

Přehledný referát

STRUKTURA A VLASTNOSTI BORITÝCH A BORITO-KŘEMIČITÝCH SKEL

LADISLAV ŠAŠEK, JULIE KOVANDOVÁ, JOSEF CHMELAŘ

Část I. Struktura boritých a borito-křemičitých skel

*Vysoká škola chemickotechnologická, katedra technologie silikátů
Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

ÚVOD

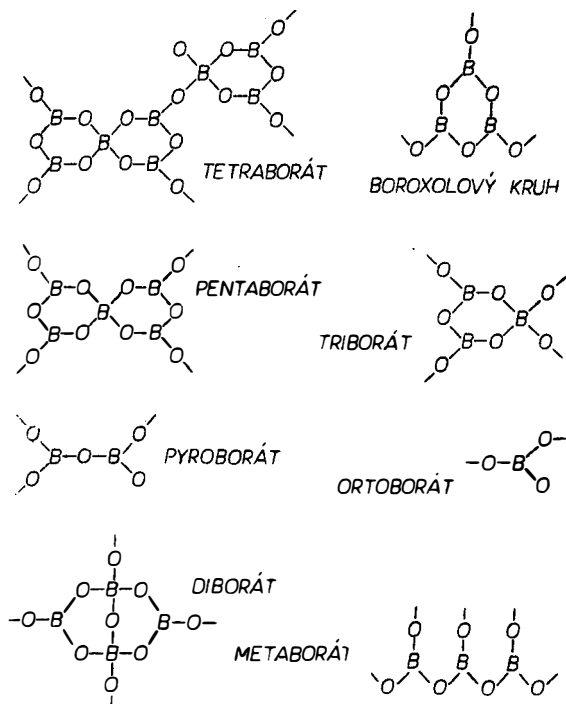
Snaha o bližší poznání struktury skla vznikla prakticky současně s jeho objevením. Vzhledem k tomu, že skelný stav s jeho nepravidelnou strukturou nelze exaktně sledovat pomocí metod propracovaných pro látky krystalické, byly používány převážně metody nepřímé, které často dovolovaly naměřené hodnoty a jejich průběh v závislosti na teplotě a složení skla různě interpretovat. Tímto vznikla řada hypotéz více či méně podložených experimentálními hodnotami. Jako příklad je vhodné uvést anomálii bóru, která byla podložena řadou měření vlastností boritých skel, podle níž přídavek alkalických oxidů k oxidu boritému způsobuje změnu koordinace bóru ze tří na čtyři až do obsahu 16,7 mol % alkalických oxidů (např. zjištěný zlom na křivce závislosti součinitele teplotní roztažnosti na obsahu alkalických oxidů). Nová metoda NMR však tuto hypotézu nejen že nepotvrdila, ale určila, že obsah 16,7 mol % alkalických oxidů leží cca v jedné třetině možného obsahu, který způsobí vznik maximálního podílu bóru v koordinaci čtyři. Takovýto příkladů je možno uvést více. Přehled o struktuře boritých skel byl uveřejněn Němcem [1] v roce 1971. Od té doby pokročily metody zkoumání struktury skla a umožnily zpřesnění názorů na strukturu boritých skel, což je také cílem předloženého přehledného článku

1. STRUKTURA BORITÝCH SKEL

1.1. Struktura alkalicko-boritých skel

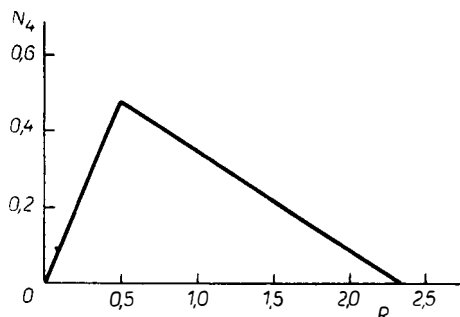
Struktura binárních alkalicko-boritých skel je tvořena planárními jednotkami $[BO_3]$ a prostorovými $[BO_4]$ jednotkami, které se spojují do strukturních skupin. Tyto strukturní skupiny jsou totožné se skupinami vyskytujícími se v krystalických boritanech, jak prokázal Krogh-Moe [2-5]. Jeho představa o struktuře skla byla potvrzena pozdějšími autory [8-18]. Přehled dosavadních teoretických názorů byl zpracován podrobně Němcem [1] a Fanderlíkem [6]. Anomálií bóru ve vztahu ke struktuře se zabývá práce Volfa [7]. Strukturní skupiny, které se vyskytují v krystalických boritanech a v boritých sklech, jsou na obr. 1.

Struktura závisí na přídavku alkalického oxidu k B_2O_3 . Přídavek je vhodné vyjadřovat jako molární poměr R (mol. % Na_2O /mol. % B_2O_3), což se týká především alkalicko-borito-křemičitých skel. Pro lepší srovnatelnost boritých a borito-křemičitých skel je také používáno R jako vyjádření složení.



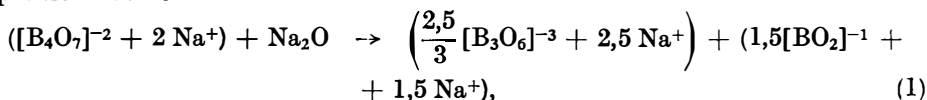
Obr. 1. Strukturní skupiny vyskytující se v krystalických boritanech a tvořící strukturu boritých skel [17, 23].

Při $R = 0$ je struktura boritého skla tvořena boroxolovými jednotkami, které jsou složeny z rovinných $[BO_3]$ trojúhelníků. Při přidavku alkalického oxidu dochází ke koordinační změně bóru a $[BO_3]$ jednotka se mění na $[BO_4]$ jednotku, která je součástí tetraborátové jednotky [8, 9, 12—17]. Až do hodnoty $R = 0,12$ vznikají z boroxolů pouze tetraborátové jednotky [17]. Při R větším než 0,12 roste množství tetraborátu, ale souběžně začínají vznikat jednotky diborátové. Množství tetraborátových jednotek vzrůstá až do $R = 0,32$, kdy začínají tetraboráty postupně ubývat.



Obr. 2. Závislost N_4 (podíl atomů bóru v koordinaci čtyř) na R (mol. % $Na_2O/mol.$ % B_2O_3) [12].

Úbytek je doprovázen rostoucím množstvím diborátu. Tento jev souvisí se stále větší koncentrací $[\text{BO}_4]$ tetraedrů, které se musí zapojit do struktury skla. Diborátová struktura umožňuje spojení dvou $[\text{BO}_4]$ se dvěma $[\text{BO}_3]$, kdežto tetraborátová struktura dovoluje umístění pouze dvou $[\text{BO}_4]$ ve spojení s šesti $[\text{BO}_3]$. Maximálního podílu atomů bóru v koordinaci čtyři (N_4) je dosaženo při $R = 0,5$ (obr. 2). Struktura skla je při tomto složení tvořena především diborátovými jednotkami, doprovázenými ještě malým množstvím tetraborátu a volných $[\text{BO}_4]$ jednotek. V této oblasti byla prokázána existence kruhového typu metaborátové skupiny [8, 9, 17]. Kruhová metaborátová jednotka vznikne reakcí molekuly Na_2O se skupinou diborátu, jak je patrné z rovnice:



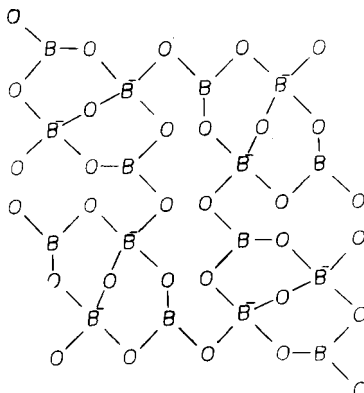
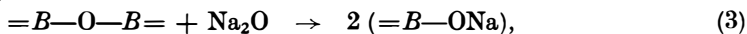
kde $[\text{B}_2\text{O}_7]^{-2}$ představuje diborát, $[\text{B}_3\text{O}_6]^{-3}$ kruhovou jednotku metaborátu a $[\text{BO}_2]^{-1}$ volnou jednotku $[\text{BO}_4]$ [12].

Yun a Bray [12] prokázali výskyt maxima závislosti N_4 na R při $R = 0,5$ na základě NMR jader ^{11}B (obr. 2). Skutečnost, že N_4 nedosahuje v maximu hodnoty $N_4 = 0,5$, podporuje výše uvedenou představu o struktuře, která připouští existenci tetraborátu a tvorbu kruhového metaborátu. Bray et al. [12,17] ověřili, že pro závislost N_4 na R platí vztahy:

$$\text{pro } R \text{ menší než } 0,5 \quad N_4 = 0,95R, \quad (2a)$$

$$\text{pro } R \text{ větší než } 0,5 \quad N_4 = -0,26R + 0,61. \quad (2b)$$

Po přidavku alkalického oxidu, při kterém R překročí hodnotu 0,5, dochází ke změně způsobu vazby alkalického iontu; tento ion byl u $[\text{BO}_4]$ vázán přímo na záporně nabitý atom bóru, kdežto při R větším než 0,5 dochází k vazbě alkálie na nemůstkový kyslík $[\text{BO}_3]$ trojúhelníka. Jednotky $[\text{BO}_3]$ s nemůstkovými kyslíky tvoří strukturální skupiny — metaborát, pyroborát a ortoborát. V oblasti s R větším než 0,5 probíhají tedy dva děje [27]:



Obr. 3. Možné spojení diborátových jednotek ve shluku [20].

