



Akademie věd
České republiky

Teze disertace
k získání vědeckého titulu "doktor věd"
ve skupině věd **Chemické vědy**

Struktura křemičitých skel a její změny vlivem záření

Komise pro obhajoby doktorských disertací v oboru
Anorganická chemie

Ondrej Gedeon
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Praha, prosinec 2016

Obsah

Résumé	2
Zkratky a symboly	4
1. Úvod	5
1.1 Sklo a skelný přechod	5
1.2 Struktura křemičitých skel	9
1.3 Molekulová dynamika (MD)	11
1.4 Cíl práce a zvolená metodika	12
2. MD a popis struktury – strukturní kvantifikátory.....	14
2.1 Parciální párová radiální distribuční funkce (PP RDF)	14
2.2 Q -motivy a jejich konektivita	16
2.3 Potenciálové hyperplochy	18
2.4 Alternativní popis struktury – Voroného polyedry	19
2.5 Topologický popis, cykly	23
2.6 Cykly a konfigurační entropie	24
3. Interakce ionizujícího záření se sklem.....	27
3.1 Chemické složení	28
3.2 Povrchové změny.....	31
3.3 Objemové změny	33
3.4 Efekt smíšených alkálií (MAE)	34
3.5 Strukturní změny	36
4. Závěry a výhledy.....	38
Seznam publikací, které jsou podkladem disertace	43
Literatura	46

Résumé

The present state of knowledge of the structure of silicate glass is in want of the techniques enabling direct structural investigation with sufficient precision and long enough distance to comprise the characteristics of the medium-range order. This is one of the main reasons why simulations, theoretical model and/or indirect experiments are necessary to complete the built-up empirical base of glass.

This thesis provides two following approaches. Molecular dynamics, the representative of atomic simulations, enables to look beyond the frontiers of the short-range order and offers full information about the classical thermodynamic ensemble. On the other hand, interaction of the electron beam with glass stands for a complex experiment, whose results cannot be understood without detailed knowledge of the glass structure. In this case, the observed macroscopic changes (chemical composition, volume/density changes) require structural explanation on the atomic scale.

Description of the glass structure, in contrast with crystals, cannot be limited to the determination of the equilibrium atomic positions of structural units. It seems that new quantifiers, probably of the topological origin, able to express the essence of the glass structure are still lacking. By “essence” is meant the requirement of the structural homomorphism, whose image is a set of (a few) parameters unambiguously determining the glass properties. Intuitively, it is expected that the quantifiers should include the characteristics of the medium range order (probably rings/cycles). The last statement is supported by the presented results frequently related to or expressed in the terminology of rings.

In the introduction the thesis treats the definitions of the basic terms in glass science and stresses the ambiguities in the fundamentals of the field. The commonly used quantifiers are extended to the connectivity of Q -motives, energy hypersurfaces, and basic rings. The subnetwork determined by the interconnection of alkali associated Q -motives does not form the percolating structure, which elucidates some experimental findings related to glass conductivity. Energy hypersurfaces well explain both the complexity and the heterogeneity of the phase space as a

result of the considerable structural variety in the vicinity of atoms. A direct step to the description of the medium range order is the introduction of rings, among which the concept of the basic rings is principal. It enables unique and complete decomposition of glass network into the disjunctive structural groups. Their ideal mixing provides a novel approach to the evaluation of the configurational entropy and to bridging the gap between enthalpy and the Gibbs free energy. It has been demonstrated that the heuristic approach is fully compatible with the experimental findings and theoretical expectations. The last theoretical part is devoted to Voronoi polyhedral tessellation - an alternative approach to the description of covalent glass. Introduction of static and dynamic volume fluctuations enabled us to disclose that the ergodicity breakage precedes glass transition far above the melting point. The change of atomic mobility, expected to be coupled with the glass transition, were correlated with the harmonicity of atoms.

Interaction of the fast electrons with glass results in a set of macroscopic findings of which the alkali ion migration and densification/expansion are the most prominent. Spontaneous migration of the alkali metals after the incubation dose is explained in terms of the MRN model and is supported by the visualised specific migration paths. Generation of dangling bonds in consequence of the direct scattering of the primary electrons and migration of the alkali ions is accompanied by the local structural relaxation. Initial relaxation at low doses is controlled by the angle relaxation towards thermodynamically more stable system. At doses larger than the incubation dose, relaxation is accompanied with the formation of peroxide and ozonize bonds. Irradiation of mixed alkali glasses enabled us to distinguish between the volume changes induced by the silica backbone network and the changes around the sites of the two unlike alkali ions.

In conclusion, the combination of MD calculations and irradiation experiments brought about not only new findings in both the fields but also the augmentation of the fundamental knowledge of the glass structure and glass itself.

