Mamantov G. and Smith G. B., Plenum Press, New York 1975.
- [47] Mitra S. K.: *Phil. Mag.* B 45, 529 (1982).
- [48] Pisárčík M.: Priebežná správa ČÚ ŠPZV IV-5-1/3 za r. 1979.
- [49] White W.: *J. Non-Cryst. Solids* 49, 321 (1982).
- [50] Shih C. K., Su G. J.: *Proc. 7th Conf. Glass*, Brussels 1965.
- [51] Angell C. A., Wong J., Edgell W. F.: *J. Chem. Phys.* 51, 4519 (1969).
- [52] Angell C. A., Wong J.: *J. Chem. Phys.* 53, 2053 (1970).
- [53] Borrelli N. F., McSwain B. D., Su G.-J.: *Phys. Chem. Glasses* 4, 11 (1963).

- [54] Tenney A. S., Wong J.: *J. Chem. Phys.* 56, 5516 (1972).
[55] Raman C. V.: *Proc. Indian Acad. Sci. A* 29, 381 (1949).
[56] Bray P. J., Geissberger A. E., Bucholtz F., Harris I. A.: *J. Non-Cryst. Solids* 52, 45 (1982).
[57] Jellison G. E., Feller S. A., Bray P. J.: *Phys. Chem. Glasses* 19, 52 (1978).
[58] Jellison G. E., Bray P. J.: *J. Non-Cryst Solids* 29, 187 (1978).
[59] Jellison G. E., Panek L. W., Bray P. J., Rouse G. B.: *J. Chem. Phys.* 66, 802 (1977).
[60] Cruickslank D. W. J.: *J. Chem. Soc. Pt. 4*, 5486 (1961).
[61] Mozzi R. L., Warren B. E.: *J. Appl. Cryst.* 4, 251 (1970).
[62] Mozzi R. L., Warren B. E.: *J. Appl. Cryst.* 3, 164 (1969).
[63] Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.-R.: *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4889 (1980).
[64] Lippmaa E., Samoson A., Mägi M., Teeäär R., Schraml J., Götz J.: *J. Non-Cryst Solids* 50, 215 (1982).
[65] Bray P. J., Leventhal M., Hooper H. O.: *Phys. Chem. Glasses* 4, 47 (1963).
[66] Leventhal M., Bray P. J.: *Phys. Chem. Glasses* 6, 113 (1965).

VDZ KONGRES '85 se sešel ve dnech 23.—27. 9. 1985 v Düsseldorfu. Tento kongres byl vrcholným shromážděním odborníků v technologii cementu a zúčastnilo se ho 1 100 odborníků z pěti kontinentů. Kongres (již šestý v pořadí) je vždy věnován zásadně otázkám technologie výroby cementu a strojního zařízení. Základními tématy kongresu byly otázky zajištění kvality cementů, ochrana životního prostředí a úspora energie při pálení a mletí cementu. Po stránce organizační byl kongres rozdělen do 7 sekcí:

1. Vliv technologie na vlastnosti cementů
2. Všeobecné otázky provozu
3. Rozdrobňování a homogenizace
4. Paliva a tepelné hospodaření
5. Procesy pálení
6. Řízení technologických procesů počítačem
7. Ochrana životního prostředí

Výtahy z jednotlivých referátů jsou uveřejňovány v časopise *Zement — Kalk — Gips* 1985-6, později budou vydány i plné texty referátů v témže časopise.

(*Zement — Kalk — Gips*, září 1985)

Škvára

8. MEZINÁRODNÍ KONGRES O CHEMII CEMENTU se sešel 22.—27. září 1986 v Rio de Janeiro. Toto město se tak stalo dalším místem, kde se sešli přední odborníci z oblasti chemie a technologie cementu, po Washingtonu, Tokiu, Moskvě a Paříži. Jednání kongresu bylo rozděleno do 4 sekcí a dalších subsekcí. Tyto sekce byly rozděleny takto:

1. Vytváření slínku a jeho vlastnosti (subsekcce: kinetika tvorby slínku, vliv technologických parametrů na vlastnosti slínku, vliv minoritních složek, tvorba slínku s nižší spotřebou energie).
2. Hydratace složek slínku a hydratace cementu (subsekcce: fyzikální chemie hydratačních procesů, vliv minoritních složek a přísad, mikrostruktura zatvrdlých cementových kaší a její vliv na vlastnosti kaší, vazba kaše—kamenivo, vyztužování kaší (např. vlákny).
3. Směsné a speciální cementy (subsekcce: charakteristika a aktivace směsných složek do cementu, vliv směsných složek na hydrataci a vytváření struktury, speciální cementy, hlinítany vápenaté a další nesilikátové cementy).

4. Role cementu v otázkách odolnosti betonů (subsekcce: pórovitost a propustnost ve vztahu k odolnosti betonů, mechanismus rozkladu cementové kaše chemickými a fyzikálními procesy, slučitelnost cementové kaše s kamenivem a výztuží, elektrochemická korozie). Součástí kongresu byly specializované semináře na následující témata:

1. MgO v portlandském cementu a betonu
2. Cementy s přísadami minerálů
3. Vliv chemických a fyzikálně chemických vlastností kaší a vlastností kameniva na reologické chování malt a betonů
4. Specifikace cementů a vývoj metod pro jejich zkoušení

Pro řízení každé části kongresu byl určen význačný odborník z dané oblasti. Předsedou organizačního výboru byl dr. José Ermírio de Moraes Filho, ředitelem technické části kongresu byl prof. dr. Francisco de Assis Basilio.

(Materiály organizačního výboru 8. kongresu)

Škvára