V oblasti $0,5 < R < 1,6$ vznikají $[\text{BO}_3]$ trojúhelníky s nemůstkovým kyslíkem a spojují se do metaborátové jednotky kruhového typu. Rozklad diborátu za vzniku kruhového metaborátu je popsán rovnicí (1). Při rostoucím R mohou být dodatečné alkalické ionty přijaty jen v případě existence $[\text{BO}_3]$ se dvěma nebo se třemi nemůstkovými kyslíky, na které jsou vázány alkálie. Existence těchto skupin, které tvoří pyroboráty a ortoboráty, byla prokázána v oblasti s R větším než 1 [8, 9, 17].

Strukturní skupiny netvoří pouze nahodile uspořádanou mřížku, ale na základě dat Ramanových spekter [19] a difrakce paprsků X [20] bylo zjištěno vytváření shluků skupin stejného druhu. Strukturní skupiny ve shluku jsou spojeny nahodile a je předpokládána velká variabilita v úhlech můstkových vazeb $B-O-B$ mezi jednotkami. Příklad možných vazebných spojení ve shluku diborátových jednotek [20] je uveden na obr. 3. Shluky jsou navzájem spojeny můstkovými kyslíky, přičemž hranice mezi shluky není tvořena fázovým rozhraním.

1.1.1. Semikvantitativní určení struktury alkalicko-boritých skel

Poměrné zastoupení borátových skupin ve struktuře skla bylo zjištěno Konijnendijkem [9] a popsáno soustavou tří rovnic:

$$a + b + c + d + \dots = 1, \quad (5)$$

$$p_a a + p_b b + p_c c + p_d d + \dots = N_4, \quad (6)$$

$$q_a a + q_b b + q_c c + q_d d + \dots = x/(1-x), \quad (7)$$

kde a, b, c, d jsou podíly bóru v různých typech borátových skupin,
 p_a, p_b, p_c, p_d jsou podíly bóru, který má koordinační číslo čtyři a je umístěn v určité strukturní skupině,

q_a, q_b, q_c, q_d jsou poměry množství alkalických iontů k množství atomů bóru v různých borátových skupinách,

N_4 je celkové množství atomů bóru v koordinaci čtyři,

x je molární podíl alkalického oxidu,

$1-x$ je molární podíl B_2O_3 .

Vztahy (5), (6), (7) umožňují provést výpočet v případě, že strukturu skla tvoří tři borátové strukturní skupiny. Druhy uvažovaných strukturních skupin pro výpočet je nutno volit v souladu se strukturním modelem z kapitoly 1.1. a použít ty skupiny, u kterých je největší pravděpodobnost výskytu při uvažovaném složení. Řešením soustavy rovnic (5), (6) a (7) pro zvolené struktury jsou získány hodnoty a, b, c, d , atd., které představují celková množství atomů bóru ve strukturních skupinách určitého typu. Dělením těchto hodnot odpovídajícím množstvím atomů bóru, obsažených ve skupině, se získají poměry borátových skupin tvořících strukturu skla. Pro určení správnosti výsledků je nutné provést měření Ramanových spekter zkoumaných skel. Správnost výpočtu je indikována souhlasem vypočtených poměrů a poměrů vrcholů, které jsou přiřazeny v Ramanově spektru zvoleným strukturám. Zjištění kvantitativní skupin lze rozšířit na větší množství, ale je nutné předem zvolit pro tyto nadbytečné skupiny konkrétní hodnoty a, b, c, d , atd., aby soustava měla opět jen tři proměnné a byla řešitelná. Správnost volby je opět indikována poměry získanými výpočtem, srovnanými s poměry vrcholů v Ramanově spektru. Výsledky této metody však nejsou zcela jednoznačné v určení druhu a množství skupin ve struktuře skla.

Lepších výsledků dosáhli Bray et al. [17], kteří použili pro určení relativního zastoupení strukturních skupin nukleární magnetické rezonance jader ^{10}B v lithno-

boritých sklech. Princip metody spočívá ve srovnání vypočteného a experimentálního spektra. Pomocí čtyř předpokladů, uvedených níže, je možno vyjádřit množství strukturních skupin jako funkci jedné proměnné. Zvolená proměnná je využita zároveň pro simulaci spektra. Jestliže bylo dosaženo shody obou spekter, tj. spektra vypočteného pomocí této proměnné a spektra experimentálního, potom hodnota této proměnné odpovídá skutečnému strukturnímu uspořádání ve skle.

Pro určení poměru strukturních skupin ve skle je třeba splnit následující předpoklady:

1. $T^4 = 1/3T^3$, $D^4 = D^3$, kde T^4 označuje podíl atomů bóru, které mají koordinaci čtyři a jsou obsaženy v tetraborátu, T^3 označuje podíl atomů bóru, které mají koordinaci tři a jsou obsaženy v tetraborátu. Obdobný význam mají symboly D^4 a D^3 pro diborátové jednotky.
2. Součet kladných nábojů alkalických iontů musí být roven součtu negativních nábojů ve strukturních jednotkách: $R = D^4 + T^4 + L^4 + M^3 + 2P^3 + 3O^3$, kde symbol L^4 označuje podíl atomů bóru s koordinací čtyři ve volné $[BO_4]$ jednotce, M^3 kruhovou metaborátovou jednotku, P^3 pyroborátovou jednotku a O^3 ortoborátovou jednotku. Volná $[BO_4]$ jednotka není částí žádného strukturního seskupení. $R = \text{mol. \% alkalického oxidu/mol. \% } B_2O_3$.
3. Počet atomů bóru v původním oxidu boritém musí být roven počtu atomů bóru ve strukturních jednotkách:
 $1 = B^3 + T^3 + D^3 + T^4 + D^4 + L^4 + M^3 + P^3 + O^3$.
4. Podíl bóru v koordinaci čtyři N_4 musí být roven experimentálně zjištěným nebo vypočteným hodnotám.
 $N_4 = T^4 + D^4 + L^4$.

Při výpočtu podle výše uvedeného principu byl interval složení rozdělen na čtyři oblasti:

— Oblast 1, kde R leží v intervalu 0 až 0,4 ($0 \leq \text{mol. \% } Li_2O \leq 30$). Při výpočtu byla ve shodě se strukturním modelem předpokládána ve struktuře skla existence boroxolových kruhů, tetraborátu a diborátu. Hodnota N_4 vyplývá z rovnice (2a). Po dosazení do předpokladů 1 až 4 bylo získáno pět rovnic:

$$\begin{aligned} D^3 &= D^3, & D^4 &= D^3, & B^3 &= 1 - 4R + 2D^3, \\ T^3 &= 3(R - D^3), & T^4 &= R - D^3. \end{aligned} \quad (8)$$

Proměnnou pro simulaci byla zvolena hodnota D^3 . Její hodnota, při které bylo dosaženo shody vypočteného a experimentálního spektra, byla dosazena do vztahů (8) a prodané sklo byly touto cestou získány podíly jednotlivých stavů bóru D^3 , D^4 , atd. — Oblast 2, kde R leží v intervalu 0,4 až 0,7 ($30 \leq \text{mol. \% } Li_2O \leq 40$). Při výpočtu byla uvažována přítomnost tetraborátu, diborátu, metaborátu a volných $[BO_4]$ jednotek. Hodnota N_4 byla určena ze vztahu:

$$N_4 = \frac{R}{6} + \frac{1}{3}.$$

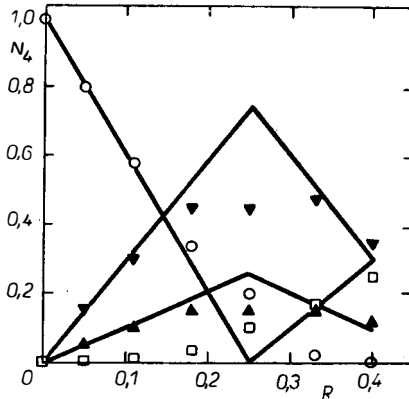
Z předpokladů 1 až 4 byly získány rovnice:

$$\begin{aligned} D^3 &= D^3, & D^4 &= D^3, & T^3 &= 1 - R - D^3, \\ T^4 &= (1 - R - D^3) \cdot 1/3, & M^3 &= \frac{5}{6}R + \frac{1}{3}, \\ L^4 &= \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4}R - D^3 - 1 \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Proměnnou byla opět hodnota D^3 a postupem obdobným jako pro oblast 1 byly získány poměry strukturálních skupin.

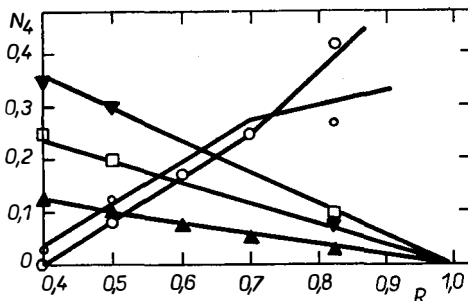
— Oblast 3, ve které R leží v intervalu 0,7 až 1,0, ($40 \leq \text{mol. } \% \text{ Li}_2\text{O} \leq 50$). Hodnota $N_4 = \frac{R}{4} + \frac{5}{8}$. Struktura skla je v této oblasti složení tvořena tetraborátem, diborátem, metaborátem a volnými $[\text{BO}_4]$ a z předpokladu 1 až 4 plynou vztahy:

$$\begin{aligned} D^3 &= D^3, & D^3 &= D^3, & T^3 &= 1 - R - D^3, \\ T^4 &= \frac{1}{3}(1 - R - D^3), & M^3 &= \frac{5}{4}R - \frac{5}{8}, \\ L^4 &= \frac{R}{12} + \frac{7}{24} - \frac{2}{5}D^3. \end{aligned} \quad (10)$$



Obr. 4. Množství strukturálních jednotek pro $R \leq 0,4$ [17].