Zkratky a symboly

NMR	Nuclear Magnetic Resonance	nukleární magnetická rezonance
EXAFS	Enhanced X-Ray Absorption Fine Structure	spektroskopie jemné struktury absorpční hrany
SAXRD	Small Angle X-Ray Diffraction	nízkoúhlová rentgenová difrakce
EPMA	Electron Probe Microanalysis	rtg. mikroanalýza
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	fotoelektronová spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy	mikroskopie atomárních sil
XRF	X-Ray Fluorescence	rtg. fluorescence
XRD	X-Ray Diffraction	rtg. difrakce
ND	Neutron Diffraction	neutronová difrakce
EPR	Electron Paramagnetic Resonance	elektronová paramagnetická rezonance
RS	Raman Spectroscopy	Ramanova spektroskopie
PP RDF	Partial-Pair Radial Distribution Function	párová parciální distribuční funkce
ADF	Angle Distribution Function	úhlová distribuční funkce
BO	Bridging Oxygen	můstkový kyslík
NBO	Non-Bridging Oxygen	nemůstkový kyslík
CRN	Continuous Random Network	spojitá náhodná síť
MRN	Modified Random Network	modifikovaná náhodná síť
MAE	Mixed Alkali Effect	efekt smíšených alkálií
MD	Molecular Dynamics	molekulová dynamika
DFT-MD	Density Functional Theory Molecular Dynamics	molekulová dynamika na bázi teorie funkcionálu hustoty
CN	Coordination Number	koordinanční číslo
Q^n	Q -motif, Q -unit	Q -motiv, (SiO_4) tetraedr, kde n je počet můstkových kyslíků
VP	Voronoi Polyhedra	Voroného polyedry
RCP	Random Close Packing	náhodné těsné vyplnění
BR	Basic Rings	elementární cykly
NBOHC	Non Bridging Oxygen Hole Centre	díra na nemůstkovém kyslíku
UHV	Ultra-High Vacuum	ultra vysoké vakuum

1. Úvod

1.1 Sklo a skelný přechod

V úvodní části budou vysvětleny základní pojmy a skutečnosti týkající se skla jako specifického materiálu. Sklo je z fyzikálně-chemického pohledu unikátním materiálem/pevnou látkou. Na straně jedné lze jeho vlastnosti charakterizovat veličinami popisujícími pevnou látku a na straně druhé se svým atomárním uspořádáním blíží spíše kapalině. Sklo se nenachází v termodynamickém minimu, ale na jeho popis se s úspěchem používá rovnovážná termodynamika. Vlastnosti skla závisejí na jeho přípravě, tj. jedná se o materiál s pamětí, ale příprava/výroba skla je směřována k eliminaci paměťového efektu. Obrovskou výhodou skla jako materiálu je pak jeho variabilita ve složení – lze připravit sklo prakticky libovolného složení. Obrovské materiálové možnosti skelných systémů lze dokumentovat citací „za 6000 let bylo připraveno asi 2 000 000 skel z celkového počtu 10^{79} možných“ [1].

Celou historii skla se vine problém s jeho definicí. Doremus [2] definoval sklo jako amorfní pevnou látku. Elliot [3] a Zarzycky [4] obohatili předchozí definici o podmínku existence skelného přechodu a amorfnost ztotožnili s „ne-krystalicitou“. Varshenya [5] se snažil zabudovat do definice strukturální pohled s tím, že sklo definoval jako pevnou látku s kapalině podobnou strukturou a současně nerozlišuje pojmy nekystalická a amorfní pevná látka. Gupta [6] poukázal na rozdíly mezi amorfním křemíkem a amorfním sklem a chápe sklo jako pevnou látku vykazující skelný přechod, přičemž krátkodosahové uspořádání je před a po solidifikaci stejné. Z předchozího je zřejmé, že amorfnost („ne-krystalicitou“), skelný přechod, solidifikace a struktura jsou základní atributy, které vymezují sklo jako materiál.

Amorfnost. Je zdánlivě jednoduše vymezitelným pojmem. Matematicky můžeme definovat amorfní látku jako systém bez translační periodicity. Nedostatečnost vymezení pro sklo ukazuje příklad kvazikrystalů, které postrádají periodicitu, ale reprezentují vysoce uspořádaný systém. Je zde zřejmý rozpor mezi periodicitou a uspořádaností. Podobný pokus definovat sklo jako systém s náhodným uspořádáním je v příkrém

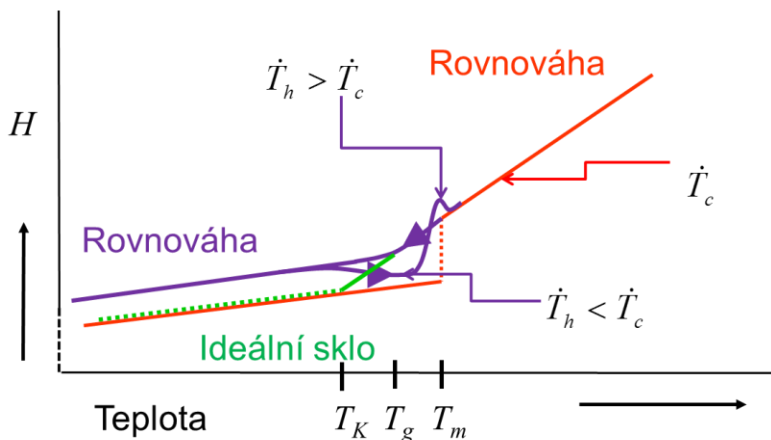
rozporu s experimentem, jelikož oxidová skla (a křemičitá speciálně) vykazují vysokou míru krátkodosahového uspořádání.

Homogenita. Dalším problémem při definici skla je skutečnost, že za sklo se běžně označují (pseudo-) amorfní systémy. Typickým příkladem je borito-křemičité sklo, kde křemičitá a boritá fáze mohou být prostorově oddělené, takže se jedná spíše o kompozitní materiál. Podobně řada kovových skel jsou v podstatě polykrystalickým materiálem.

Struktura. Z pohledu struktury je výhodné zavést krátkodosahové, střednědosahové a dlouhodosahové uspořádání. Zatímco krátkodosahové uspořádání (koordinace, prostorová korelace prvních a druhých sousedů) je díky moderním metodám (NMR, EXAFS, SAXRD, ND) relativně dobře známo, středně- a dlouhodosahové uspořádání lze dosud studovat pouze pomocí počítačových simulací anebo nepřímo pomocí fyzikálně-matematických modelů. Při popisu struktury skla navíc postrádáme vhodné **kvantifikátory**. Zatímco u krystalických látek nám stačí popsat elementární buňku, u skla není jasné, které strukturní kvantifikátory nám reprezentují sklo jako celek. Znalost krátkodosahového uspořádání se dosud nepovedlo převést na predikci fyzikálních a chemických vlastností a proto ve sklářské komunitě panuje obecné přesvědčení, že vlastnosti skla určuje střednědosahové uspořádání. Absence vhodných kvantifikátorů má ještě další důsledek, s kterým se nejčastěji setkáváme při počítačových simulacích. Ani detailní znalost struktury nám neumožňuje přímo rozhodnout, jestli se díváme na sklo anebo jestli námi pozorovaná struktura odpovídá pouze nějakému imaginárnímu, v přírodě se nevyskytujícímu systému o stejném složení.

Skelný přechod. „...ve vědecké komunitě vládne široký konsensus, že zesknění představuje zajímavý, záhadný a fundamentální problém, ...ačkoliv není jasné proč tomu tak je, ani jakou zvolit cestu ke zkoumání a řešení [7].“ I když se jedná o základní charakteristiku skla, dosud neexistuje jednotná definice skelného přechodu. Za teplotu skelného přechodu se obvykle považuje teplota, při které je viskozita taveniny

rovna 10^{12} Pa·s [8]. V literatuře, obzvláště technické, se lze často setkat s hodnotou $10^{12,3}$ Pa·s [9] nebo $10^{12,6}$ Pa·s [10].



Obr. 1. Znárodnění skelného přechodu se obvykle demonstuje na teplotní závislosti vybrané extenzivní termodynamické veličiny, např. entalpie (H). T_K , T_g a T_m postupně znamenají Kauzmannovu teplotu* (někdy ztotožňovanou s teplotou přechodu ideálního skla), teplotu skelného přechodu a teplotou tání/krytalizace. Transformační oblast skla je formálně určena hodnotami T_K a T_m ; u běžných rychlostí chlazení je široká asi 50 K. Červená čára sleduje chlazení taveniny a fázovou transformaci na krystalickou fázi, fialová čára popisuje chování taveniny při solidifikaci na sklo a následném ohřevu o větší a menší rychlosti, \dot{T}_h , než je rychlost chlazení \dot{T}_c . Rozdílné křivky při chlazení a ohřevu ukazují na termodynamickou nerovnováhu systému. Zelená čára odpovídá tzv. ideálnímu sklu, tj. sklu s nekonečně pomalým chlazením.

* Kauzmannova teplota je teplota skelného přechodu při nekonečně pomalém chlazení. Předpokládá se, že zde nastává standardní termodynamický fázový přechod.

Teplotu skelného přechodu lze také zavést jako průsečík (viz Obr. 1) extrapolací průběhů vysokoteplotních a nízkoteplotních závislostí fyzikálních veličin, jako jsou např. viskozita, elektrická vodivost, tepelná roztažnost, tepelná kapacita, anebo termodynamických veličin jako entalpie, entropie a objem [11]. Teplota skelného přechodu se pak označuje jako fiktivní nebo Toolova teplota [5]. Přestože se v literatuře periodicky objevují zmínky o tom, že skelný přechod je fázovým přechodem druhého (nebo vyššího) druhu, nelze z termodynamického pohledu jednoduše použít Ehrenfestovu[†] klasifikaci fázových přechodů, jelikož se při skelném přechodu jedná o nerovnovážný stav systému a samotná transformace na pevnou látku je funkcí kinetických parametrů, např. rychlosti chlazení.

Nejdůležitější charakteristikou skelného přechodu je jeho závislost na přípravě, většinou ztotožněná s rychlostí chlazení. V poslední době se prosazuje zavedení definice teploty skelného přechodu pomocí viskozity (teplota při viskozitě 10^{12} Pa·s), a to za chladicí rychlosti 20 K/min [12]. Data naměřená v období 1920 – 1970 jsou většinou vztažena k rychlosti chlazení 3 K/min [13]. U pomaleji chlazených skel se ukazuje, že nejistota ve stanovení teploty skelného přechodu silikátových skel roste; při rychlosti 3 K/min může být nejistota v určení viskozity křemičitých skel při teplotě skelného přechodu až dva řády [14].

K definici skelného přechodu lze využít Maxwellovu rovnici

$$\eta = G_{\infty} \tau,$$

která svazuje viskozitu η s relaxačním časem, τ , přes okamžitý modul pružnosti ve smyku, G_{∞} . Předpokládá se, že $G_{\infty} = 10^{10}$ Pa a že tedy teplota skelného přechodu je dána relaxačním časem 100 s. Experimentální hodnoty G_{∞} se pro oxidová skla pohybují v rozmezí od 6,5 GPa do 32,7 GPa, což vnáší nejistotu v určení T_g kolem 10 K [15]. Chalkogenidová a polymerní skla mají moduly G_{∞} pouze v jednotkách GPa, takže přijetí definice teploty skelného přechodu pomocí

[†]Fázový přechod n-tého druhu vykazuje nespojitost v n-té derivaci Gibbsovy volné energie.

relaxačního času by pro tato skla znamenalo, že při T_g je viskozita pouze $10^{10} - 10^{11}$ Pa·s.