- B^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v borazolovém kruhu
- ▼ T^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v tetraborátové jednotce
- ▲ T^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři v tetraborátové jednotce
- D^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v diborátové jednotce
- D^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři v diborátové jednotce; $D^3 = D^4$



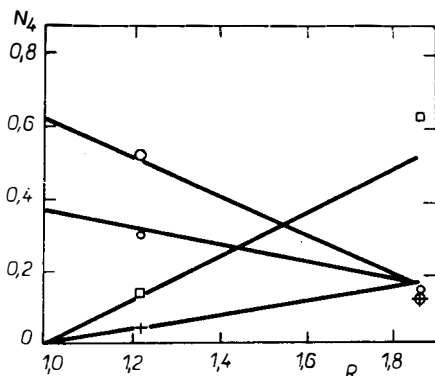
Obr. 5. Množství strukturálních jednotek pro $0,4 \leq R \leq 1,0$ [17].

- ▼ T^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v tetraborátové jednotce
- ▲ T^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři v tetraborátové jednotce
- L^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři ve volné BO_4 jednotce
- M^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v metaborátové jednotce
- $D^3 = D^4$ — podíl atomů bóru v koordinaci tři a čtyři v diborátové jednotce

Výpočet poměru strukturálních skupin byl proveden jako pro oblast 1 a 2.
 — Oblast 4, kde R leží v intervalu 1 až 1,86 ($50 \leq \text{mol. \% Li}_2\text{O} \leq 65$). V této oblasti platí pro hodnotu N_4 vztah $N_4 = \frac{R}{4} + \frac{5}{8}$. Zde byl předpokládán výskyt volných $[\text{BO}_4]$ tetraedrů, metaborátu, pyroborátu a ortoborátu. Z předpokladů 1 až 4 potom vyplynulo, že:

$$M^3 = \frac{11}{8} - \frac{3}{4}R + O^3, \quad P^3 = R - 1 - 2O^3,$$

$$L^4 = -\frac{R}{4} + \frac{5}{8}, \quad O^3 = O^3. \quad (11)$$



Obr. 6. Množství strukturálních jednotek pro $R > 1,0$ [17].

- M^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v metaborátové jednotce
- P^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v pyroborátové jednotce
- + O^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v ortoborátové jednotce
- L^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři ve volné BO_4 jednotce

Pro tuto oblast byla jako proměnná uvažována hodnota O^3 a byla pro výpočet využita stejně jako hodnota D^3 .

Bray et al. [16, 17] provedli výše uvedené výpočty pro všechny oblasti a pro různé hodnoty R a získali závislost, která je vynesena na obr. 4, 5, 6.

1.2. Struktura alkalicko-borito-křemičitých skel

Pro alkalicko-borito-křemičitá skla platí zhruba Krogh-Moeova představa struktury [2-5]. Boro-kyslíková mřížka je tvořena strukturálními skupinami stejnými jako v případě alkalicko-boritých skel (tj. boroxoly, tetraboráty, diboráty, metaboráty, ortoboráty, pyroboráty, volnými $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]$ jednotkami). Tuto základní představu je však nutno doplnit s ohledem na funkci SiO_2 ve struktuře těchto skel. Druh strukturální skupiny a její relativní zastoupení ve struktuře závisí na molárním poměru Na_2O ku B_2O_3 . Při posuzování struktury je však nutno rovněž přihlížet na množství SiO_2 ve vztahu k B_2O_3 , které je definováno poměrem K (mol. % SiO_2 /mol. % B_2O_3).

Strukturální model byl určen na základě prací autorů [12—15], kteří využili k určení struktury metodu NMR. Jejich závěry byly srovnány a doplněny o poznatky plynoucí z Ramanovy spektroskopie [8, 9, 11]. Uvedený strukturální model platí pro skla

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ s poměrem K menším než 8 [14] a je uvažován ve čtyřech oblastech složení.

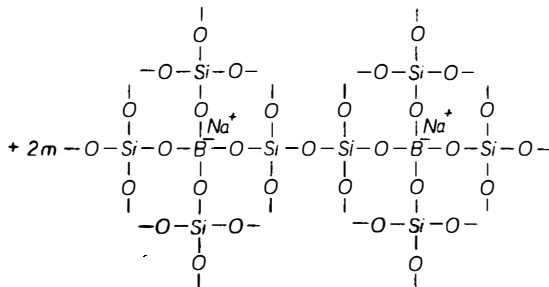
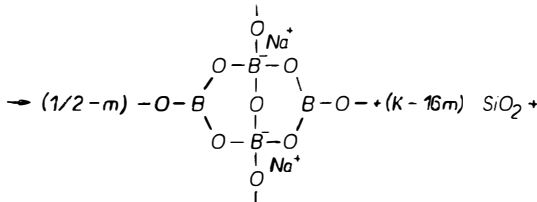
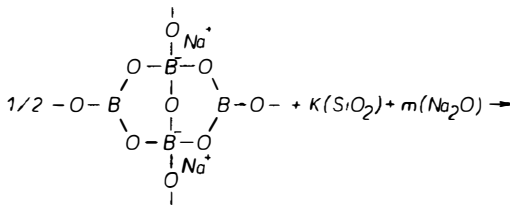
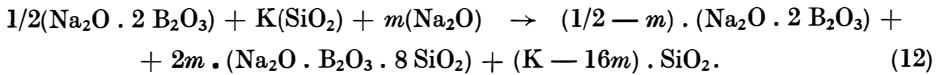
— Oblast složení s $R < 0,5$.

Bylo prokázáno, že se ternární alkalicko-borito-křemičitá skla chovají stejně jako binární alkalicko-boritá skla, zředěná SiO_2 . V této oblasti se všechny alkalický oxid podílí na tvorbě borů v koordinaci čtyři, zapojených do strukturních skupin borátů. Tvorba nemůstkových kyslíků na $[\text{SiO}_4]$ tetraedru, které vážou alkalický ion, nebyla prokázána [8, 9]. Druhy a relativní zastoupení strukturních skupin v závislosti na R jsou totožné s binárními skly (viz kap. 1.1.).

Podle představ Furukawy a Whitea [19] je struktura tvořena shluky borátových jednotek spojenými se skelnou mřížkou SiO_2 , která je tvořena shluky $[\text{SiO}_4]$ tetraedrů.

— Oblast složení, kde $0,5 < R < R_{\max}$. $R_{\max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{16}K$.

Všechno Na_2O , který je přidán nad hodnotu $R = 0,5$, reaguje s některou z diborátových jednotek a vytváří strukturu, která byla pozorována v minerálu reedmergneritu [21]. Tato jednotka je tvořena jedním $[\text{BO}_4]$ tetraedrem, který je můstkovými kyslíky spojen se čtyřmi $[\text{SiO}_4]$ tetraedry. Její chemický vzorec je $\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_2)$ [14]. Jestliže je ke složení s $R = 0,5$ přidáno m molů Na_2O , proběhne reakce:



Obr. 7. Strukturní změny popsané rovnicí (12).

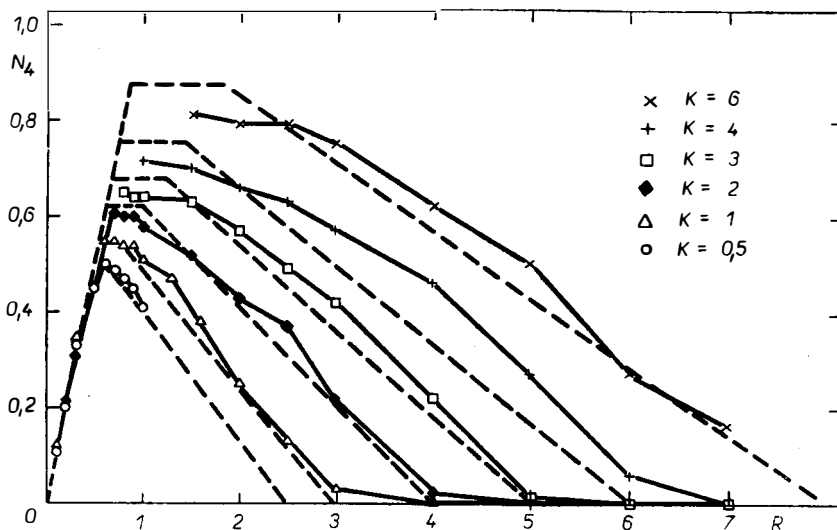
Množství reagujících složek jsou uvažována ve vztahu k 1 molu B_2O_3 , přičemž $m = R - 0,5$. Proces končí, je-li všechen SiO_2 využit k tvorbě reedmergneritových skupin. Potom:

$$K - 16m = 0, \quad m = \frac{1}{16} K, \quad R = R_{\max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{16} K. \quad (13)$$

$$N_{4\max} = 0,95R_{\max}. \quad (14)$$

Závislost hodnoty R_{\max} na K je patrná z obr. 8. Pokles množství atomů bóru v koordinaci tři se třemi můstkovými kyslíky je na obr. 10 a souhlasí s uvažovaným strukturálním modelem.