1.2 Struktura křemičitých skel

Křemičité sklo je nejrozšířenějším skelným materiálem a má nezastupitelné místo ve stavebním, obalovém, automobilovém a telekomunikačním průmyslu. Hráló důležitou roli v historii lidstva a úroveň sklárství byla vždy jedním z atributů vyspělosti společnosti.

Křemenné sklo. Amorfni SiO_2 je prototypem kovalentního oxidového „strong“ skla. Je reprezentováno CRN modelem, zavedeným už v roce 1932 [18]. Křemenné sklo vytváří kovalentní prostorovou síť, kterou lze definovat a popsat jak topologicky, tak geometricky. Obecně se přijímá, že geometrické charakteristiky jsou významné při popisu krátkodosahového uspořádání, zatímco pro středně- a dlouhodosahové uspořádání je vhodnější použít topologické kvantifikátory. U střednědosahového uspořádání se nicméně ukazuje silná korelace mezi topologií a geometrií [19].

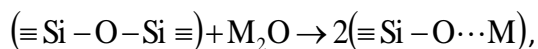
Obecně přijímaný Zachariasenův model byl až v roce 1972 precizován Bellem a Deanem [20], kteří definují křemenné sklo jako systém, který musí splňovat následující podmínky:

- $\text{CN}(\text{Si}) = 4$, $\text{CN}(\text{O}) = 2$, koordinační číslo křemíku je čtyři a koordinační číslo kyslíku je dva;
- vazebná vzdálenost Si-O je konstantní;
- vazebné úhly O-Si-O jsou stejné;
- nejsou žádné volné vazby (dangling bonds);
- je umožněn značný rozptyl vazebných úhlů Si-O-Si;
- neexistuje dlouhodosahové uspořádání.

‡ Označení skla „strong“ a „fragile“ je dáno klasifikací dle Angella [16]. Zjednodušeně se dá říct, že „strong“ sklo vykazuje téměř Arrheniovskou závislost relaxačního času na teplotě v oblasti skelného přechodu. Fragilita je pak mírou odchylky od této závislosti. Minimální teoretická hodnota fragility je 16, pro křemenné sklo byla naměřena hodnota 18 [17].

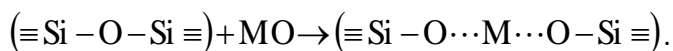
Už v roce 1973 ukázali Polk a Bourdreux [21], že takto definovaný model CRN je realizovatelný v třídimenzionálním prostoru. Všechny podmínky, až na poslední, precizují způsob krátkodosahového uspořádání, zatímco poslední podmínka je v podstatě negativním vymezením vůči dlouhodobému uspořádání. Naopak, o střednědosahovém uspořádání, které je dnes považováno za fundamentální atribut skla, není žádná zmínka.

Křemičité sklo – alkalické kovy. Zatímco křemík je ve skle klasifikován jako typický síťotvořič[§] a v modelovém křemenném skle jsou všechny kyslíky můstkové (BO), tj. propojují dva křemíky, přidání alkalického kovu způsobí depolymerizaci původní křemenné sítě a vytvoření nemůstkového kyslíku (NBO). Vnesení oxidu alkalického kovu do skelné struktury můžeme pak formálně popsat rovnicí



kde (O \cdots M) reprezentuje vazbu mezi nemůstkovým kyslíkem a alkalickým kovem. Přestože je krátkodosahové uspořádání kolem alkálií poměrně dlouho známé, ukázalo se, že alkálie jsou prostorově korelovány. Ve skle existují oblasti jak na alkálie chudé, tak na alkálie bohaté. Tento poznatek vedl k formulaci modelu modifikované náhodné sítě (MRN) [22], který zdůrazňuje existenci na alkálie bohatých „kanálů“ v alkalicko-křemičitém skle. Počítačové simulace naznačují, že je přesnější mluvit o tom, že ve skle jsou oblasti, které jsou alkáliemi navštěvovány častěji, a v kterých rovněž častěji a déle pobývají [23]. Naopak, z pohledu topologického se zdá, že alkálie jsou rozmístěny vzhledem ke křemenné síti náhodně.

Křemičité sklo – kovy alkalických zemin. Vnesení alkalických zemin způsobuje depolymerizaci křemenné sítě vznikem nemůstkových kyslíků dle rovnice



[§] Síťotvořič je v oxidovém skle chemický prvek, který s kyslíkem tvoří kovalentní vazby a tím vytváří prostorovou kovalentní síť.

Na rozdíl od alkálií, dosud se nenalezly žádné experimentální důkazy prokazující jejich nehomogenní rozmístění ve skle.

Křemičité sklo – efekt smíšených alkálií (MAE). Pro pochopení struktury skla a role alkálií ve skle hraje důležitou roli MAE. Při výměně jedné alkálie za jinou (celkové molární množství alkalických oxidů se zachovává) je v křemičitém skle pozorována silná nelinearita vlastností v závislosti na poměru mezi alkáliemi.

1.3 Molekulová dynamika (MD)

MD je atomistická počítačová simulace umožňující napodobit skelnou strukturu. Východiskem je systém atomů/iontů při dostatečně vysoké teplotě tak, aby relaxační doba systému byla mnohem kratší než simulační čas. Díky tomu začínáme simulace z termodynamicky rovnovážného stavu. Systém vyrelaxovaný** při počáteční teplotě pak postupně numericky ochlazujeme, až nastane solidifikace (skelný přechod). Získaná struktura je velice blízká struktuře reálného skla s vysokou fiktivní teplotou.

Pohyb atomů/iontů můžeme popsat jako pohyb klasických částic v silovém poli vytvořeném jejich potenciály

$$m\ddot{\mathbf{x}}_i = -\nabla U(\mathbf{x}), i = 1, \dots, N$$

kde N je počet simulovaných částic a U je superpozicí potenciálů jednotlivých částic.

V závislosti na tom, jestli jsou potenciály definovány empiricky (často pouze jako párové funkce vzdálenosti) anebo se počítají kvantově, se rozlišuje klasická a kvantová MD. Mezi hlavní výhody MD patří možnost sledovat časový vývoj systému a mít úplnou strukturní informaci.

Srovnání klasické a kvantové molekulové dynamiky

Zdá se, že kvantové simulace musí být z principu lepší, tj. realističtěji simulující reálné sklo. Většinou se používá DFT-MD, která, podobně jako

** Vyrelaxovaný systém znamená, že statistický ensemble se nachází v termodynamickém minimu (v rámci fluktuací) danému např. teplotou a objemem.

klasická MD, pracuje s empirickými vstupy (pseudopotenciály a Hamiltoniánem). Kvantové simulace jsou řádově náročnější na počítačový výkon, výsledkem čehož jsou kratší simulační časy a významně menší počet simulovaných částic. Krátký simulační čas implikuje vyšší numerickou rychlost chlazení a tedy i vyšší fiktivní teplotu skla, čímž se systém více vzdaluje od reálného skla. Malý počet částic znamená malou výpočetní buňku (periodické okrajové podmínky jsou nutné pro započtení dlouhodosahových Coulombických interakcí) a vnáší dodatečný efektivní potenciál, který odpovídá za spojitě „navázání struktury“ na protilehlých stranách výpočetní buňky. Byl prokázán vliv velikosti buňky na strukturu [24], přičemž obecně platí, že čím větší strukturní jednotky zkoumáme, tím je vliv velikosti buňky větší.

Klasická MD pracuje s bodovými částicemi a chemická vazba mezi nimi je daná pouze geometrií. Typicky, je složité rozhodnout, jestli vícekoordinované křemíky, nativně přítomné při MD, znamenají skutečnou vícevazebnost, anebo to jsou pouze časově omezené defekty. Simulace zkoumající časovou stabilitu vícekoordinovaných křemíků ukazují, že minimálně část z nich má pouze krátkou dobu života [T1]. Problematická je i adekvátnost potenciálů/potenciálových funkcí. Dosud není jasné, jakou roli hrají vícečásticové interakce, i když se zdá, že např. experimentální distribuce úhlů Si-O-Si je nedosažitelná bez tříčásticových potenciálů [25].

1.4 Cíl práce a zvolená metodika

Předkládaná práce ukazuje aktuální stav strukturního pohledu na křemičité sklo. I když je formálně rozčleněna do dvou částí, jednotlicí myšlenkou je snaha o pochopení skla v uzavřeném a komplexním celku. Lze říci, že cílem je cesta. Tato věta však již byla vyřčena jinými a proto zvolím skromnější alternativu. Cílem prací v oblasti molekulové dynamiky lze prohlásit hledání strukturních kvantifikátorů, vhodných pro adekvátní popis struktury křemičitého skla, a to zejména jeho střednědosahového uspořádání. U experimentálních prací jsme se snažili plně pochopit pozorované makroskopické jevy a poskytnout

jejich detailní vysvětlení na základě poznatků o struktuře křemičitého skla.

V práci jsme využili dva základní přístupy. Na jedné straně to jsou atomární simulace, konkrétně molekulová dynamika, která nám umožňuje dohlédnout dál a detailněji, než je tomu u dnešních experimentálních metod. Při snaze o pochopení a popsání střednědosahového uspořádání ve skle je naším neocenitelným prostředníkem mezi jednoduchými fyzikálními rovnicemi a jejich složitým výsledkem. Pro klasické simulace dnes převážně používáme software DL_POLY, i když pořád máme i vlastní kód, kterým periodicky kontrolujeme výsledky. Pomocí simulačního softwaru vytvoříme sklu podobný systém, který dále charakterizujeme pomocí vlastních programů. V kvantových simulacích jsme používali VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), testovali jsme i programy Gaussian a CPMD (Car-Parrinello MD).

Druhá použitá metoda je experimentální a spočívá ve studiu odezvy skla na elektronové záření. Elektronové záření pozměňuje strukturu i vlastnosti skla, což se snažíme vysvětlit na základě dostupných nebo námi navrhovaných modelů. Pro ozařování standardně používáme svazek elektronů o energii 50 keV, defokuseovaný na 60 μm . Zvolený proud 50 nA je výsledkem kompromisu mezi požadavkem neohřátí ozařovaného místa a dostatečně vysoké ozařovací dávky. Elektronové dělo potřebných parametrů máme k dispozici v mikroanalyzátoru. Pro UHV experimenty používáme elektrony o energiích 1,6 keV, dostupné ve spojení s XPS. V průběhu času jsme otestovali ozařování energiemi od 10 keV až po 2,5 MeV. Přestože jsme studovali i průmyslové skla Float a Schott D263, je odezva skla, a jeho následná interpretace, na záření natolik složitá, že pracujeme hlavně s jednoduchými modelovými skly: SiO_2 , $\text{M}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{M}_2\text{O-CaO-SiO}_2$, $\text{M}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Pro charakterizaci objemových změn využíváme AFM, rutinně sledujeme povrch skla optickým a elektronovým mikroskopem. Kvalitu připraveného skla, tj. homogenitu a složení ověřujeme pomocí EPMA, XRF a XRD. Změnu složení měříme pomocí EPMA a strukturní změny zaznamenáváme konfokální RS.