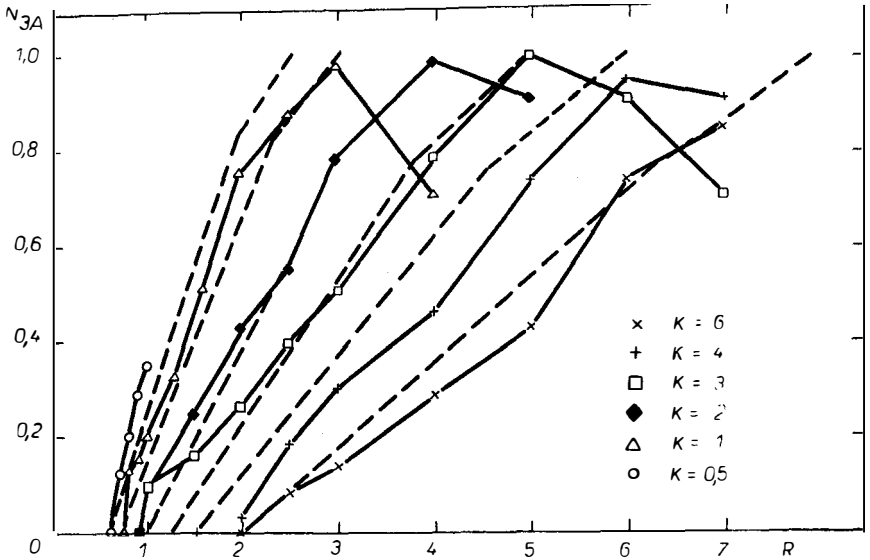
— Oblast složení, kde $R_{\max} \leq R \leq R_{D1}$. $R_{D1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} K$.



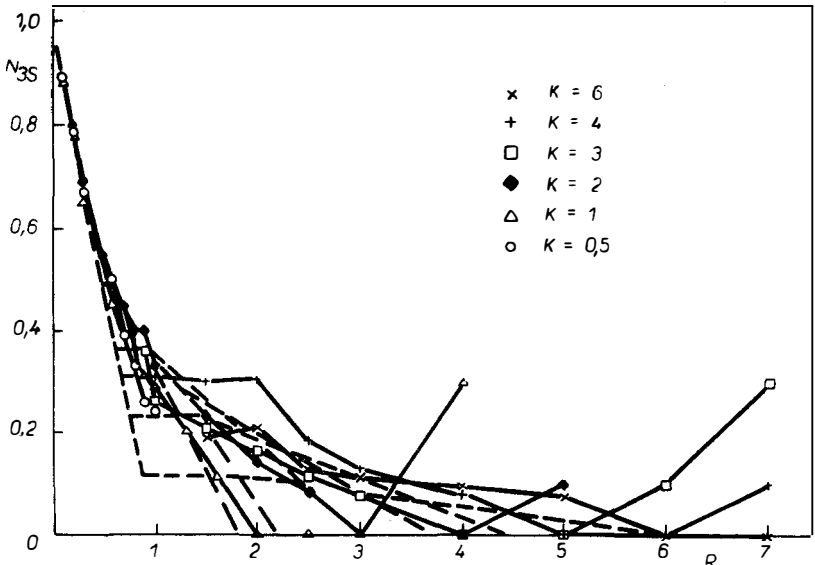
Obr. 8. Množství atomů bóru v koordinaci čtyři (N_4) v závislosti na R [14]. Přerušované čáry — modelová představa. Plné čáry — experimentální data. Přerušované čáry mají konstantní průběh v intervalu mezi R_{\max} a R_{D1} a klesají k nule při $R_{D3} = 2 + K$.

$$R_{\max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{16} K, \quad R_{D1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} K$$

Zde je všechen Na_2O absorbován reedmergneritovou skupinou za vzniku nemůstkových kyslíků na $[SiO_4]$ tetraedru. Nedochází ke změně koordinačního čísla bóru, což je indikováno konstantním průběhem závislosti N_4 na R (obr. 8). V soulase s tímto předpokladem nebyl zjištěn výskyt asymetrických atomů bóru. Asymetrické atomy bóru mají jeden nebo dva nemůstkové kyslíky, takže jejich elektronové okolí není ve všech směrech rovnocenné. Závislost množství atomů tohoto typu na R je v uvažovaném intervalu konstantní a na nule (obr. 9). Modelová představa je podpořena závislostí N_{3S} na R . N_{3S} označuje podíl atomů bóru v koordinaci tři se symetrickým okolím (atomy obklopené rovnocennými kyslíky). Konstantní průběh závislosti na obr. 10 indikuje, že nedochází ke změně stavu bórových atomů ve skle.



Obr. 9. Množství atomů bóru s koordinací tři s asymetrickým elektronovým okolím N_{3A} v závislosti na R [14]. Přerušované čáry — modelová představa. Plné čáry — experimentální data. Přerušované čáry začínají stoupat při $R_{D1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}K$, vykazují malou změnu ve sklonu při $R_{D2} = \frac{3}{2} + \frac{3}{4}K$ a dosahují 1,0 při $R_{D3} = 2 + K$.

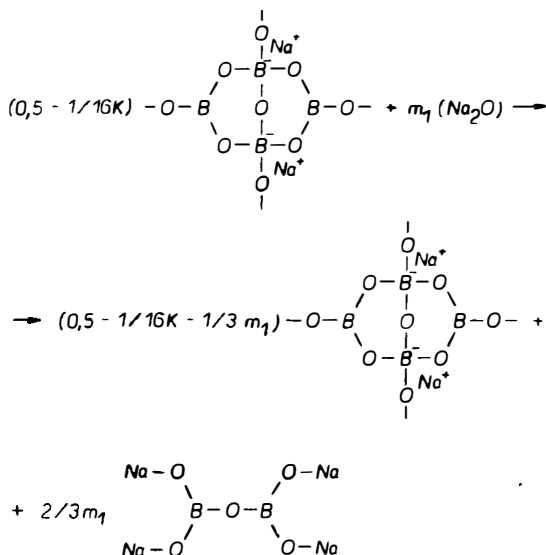
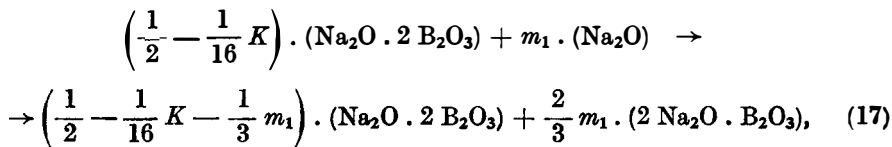


Obr. 10. Množství atomů bóru v koordinaci tři se symetrickým elektronovým okolím N_{3S} v závislosti na R [14]. Přerušované čáry — modelová představa. Plné čáry — experimentální data. Přerušované čáry mají konstantní průběh od R_{max} do R_{D1} a klesají k nule při R_{D2} .

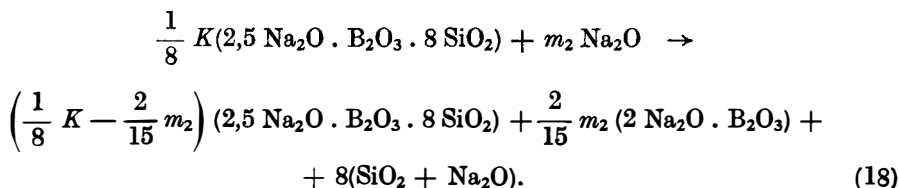
$$R_{max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{16}K, \quad R_{D1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}K, \quad R_{D2} = \frac{3}{2} + \frac{3}{4}K.$$

Z rovnice (15) vyplývá, že tento počet je pro diboráty $\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{16} K\right) \cdot 4 = (2 - K/4)$ a pro reedmergneritové skupiny $\frac{1}{8} K (2 + 8) = (K + K/4)$.

Jestliže vstoupí m_1 molů Na_2O do reakce s diboráty a m_2 molů Na_2O s reedmergneritovými skupinami, proběhnou procesy:



Obr. 12. Strukturní změny popsané rovnicí (17).



Pro vztahy (15) a (17) platí, že

$$m_1 + m_2 = R - R_{D1},$$

a

$$m_1/m_2 = (2 - K/4)/(K + K/4).$$

Konec procesů se dostavuje současně: diborátové jednotky jsou plně přeměněny na pyroboráty, když

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{16} K - \frac{1}{3} m_1 = 0,$$

nebo

$$3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{16} K \right) = m_1,$$

a reedmergneritové jednotky zcela rozloženy, když

$$\frac{1}{8} K - \frac{2}{15} m_2 = 0,$$

a

$$m_2 = \frac{15}{16} K.$$

K tomuto stavu dochází při $R_{D3} = (m_1 + m_2) + R_{D1} = 2 + K$. V tomto bodě je hodnota N_4 nulová. V této oblasti je po předchozím vzestupu v N_{3A} (obr. 9) zaznamenán pokles a naopak hodnota N_{3S} (obr. 10) začíná stoupat z nulové hodnoty, které dosáhla při hodnotě R_{D2} . Uvedené chování závislosti nasvědčuje vzniku ortoborátových jednotek, které mají symetrické elektronové okolí, související s třemi rovnocennými můstkovými kyslíky, vázanými na atom bóru.