2. MD a popis struktury – strukturní kvantifikátory

Úplná a detailní znalost struktury není pro popis makrosystémů nevyhnutelná. Jako analogie může sloužit ideální plyn, kde se úplná strukturní informace v každém časovém okamžiku dá zúžit na znalost dvou termodynamických veličin. Nicméně v případě skla není jasné, jaký homomorfismus použít, aby makroskopický systém byl adekvátně popsán.

2.1 Parciální párová radiální distribuční funkce (PP RDF)

Je základním strukturním kvantifikátorem a jde o jednodimensionální párovou korelační funkci (distribuce průměrných vzdáleností atomů typu j od atomů typu i). Existuje několik typů normování PP RDF, např. tak, aby byla v nekonečnu rovna jedné

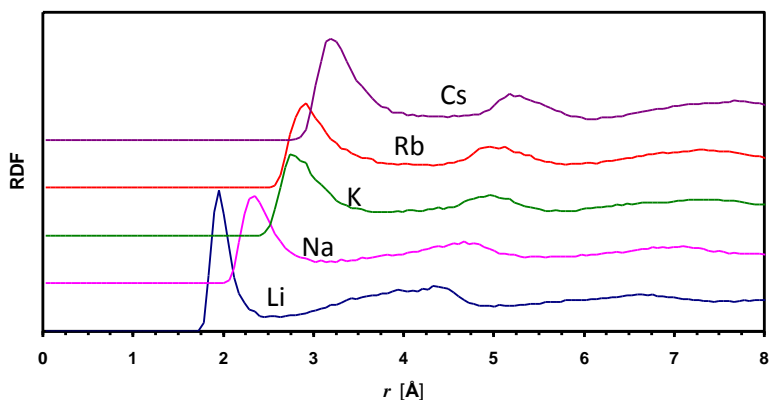
$$G_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_j} \frac{1}{N_i} \sum_{i,j} \delta(r_i - r_j).$$

V přechodím vztahu je ρ_j objemová hustota j -tých atomů a N_i je počet atomů i -tého typu; r_i a r_j jsou příslušné polohové vektory jednotlivých atomů. PP RDF je experimentálně dostupná z difrakčních experimentů a slouží jako základní indikátor pro srovnání simulací s reálným sklem. Pokud nerozlišujeme typ atomů, dostaneme celkovou (totální) RDF. Mění se PP RDF v závislosti na typu alkalického iontu je na Obr. 2 [T2]. Při simulacích jednoduchých alkalicko-křemičitých skel jsme si poprvé uvědomili limitované možnosti popisu struktury pomocí RDF, ale nevnímali jsme tento problém ještě jako zásadní. Později nás nedostatky RDF vedli ke studiu potenciálových hyperploch.

Koordináční číslo (CN). Je významným parametrem pro chemické úvahy. Obdrží se integrací PP RDF přes první sousedy, to jest

$$CN_{ij} = \int_0^{r_c} G_{ij}(r) dr,$$

kde r_c je vhodně zvolená vzdálenost (cut-off), většinou odpovídající prvnímu lokálnímu minimu funkce G_{ij} . Při simulacích není geometrická koordinace identická s vazebností a v některých/mnoha případech je koordinace citlivá na hranice integrace, r_c , viz Obr. 2. Při zpětném pohledu se zdá naše očekávání, že používání CN může pomoci s interpretačními problémy RDF až trochu naivní. Dostaneme sice jednodušší parametr než je RDF (číslo místo funkce), ale neexistence nulové oblasti za prvním píkem se přeneso do neurčitosti CN.



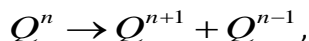
Obr. 2. PP RDF(M–NBO) pro $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ a Cs ve skle $30\text{M}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$. Jednotlivé funkce jsou ekvidistantně posunuty pro lepší viditelnost. Distribuční funkce dokumentují neurčitost koordinačního čísla spojeného se skutečností, že horní integrační mez je daná plochým minimem, které je významně větší než nula. To vede k silné závislosti koordinace na hodnotě horní integrační meze, jejíž určení je zatíženo velkou nejistotou.

Úhlová distribuční funkce (ADF). ADF doplňuje jednorozměrnou informaci poskytovanou PP RDF o další údaje o prostorovém uspořádání atomů. Z několika možných vazebných úhlů se nejčastěji uvádí ADF(Si-O-Si), jejíž pološířka je považována za míru amorfности. ADF generovaná párovými potenciály je oproti experimentálním hodnotám

významně širší a je posunuta k vyšším hodnotám. Oproti tomu vícečásticové potenciály poskytují rozumnou shodu s experimentem.