Rozdělování alkalického oxidu mezi boritou a křemičitou mřížku bylo rovněž potvrzeno Furukawou a Whiteem [22].

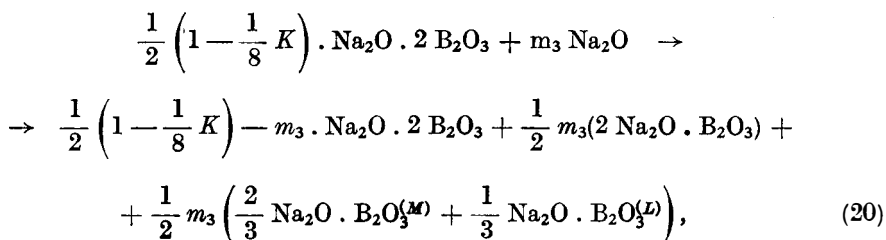
Proces rozkladu diborátu na pyroborát zřejmě neprobíhá přímo podle rovnice (17). Hodnoty N_{3S} (obr. 10) klesají k nule pro všechna K při určité hodnotě R .

Protože platí, že

$$N_3 = N_{3A} + N_{3S}, \quad (19)$$

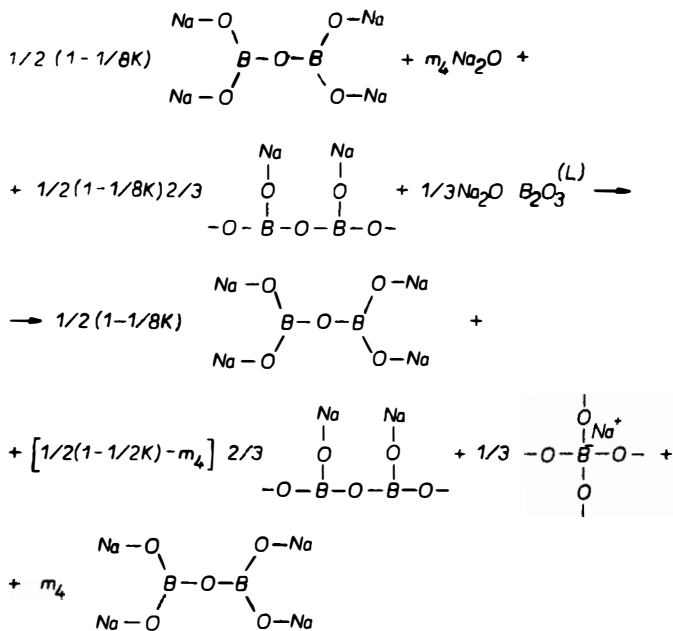
kde N_3 je množství všech atomů bóru v koordinaci tři, potom hodnota N_{3A} v tomto bodě je rovna 1. Tato skutečnost je patrná z experimentálních výsledků [14] na obr. 9.

Děj popsáný rovnicí (17) zřejmě probíhá přes určité mezistupně. Podle Della et al. [14] je diborát rozložen za vzniku stejného množství jednotek $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ a $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, přičemž se předpokládá, že se jednotka $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ sama rozdělí na metaborát a volný $[\text{BO}_4]$ tetraedr v poměru 2 : 1. Potom lze vztah (17) vyjádřit jako dvě reakce. Všechny diboráty jsou rozrušeny následujícím dějem:



$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{3} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3^{(L)} + m_4 \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \\
 \rightarrow & \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{8} K \right) (2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} K \right) - m_4 \right] \times \\
 & \times \left(\frac{2}{3} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3^{(M)} + \frac{1}{3} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3^{(L)} \right) + m_4 (2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3). \quad (21)
 \end{aligned}$$

Zde $m_4 = (R - R_{D2}) \left(\frac{2 - \frac{1}{4} K}{2 + K} \right)$.



Obr. 14. Změna struktury podle rovnice (21).

Tento proces je ukončen, když

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{8} K \right) - m_4 = 0,$$

neboli

$$m_4 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{8} K \right).$$

Hodnota R v koncovém bodě rovnice (21) je nalezena řešením vztahu

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{8} K \right) = (R - R_{D2}) \left(\frac{2 - \frac{1}{4} K}{2 + K} \right),$$

z něhož vyplývá, že $R = R_{D3} = 2 + K$.

Zvláštní případ ve struktuře skla nastává v situaci, když K je větší než osm [12, 13, 14]. Skla se chovají do hodnoty $R = 0,5$ stejně jako ostatní ternární alkalicko-borito-křemičitá skla. Při R větším než 0,5 dochází ke vzniku reedmergneritových skupin. Protože K je větší než 8, obsahuje sklo dostatečné množství SiO_2 , aby mohlo dojít k tomu, že všechny atomy bóru budou v koordinaci čtyři a budou obsaženy v reedmergneritových skupinách. Hodnota N_4 dosáhne za tohoto stavu jedné. Bude-li do skla o této struktuře přidáván alkalický oxid, dojde ke vzniku nemůstkových kyslíků na $[\text{SiO}_4]$ tetraedrech reedmergneritových skupin za vzniku $([\text{BO}_2]^{-1} \cdot [\text{Si}_4\text{O}_8, \text{sNa}] + \text{Na}^+)$.

2. METODY VÝZKUMU STRUKTURY SKLA

Strukturu skla je možno zkoumat metodami spektroskopickými [8—15] nebo na základě změny fyzikálních vlastností v závislosti na složení skla [16, 27]. Pro získání strukturního modelu je nutné tyto metody kombinovat.

2.1. Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Metodu NMR použili pro vytvoření strukturního modelu autoři [12—16, 23—26, 28—30]. Tato metoda je založena na skutečnosti, že jádra atomů mají jaderný magnetický dipólový moment, jehož vektor je dán vztahem:

$$\boldsymbol{\mu} = g\mu_0\mathbf{I}, \quad (22)$$

kde g je jaderný g -faktor, \mathbf{I} je bezrozměrný spinový vektor $\sqrt{I(I+1)}$, který určuje vnitřní spinový úhlový moment jádra. Jeho jednotkou je podíl Planckovy konstanty a 2π (např. $\hbar/2\pi$). Skalár I je spin jádra, celočíselný ($I = 1, 2, 3 \dots$) nebo polovinový ($I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$), μ_0 je Bohrov jaderný magneton. Interakce mezi dipólovým momentem a vnějším magnetickým polem \mathbf{H} vytvoří řadu rovnoměrně rozložených energetických úrovní. Energie těchto úrovní je dána:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_0\mathbf{I}\mathbf{H} = -g\mu_0 |\mathbf{H}| m, \quad (23)$$

kde m je magnetické kvantové číslo mající hodnotu $(2I+1)$, která se pohybuje v intervalu od I do $-I$. Rovnoměrné rozdělení energetických hladin se nazývá Zeemanovo rozdělení.

Přechod mezi dvěma energetickými hladinami může být způsoben vysokofrekvenčním elektromagnetickým zářením, jehož frekvence splňuje Bohrovu podmínku:

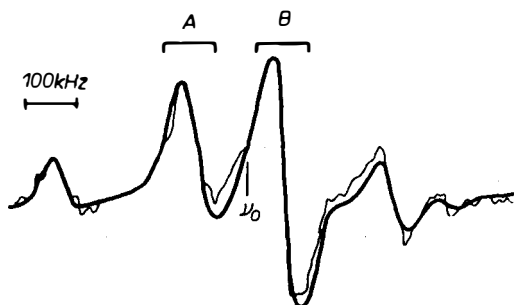
$$h\nu_0 = \Delta E = g\mu_0 |\mathbf{H}|, \quad (24)$$

kde ΔE je rozdíl mezi dvěma energetickými hladinami,

ν_0 je Larmourova frekvence, při které dojde k přechodu a která je stejná pro všechny přechody v případě existence Zeemanovy interakce.

Při změně frekvence v intervalu, ve kterém je také Larmourova frekvence, při konstantním magnetickém poli (měření je možno provést i opačně při konstantní ν a proměnném \mathbf{H}) je možno změřit absorpční linii s maximem při splnění rezonanční podmínky. Frekvence maxima odpovídá hodnotě ν_0 . V reálných látkách jsou Zeemanovy energetické hladiny rozštěpeny interakcí jádra s jeho bezprostředním okolím. Potom je změněn tvar absorpční linie a umístění vrcholů na frekvenčním rozsahu.

Změny mohou být způsobeny jednak interakcí magnetických momentů sousedních jader, která se projeví v rozšíření a uhlazení absorpčních linií, jednak interakcí jádra s elektrickým polem v jeho okolí.



Obr. 15. Derivace absorpční křivky NMR spektra ^{10}B pro binární alkalicko-boritě sklo o složení 10 mol. % Na_2O , 90 mol. % B_2O_3 . Tenká čára — experimentální křivka. Silná čára — vypočtená absorpční křivka simulací spektra NMR. Vrchol A přísluší atomům bóru s koordinací tři, vrchol B atomům bóru s koordinací čtyři [23].

Pro určení struktury boritých skel je využívána interakce kvadrupólového momentu jádra Q s tenzorem gradientu elektrického pole v poloze jádra. Kvadrupólový moment mají pouze jádra s I větším než $1/2$. Tuto podmínku splňují jádra izotopů ^{11}B ($I = 3/2$), ^{10}B ($I = 3$) a ^{17}O ($I = 5/2$). Interakce kvadrupólového momentu jádra s elektrickým polem způsobuje rozštěpení Zeemanových energetických hladin. Tato interakce je definována kvadrupólovou interakční konstantou:

$$Q_{cc} = e^2qQ/h, \quad (25)$$

kde e je náboj elektronu, Q je kvadrupólový moment jádra a q je největší složka tenzoru gradientu elektrického pole v jeho základním osovém systému, h je Planckova konstanta. Jestliže je tenzor gradientu elektrického pole odchýlen z osové symetrie, mírou této odchylky je asymetrický parametr η :

$$\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}, \quad (26)$$

který může nabývat hodnot od 0 do 1. Hodnoty q ve vztahu (26) jsou složky tenzoru gradientu elektrického pole v osovém systému a platí pro ně:

$$|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}|. \quad (27)$$

Frekvence, které odpovídají přechodům mezi energetickými hladinami, jsou funkcemi úhlu mezi použitým vnějším magnetickým polem H a základním osovým systémem tenzoru gradientu elektrického pole. V polykrystalickém materiálu nebo ve skle, kde jsou všechny orientace zastoupeny se stejnou pravděpodobností, je rezonanční spektrum, odpovídající určité frekvenci, rozšířeno. Absorpční linie získaná pro takový systém se nazývá diagram pro práškový materiál (powder pattern).

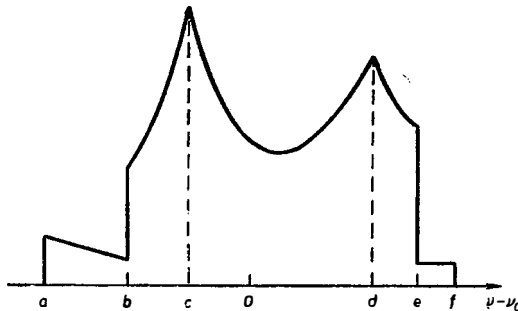
Při vyhodnocení experimentálních spekter se provádí simulace spektra NMR na základě modelové představy. Srovnání simulované absorpční linie (nebo její derivace) a experimentálně získaného spektra poskytuje informaci o správnosti modelové představy. Výpočet je založen na předpokladu existence určitých stavů

jader atomů ve skle (např. $[\text{BO}_4]$ a $[\text{BO}_3]$), které se navzájem liší kvadrupólovými parametry Q_{cc} a η . Jednotlivé stavy bóru jsou tedy určeny příslušnou hodnotou Q_{cc} a η . Tvar absorpční linie při působení kvadrupólové interakce vyplývá z rezonanční podmínky:

$$\nu = \nu_0 + \nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) A + \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} C + \frac{\nu_Q^3}{\nu_0^2} \left(m - \frac{1}{2} \right) E, \quad (28)$$

kde $\nu_Q = 3Q_{cc}/2I(2I - 1)$, A , C , E jsou složité funkce m , I , $\cos \Theta$, $\cos 2\Phi$ a η . Veličina m označuje přechod z energetické hladiny označené magnetickým kvantovým číslem m na hladinu označenou $m - 1$, Θ a Φ jsou Eulerovy úhly magnetického pole \mathbf{H}_0 s ohledem k hlavnímu osovému systému tenzoru gradientu elektrického pole.

Výpočtem podmínky (28) pro velké množství úhlů je simulován nahodilý stav struktury ve skle a výsledná linie je teoretickým diagramem pro práškový nebo skelný systém (obr. 16). Polohy jednotlivých vrcholů na obr. 16 jsou funkcemi Q_{cc} a η a je možné je vypočítat [24, 25]. Takto získaný diagram odpovídá tedy jednomu možnému stavu bóru (např. $[\text{BO}_4]$) ve skle v případě působení pouze kvadrupólové interakce. Ve struktuře skla existuje současně více stavů bóru, proto je nutné vypočítat diagramy pro práškový systém pro všechny možné stavy. Vhodným poměrem těchto diagramů s přihlédnutím k vlivu ostatních interakcí se získá simulované spektrum.



Obr. 16. Absorpční linie NMR jádra ^{10}B , charakterizovaná hodnotami $Q_{cc} = 5,5 \text{ MHz}$, $\eta = 0,12$ a $\nu_0 = 7 \text{ MHz}$ [17].

Skutečný tvar spektrální čáry pro sklo, v němž se projevuje distribuce ν_Q a η [24], je dán rovnicí:

$$K(\nu') = \int_0^{\infty} d\nu_Q \int_0^1 d\eta p(\nu_Q, \eta) R(\nu', \nu_Q, \eta), \quad (29)$$

kde $p(\nu_Q, \eta)$ je rozdělovací funkce pro ν_Q a η a $R(\nu', \nu_Q, \eta)$ je funkce dipolárního rozšíření tvaru absorpční křivky. Rozdělovací funkce může být vyjádřena jako suma složek, přičemž je předpokládáno, že každá složka přísluší jednomu stavu bóru ve struktuře skla, potom (29):

$$p(\nu_Q, \eta) = \sum_i p_i(\nu_Q) p_i(\eta). \quad (30)$$

Uvedená metoda je nejčastěji využívána pro určení spekter NMR jader ^{10}B . Spektra těchto jader jsou citlivá a je možné identifikovat existenci pěti různých stavů bóru ve skle (29):

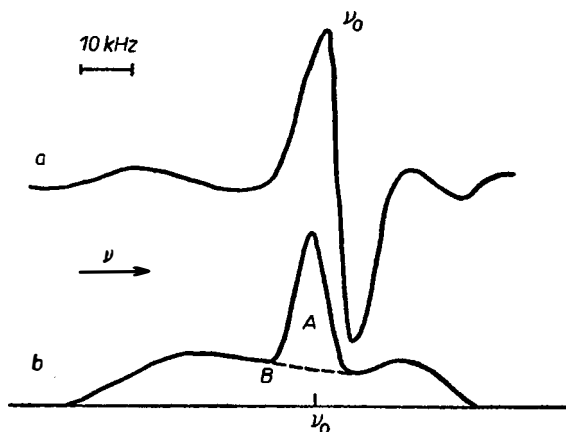
- 1 — $[\text{BO}_4]$ tetraedr, spojený pouze s $[\text{BO}_3]$ trojúhelníky,
- 2 — $[\text{BO}_4]$ tetraedr, spojený se směsí $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]$ jednotek,
- 3 — $[\text{BO}_3]$ trojúhelník, spojený pouze s $[\text{BO}_3]$ trojúhelníky,
- 4 — $[\text{BO}_3]$ trojúhelník, spojený se směsí $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]$ jednotek,
- 5 — $[\text{BO}_3]$ trojúhelník, spojený pouze s $[\text{BO}_4]$ tetraedry.

Typy spojení $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]$ jednotek, které jsou charakterizovány v bodech 1 až 5, jsou typické pro určité borátové skupiny. Je tedy možné ztotožnit stavy 1 až 5 se strukturálními jednotkami:

- T^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři, které jsou umístěny v tetraborátových jednotkách — odpovídají stavu 1,
 T^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři, které jsou umístěny v tetraborátové jednotce — odpovídají stavu 4,
 D^3 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři, které jsou umístěny v diborátových jednotkách — odpovídají stavu 2,
 D^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři, které jsou umístěny v diborátových jednotkách — odpovídají stavu 5,
 B^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři, které jsou umístěny v boroxolových jednotkách — odpovídají stavu 3.

Z těchto předpokladů je možné provést výpočty podle vztahů v kapitole 1.1.1. Výsledkem je výpočet zastoupení strukturálních skupin ve struktuře skla.

Jádra ^{11}B jsou využívána především k získávání údajů o množství atomů bóru v koordinaci čtyři [12, 14, 26, 31]. Ze spektra NMR jader ^{11}B není možné vyhodnotit údaje o existenci pěti stavů bóru, což je způsobeno velkým dipolárním rozšířením tvaru linie absorpční křivky. Pro vyhodnocení hodnoty N_4 je využíváno integrované experimentální linie, viz obr. 17, N_4 plyne z poměru ploch pod úzkou a širokou linií spektra.



Obr. 17. Spektrum NMR jader ^{11}B [24].

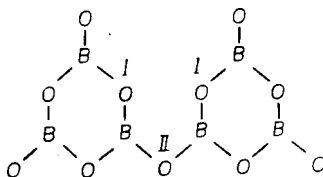
a) derivovaná absorpční křivka při $\nu_0 = 16 \text{ MHz}$ pro binární alkalicko-boritě sklo s 20 mol. % Na_2O ,

b) integrovaná experimentální křivka (vlastní absorpční křivka).

$$N_4 = \text{plocha } A / (\text{plocha } A + \text{plocha } B)$$

Rezonance jádra ^{17}O byla využita [23] k posouzení struktury skla při nízké hodnotě R . V boroxolové struktuře byly identifikovány dva stavy kyslíku. První stav byl přisouzen kyslíkům vázaným přímo v boroxolovém kruhu (jejich vazba ve struktuře je pevná), které mají z tohoto důvodu malou distribuci parametrů Q_{cc} a η . Druhý stav kyslíku měl větší distribuci v parametrech Q_{cc} a η , a byl tedy přisouzen můstkovým kyslíkům, které spojují dva boroxolové kruhy. Distribuce kvadrupólových parametrů souvisí s neuspořádaností struktury skla, a tedy s variabilitou úhlů vazby $B\text{—O—}B$, která je méně stabilní než vazba $B\text{—O—}B$ v boroxolovém kruhu (obr. 18).