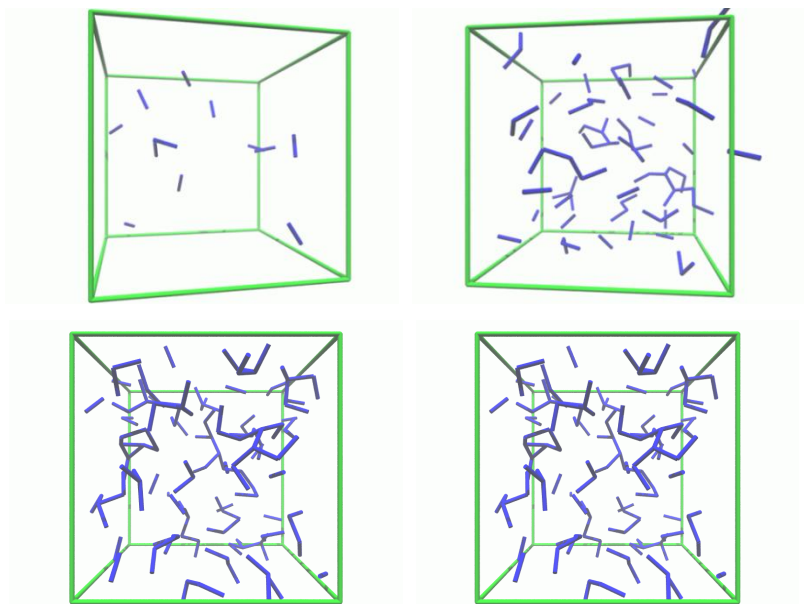
2.2 Q -motivy a jejich konektivita

V křemičitých sklech je užitečné zavést termín Q -motivu, Q^n , kde Q reprezentuje křemíkový atom a n vyjadřuje počet můstkových kyslíků na něj navázaných. Distribuce Q^n -motivů ($n = 0 - 4$) poskytuje informace o rozmístění modifikátorů vzhledem k atomům křemíku. NMR [26, 27], Ramanova spektroskopie [28] i MD [T3] shodně ukazují, že jednoduchý binární model neodpovídá u skel s vyšším obsahem alkalických iontů experimentálně pozorované distribuci. Počítačové simulace ukázaly, že distribuce Q -motivů je topologicky náhodná, tj. počet NBO na jeden atom křemíku je dán pouze statistikou. Hybnou silou experimentálně pozorované disproporcionace Q -motivů (hlavně pro $n = 3$)



je zřejmě růst entropie, která plyne z disproporcionačního schématu. Studium distribuce Q -motivů jsme dále rozšířili na jejich konektivitu zavedením zobecněného motivu Q^{n,i_1,\dots,i_j} , kde n je počet můstkových kyslíků a i_j je rovno počtu můstkových kyslíků na křemíku, na který vede j -tý můstkový kyslík. $Q^{4,4433}$ tedy odpovídá křemíku, který je spojený čtyřmi můstkovými kyslíky na čtyři křemíky, z nichž dva jsou typu Q^3 a dva jsou typu Q^4 . Distribuci vazebnosti jednotlivých Q -motivů jsme srovnali s náhodným modelem [29]. Jak experiment, tak simulace nám nevykazovaly pozorovatelnou odchylku od náhodnosti. Tyto výsledky se však zdály v rozporu s modelem MRN, který předpokládá nerovnoměrné rozložení alkálií v prostoru. Až studium konektivity Q^{nm} mezi dvěma motivy Q^n a Q^m nám ukázaly významné (a hledané) odchylky od náhodného rozdělení [T4]. Přestože jsou tyto výsledky ve zdánlivém rozporu s náhodnou distribucí Q motivů, lze je vysvětlit právě pomocí modelu MRN. Alkalické ionty jsou totiž prostorově korelovány v rámci náhodné vazebnosti, a to tak, že vytvářejí „úzké vodivé kanály“ dané propojením Q^n , kde $n < 4$.

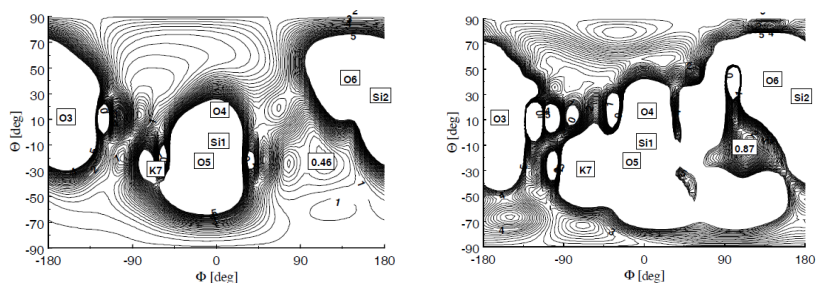
Dalším logickým krokem bylo studium prostorové konektivity mezi Q^n -motivy ($n < 4$), tj. mezi křemíky, kolem nichž se vyskytuje alespoň jeden alkalický ion. Vizualizace, viz Obr. 3, nám ukázala očekávaný růst konektivity Q -motivů, asociovaných s nemůstkovým kyslíkem, s rostoucí koncentrací sodíku [T5]. Růst konektivity sám o sobě není překvapivý, ale vytváření převážně jednodimensionálních klastrů, které jsou vzájemně izolované je už v souladu s modelem MRN. Ani při vysoké koncentraci 40 mol% se nevytvoří útvar perkolující celým systémem, což je ve shodě např. s experimentálním průběhem vodivosti nebo difusního koeficientu, z nichž ani jeden nevykazuje žádnou prudkou změnu (perkolační práh) v závislosti na koncentraci.