Metoda NMR je schopna podat množství informací o struktuře skla. Závěry je však nutné porovnat s výsledky plynoucími z ostatních metod.



Obr. 18. Dva druhy atomů kyslíku ve spojených boroxolových jednotkách, zjištěné NMR jader ^{17}O .
I — kyslíky tvořící boroxolový kruh,
II — můstkový kyslík spojující dva boroxolové kruhy (23).

2.2. Elektronová paramagnetická rezonance (EPR) — určení defektů ve skle [30]

Zářením indukovaná defektní centra jsou citlivým indikátorem struktury skla při zkoumání metodou EPR. Pro využití této techniky je nutné určit druh defektu a zjistit, v jakém vztahu je defekt ke struktuře skla.

EPR se týká především elektronů se spinem $s = 1/2$. Elektron, podobně jako jádro, má magnetický moment, který je dán:

$$\mu = -g_e\beta\mathbf{S}, \quad (31)$$

kde β je Bohrov elektronový magneton, faktor g_e má pro volný elektron hodnotu $g_e = 2,0023$. Je-li sklo umístěno v magnetickém poli \mathbf{H} , dojde k rozštěpení energetických hladin analogicky jako u jádra a platí vztah (23), ve kterém je m nahrazeno M (M je elektronové spinové magnetické číslo, přičemž $M = \pm 1/2$ pro $s = 1/2$). Přejít mezi dvěma energetickými hladinami je stimulován mikrovlnným zářením frekvence ν_0 a platí:

$$\Delta E = g_e\beta |\mathbf{H}| = h\nu_0. \quad (32)$$

Pro měření EPR skla jsou využívány rezonance nepárových elektronů. Tyto rezonance jsou podobně jako u NMR ovlivněny interakcemi rezonujících elektronů s okolím. Ve skle se navíc připojuje vliv nahodilé orientace. Distribuce parametrů dávajících rezonanční podmínku a určení vlivu nahodilosti v úhlech Θ a Φ (úhly směru magnetického pole \mathbf{H} s osovými systémy působících interakcí) mohou být simulovány [32—34].

Defekty, které jsou nejčastěji využívány v boritých sklech pro určení struktury, jsou většinou takové, v nichž je vlnová funkce ψ_0 nepárového elektronu lokalizována na jednotlivém atomu ve skelné hmotě. Jestliže tyto atomy mají jaderný magnetický

moment ($I \neq 0$), mohou být zjištěny hyperjemné interakční konstanty, určující působení momentu jádra na elektron. Z určení těchto konstant je možno stanovit druh atomu, na němž je vázán nepárový elektron, a geometrii komplexu, ve kterém je atom vázán.

Pro určení struktury je užíván defekt umístěný na kyslíku, k němuž je vázán elektron s nepárovým spinem. Griscom et al. [30, 32, 35] určili tento defekt jako boro-kyslíkové děrové centrum a přiřadili jej můstkovému kyslíku, spojujícímu atomy bóru v koordinaci tři a čtyři [36]. Autoři rovněž prokázali existenci boro-kyslíkového děrového centra mezi dvěma $[BO_4]$ tetraedry. Toto centrum se liší interakční konstantou od centra výše uvedeného, což se projeví odlišností v EPR spektru. Boro-kyslíková děrová centra byla zjištěna i v dalších borátových skupinách.

Druhý případ zářením vyvolaného defektu, který je využíván k určení struktury skla, je bórové elektronové centrum [37]. Toto centrum bylo zjištěno ve skle obohaceném izotopem bóru počítačovou simulací spektra EPR pro alkalicko-boritá skla, ozářená při teplotě 77 K.

Počítačovou simulací je možno určit z experimentálních spekter údaje o typu a množství boro-kyslíkových děrových center v závislosti na složení. Pro bórové elektronové centrum je možno získat změnu hodnoty interakční konstanty se složením.

Boro-kyslíkové děrové centrum souvisí vždy s typickou vazbou $B-O-B$, která odpovídá určité strukturní jednotce. Z množství boro-kyslíkových děrových center různých typů je možno určit druh a zastoupení strukturních skupin ve struktuře skla. Změna interakční konstanty pro bórové elektronové centrum souvisí se změnou okolí defektu, a může tedy poskytovat informace o kvalitativních změnách struktury.

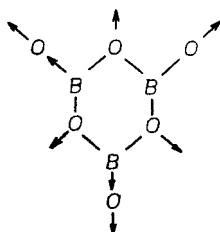
Metodu EPR je vhodné používat souběžně s ostatními metodami, především s NMR.

2.3. Ramanova spektroskopie

Princip Ramanovy spektroskopie spočívá ve využití Ramanova jevu. Při dopadu monochromatického záření na prostředí je největší podíl záření beze změny vlnové délky rozptýlen. Určitý malý podíl je rozptýlen za změny vlnové délky a dochází tak k tzv. Ramanovu rozptylu. Vznik tohoto jevu lze vysvětlit tak, že kvantum $h\nu$ dopadajícího světla naráží na molekulu látky a při srážce buď předá, nebo získá od molekuly určitou energii. Změna energie se projeví ve vibračně rotačním stavu molekuly. Existují-li ve struktuře prostředí určité pravidelné útvary, projeví se jejich vibrace čarami v Ramanově spektru. U každé strukturní skupiny jsou možné jen určité typy vibrací, které se projeví specifickou polohou vrcholu ve spektru. Je-li zkoumaným prostředím sklo, projeví se existence struktur vznikem pásů místo čar ve spektru. Rozšíření spektrálních čar souvisí s neuspořádaností struktury skla. Z tohoto důvodu je výhodné použít pro skla laserové Ramanovy spektroskopie, která poskytuje vysokou rozlišovací schopnost [8].

Interpretace Ramanových spekter je prováděna na základě Krogh-Moeovy představy o struktuře skla. Z analýzy X-paprsky je známa struktura krystalických boritanů, uvedená na obr. 1. Ramanova spektra těchto krystalických sloučenin vykazují charakteristická maxima, která souvisí s vibrací určitých strukturních skupin. Při analýze experimentálního spektra skla je z přítomnosti charakteristických vrcholů možno usuzovat na přítomnost určité strukturní skupiny. Této metody použil Bril [38] a strukturním skupinám přiřadil typické pásy v Ramanově spektru.

Pro boroxolový kruh byl určen [38] pás při 806 cm^{-1} , který odpovídá vibraci rozpínající boroxolový kruh. Pás při 770 cm^{-1} souvisí s vibrací šestičlenného borátového kruhu s jedním nebo se dvěma $[\text{BO}_4]$ tetraedry. Větší energie vibrace boroxolového kruhu než u kruhů, které obsahují $[\text{BO}_4]$ tetraedry, souvisí s π -charakterem vazby v boroxolu (bór v $[\text{BO}_3]$ trojúhelníku má hybridizaci sp^2). Vstupem $[\text{BO}_4]$ je π -charakter borátového kruhu narušen (bór v $[\text{BO}_4]$ tetraedru má hybridizaci sp^3) a vazby nejsou již tak pevné, takže k vibraci může dojít při nižší energii.



Obr. 19. Rozpínací vibrace boroxolového kruhu, které byl přiřazen pás při 806 cm^{-1} .

Výskyt metaborátu je doprovázen vznikem pásu při 630 cm^{-1} , pyroborátu při 820 cm^{-1} a ortoborátu při 940 cm^{-1} . Pro $[\text{SiO}_4]$ tetraedry bez nemůstkových kyslíků byl přiřazen pás 470 cm^{-1} , pro tetraedry s jedním mústkovým kyslíkem pás při $1\,100\text{ cm}^{-1}$. Pro $[\text{SiO}_4]$ tetraedr se dvěma nemústkovými kyslíky byly přiřazeny pásy 530 cm^{-1} , 970 cm^{-1} a 590 cm^{-1} .

Z Ramanových spekter lze určit strukturální model z kvalitativního hlediska. Je rovněž možné provést semikvantitativní vyhodnocení struktury (kap. 1.1.1.), které však není zcela jednoznačné, a je proto výhodné doplnit výsledky Ramanovy spektroskopie výsledky jiných metod, především NMR.

2.4. Infračervená spektroskopie

Princip metody spočívá v absorpci infračerveného záření určité vlnové délky. Energie dodaná zářením v této oblasti způsobuje vibrace charakteristických skupin. Vibrační stavy molekul a struktur jsou kvantovány. Proto mohou být absorbovány pouze určité vlnové délky, které splňují energetickou podmínku přechodu molekuly z jednoho vibračního stavu do druhého. Absorpci těchto vlnových délek vzniká absorpční spektrum. Při existenci určitého strukturálního uspořádání jsou některé vibrace vyloučeny a ve spektru se projeví charakteristické vibrace typické pro určitou strukturu [30].

Při měření IČ absorpčního spektra skla jsou původní úzké absorpční čáry rozšířeny vlivem neuspořádanosti struktury skla na absorpční pásy.

Vyhodnocování spekter je prováděno na základě Krogh-Moeových představ o struktuře [2—5], obdobně jako u Ramanovy spektroskopie. Přiřazení absorpčních pásů strukturálním skupinám je ztíženo možností degenerace pásů. Vibrace některých borokyslíkových struktur mají stejný absorpční pás jako vibrace skupin spojených s přítomností vody a oxidu uhličitého ve struktuře skla [1].

Infračervená spektroskopie je využitelná především ve spojení s Ramanovou spektroskopií, protože se tyto dvě metody navzájem doplňují. Vibrace aktivní v Ra-

manově spektru jsou spojeny se změnou polarizace molekuly, kdežto vibrace aktivní v IČ spektru jsou spojeny se změnou dipólového momentu. Z tohoto rozdělení spekter podle aktivity vibrací vyplývá jejich schopnost indikovat různé struktury a tedy výhodnost jejich souběžného použití.

2.5. Difrakce paprsků X [30]

Principem metody je odraz rentgenových paprsků, dopadajících na vzorek, a jejich interference. Vykazuje-li struktura určité uspořádání, projeví se tato skutečnost výskytem maxim v závislosti intenzity I na k , kde

$$k = 4\pi \sin \Theta / \lambda \quad (33)$$

(2Θ je snímací úhel a λ je vlnová délka monochromatického rentgenového záření).

Při vyhodnocování difraktogramu je nejprve od hodnoty I odečteno číslo B , které vyjadřuje působení pozadí, souvisejícího s přítomností atomů (nebo iontů) ve volném plynném stavu. Rozdíl ($I - B$) je potom vynásoben faktorem k/B pro získání tzv. redukované intenzitní křivky. Fourierovou transformací je tato křivka změněna na radiální distribuční funkci, která je vlastně vyjádřením pravděpodobné distribuce radiálních vzdáleností všech atomů, obklopujících každý krystalograficky odlišený atom ve struktuře.

Pro skelný B_2O_3 zahrnuje radiální distribuční funkce součet tří individuálních párových distribucí $B-O$, $O-O$ a $B-B$. První vrchol odpovídá základní $B-O$ vazbě. Z pozice tohoto maxima může být zjištěna průměrná vzdálenost $B-O$ a z jeho plochy průměrné koordinační číslo bóru. Pro trojúhelníkovou koordinaci byla zjištěna délka vazby $B-O$ 0,137 nm a pro tetraedrickou koordinaci 0,148 nm [30]. Druhý vrchol na experimentální radiální distribuční funkci odpovídá vazbě $O-O$, která je charakteristická pro $[BO_3]$ (délka této vazby je 0,237 nm) a $[BO_4]$ (délka této vazby je 0,242 nm). Z prvních dvou vrcholů lze určit koordinaci atomů bóru.

Vyhodnocování difraktogramů zdokonalili Mozzi a Warren [40]. Zavedli syntézu radiální distribuční funkce proložení přesně vypočtené párové funkce distribuční křivky. Byla vypočtena pro skelný B_2O_3 na základě předpokladu boroxolové struktury. Shoda párové funkce distribuční křivky a radiální distribuční funkce odpovídá shodě modelové představy a skutečné struktury ve skle.

Kromě těchto možností v určení struktury byla difrakce X-paprsků použita pro zjišťování uspořádání borátových jednotek do shluků [20].

Metody difrakce paprsků X je nutné používat ve spojení s ostatními metodami ke zjišťování struktury skla.

2.6. Změna fyzikálních vlastností v závislosti na složení

Změna fyzikálních vlastností v závislosti na složení indikuje strukturální změny při přidávku modifikátoru do skla. Měření fyzikálních závislostí je doplňkem strukturálních metod při tvorbě strukturálního modelu skla. Pro vysvětlení struktury boritých skel mají největší význam měření změny viskozity, elektrické vodivosti, hustoty, povrchového napětí, koeficientu teplotní roztažnosti, indexu lomu.

3. ZÁVĚR

Struktura boritých skel, a tím i jejich fyzikální vlastnosti vykazují na rozdíl od křemičitých skel řadu zvláštností, které jsou v praxi velice využívány. Jedná se především o nízké hodnoty součinitele teplotní roztažnosti, vysokou odolnost vůči chemickým činidlům a vůči tepelnému rázu atd., což činí tato skla v současné době těžko nahraditelná skly křemičitými. Bližší objasnění struktury boritých skel není proto významné pouze z teoretické stránky, ale má i velký význam praktický, je snahou řady výzkumných pracovišť boritá skla nahradit skly křemičitými. Tuto náhradu je možné úspěšně provést jen se znalostí struktury boritých skel, která podmiňuje i jejich vlastnosti. Vztahem mezi strukturou boritých skel a jejich vlastnostmi se zabývá další práce.

Literatura

- [1] Němec L.: *Silikáty* 15, 73 (1971).
- [2] Krogh-Moe J.: *Phys. Chem. Glasses* 6, 461 (1965).
- [3] Krogh-Moe J.: *Phys. Chem. Glasses* 3, 101 (1962).
- [4] Krogh-Moe J.: *Phys. Chem. Glasses* 1, 26 (1960).
- [5] Krogh-Moe J.: *Ark. Kemi* 12, 475 (1958).
- [6] Fanderlik M.: *Struktura skla*. SNTL, Praha 1971.
- [7] Volf M. B.: *Sklář a keramik* 33, č. 1. (1983).
- [8] Konijnendijk W. L., Stevels J. M.: *Borate Glasses*, str. 259. Plenum Press, New York 1978.
- [9] Konijnendijk W. L.: *Philips Res. Repts. Suppl. 1* (1975).
- [10] Furukawa T., White W. B.: *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 443 (1981).
- [11] Jin Y., Chen Y.: in *XIII. Internationaler Glas-Kongress*, Hamburk 1983.
- [12] Yun Y. H., Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids* 27, 363 (1978).
- [13] Yun Y. H., Feller S. A., Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids* 33, 273 (1979).
- [14] Dell W. J., Bray P. J., Xiao S. Z.: *J. Non-Cryst. Solids* 53, 1 (1983).
- [15] Xiao S. Z., Guo Q.: *J. Non-Cryst. Solids* 52, 171 (1982).
- [16] Bray P. J., Harris I. A., Bucholtz F., Geissberger A. E.: *Stěkloobraznoje sostojanie*, str. 55. Leningrad 1983.
- [17] Bray P. J., Feller S. A., Jellison G. E., Yun Y. H.: *J. Non-Cryst. Solids* 33, 39, 93 (1980).
- [18] Button D. P., Tandon R., King C., Veléz M. H., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: *J. Non-Cryst. Solids* 49, 129 (1982).
- [19] White W. B., Brawe S. A., Furukawa T., McCarthy G. J.: *Borate Glasses*, str. 281. Plenum Press, New York 1978.
- [20] Oh K. D., Morikawa H., Okuno H., Marumo F.: *J. Ceram. Soc. Jap.* 90, 175 (1982).
- [21] Appleman D. E., Clark J. R.: *Amer. Miner.* 50, 1 827 (1965).
- [22] Furukawa T., White W. B.: *J. Mater. Sci.* 16, 2 689 (1981).
- [23] Bray P. J.: *Borate Glasses*, str. 321. Plenum Press, New York 1978.
- [24] Jellison G. E., Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 29, 187 (1978).
- [25] Jellison G. E., Bray P. J., Feller S. A.: *J. Magn. Res.* 27, 121 (1977).
- [26] Ždanov S. P., Šmidel G.: *Fiz. i Chim. Stěkla* č. 1, 452 (1975).
- [27] Takagashi K., Osaka A., Furuno B., Ooka K.: *J. Non-Cryst. Solids* 55, 15 (1983).
- [28] Jellison G. E., Bray P. J., Taylor P. C.: *Phys. Chem. Glasses* 17, 35 (1976).
- [29] Bray P. J., Jellison G. E.: *Borate Glasses*, str. 353. Plenum Press, New York 1978.
- [30] Griscom D. L.: *Borate Glasses*, str. 11. Plenum Press, New York 1978.
- [31] Scheerer J. S., Müller-Wartmuth W., Dutz H.: *Glastechn. Ber.* 46, 108 (1973).
- [32] Griscom D. L., Taylor P. C., Ware D. A., Bray P. J.: *J. Chem. Phys.* 48, 5 158 (1968).
- [33] Taylor P. C., Bray P. J.: *J. Magn. Res.* č. 2, 305 (1970).
- [34] Peterson G. E., Kurkjian C. R., Carnevale A.: *Phys. Chem. Glasses* 15, 52 (1974).
- [35] Griscom D. L., Taylor P. C., Bray P. J.: *J. Chem. Phys.* 50, 977 (1969).
- [36] Taylor P. C., Griscom D. L.: *J. Chem. Phys.* 55, 3 610 (1971).
- [37] Griscom D. L.: *J. Chem. Phys.* 55, 1 113 (1971).
- [38] Brill T. W.: *Philips Res. Repts. Suppl. 2* (1976).
- [39] Mozzi R. L., Warren B. E.: *J. Appl. Cryst.* 3, 251 (1970).