Obr. 3. Růst konektivity v systému $xNa_2O(1-x)SiO_2$ pro $x = 0,1$ (levá horní krychle), $x = 0,2$ (pravá horní krychle), $x = 0,3$ (levá dolní krychle), $x = 0,4$ (pravá dolní krychle). Konektivita je daná propojením mezi Q^n ($n = 1,2,3$), tj. dvě Q^n jednotky jsou propojené, pokud sdílejí společný BO.

2.3 Potenciálové hyperplochy

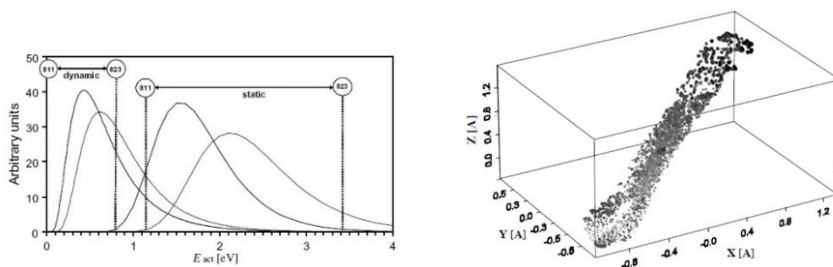
PP RDF neposkytuje žádné informace o prostorovém rozmístění atomů kolem jejich rovnovážných poloh, ale dynamické veličiny spojené s pohybem atomů, např. difuzivita nebo vodivost závisí na geometrii nejbližšího okolí. Proto jsme využili metody mapování energetické hyperplochy. Potenciálová hyperplocha je potenciální energie jednoho atomu jako funkce struktury (geometrického rozmístění ostatních atomů). Může být buď statická (ostatní atomy jsou fixovány ve svých rovnovážných polohách) [T6] anebo dynamická (při přesouvání studovaného atomu do nové polohy se nechává systém relaxovat) [T7]. Typická statická potenciálová hyperplocha (Obr. 4) ukazuje optimální geometrickou cestu pro přeskok atomu do nové polohy a současně umožňuje určit minimální výšku potenciálové bariéry.



Obr. 4. Statická potenciálová hyperplocha ve vzdálenosti $r = 2,0 \text{ \AA}$ (vlevo) a $r = 3,0 \text{ \AA}$ (vpravo) od vybraného atomu draslíku ve skle $15\text{K}_2\text{O} \cdot 85\text{SiO}_2$. Energetické izočáry jsou vyneseny od nuly do 5 eV s krokem 0,1 eV. Okolní atomy až do vzdálenosti 4 \AA jsou vyznačeny. Vzdálenosti atomů od draslíku jsou následující: $d(\text{Si}1) = 3,63 \text{ \AA}$, $d(\text{Si}2) = 3,33 \text{ \AA}$, $d(\text{O}3) = 2,59 \text{ \AA}$, $d(\text{O}4) = 3,88 \text{ \AA}$, $d(\text{O}5) = 2,56 \text{ \AA}$, $d(\text{O}6) = 3,03 \text{ \AA}$, $d(\text{K}7) = 3,96 \text{ \AA}$.

Začali jsme s jednodušším statickým mapováním, kde se neberou do úvahy sterická omezení a relaxace okolních atomů, takže nalezené energetické bariéry jsou ve srovnání s experimentálními hodnotami příliš vysoké. Mapování nám přesto potvrdilo jak geometrickou

variabilitu okolí alkalických iontů, tak z ní plynoucí složitost energetických hyperploch. Přechod k dynamickým hyperplochám poskytl mnohem realističtější pohled s potenciálovými bariérami blízkými k experimentálním hodnotám. Distribuce aktivačních energií pro přeskoky do sousedních rovnovážných poloh, viz Obr. 5, nám potvrdila velkou energetickou různorodost rovnovážných poloh alkalických iontů. Současně jsme jak vizuálně, tak kvantitativně prokázali silnou prostorovou anisotropii možných migračních cest [T8], viz Obr. 5.



Obr. 5. Velké rozdíly v distribučních funkcích aktivačních energií (vlevo) pro statické a dynamické mapování ukazuje na vliv relaxace během přeskoků alkalického atomů. Anisotropie dostupných difuzních cest je ukázána na příkladu pro jeden atom draslíku ve skle $15K_2O \cdot 85SiO_2$ (vpravo).

2.4 Alternativní popis struktury – Voroného polyedry

VP jsou známy jako Wigner-Seitzovy mřížky v reciprokém prostoru. VP kolem i -tého atomu/bodu můžeme definovat jako množinu bodů, pro které platí, že jsou k atomu/bodu i blíže, než k libovolnému jinému atomu/bodu. VP slouží jako bazální nástroj pro popis kovových skel pomocí modelu RCP. Rozklad prostoru (tessellation) pomocí VP je jednoznačný, úplný a univerzální, tj. lze ho použít na libovolný typ skla (oxidové, kovové, organické). V oxidových sklech, kde je topologická síť vytvářena kovalentními vazbami, je VP analýza užitečná při nukleaci [30], krystalizaci a skelném přechodu [31]. Analýza parciálních objemů VP ukázala, že k teplotní roztavnosti přispívají různé atomy různou

měrou **[T9]** a že tepelná roztažnost křemičitého skla je dominantně dána roztažností křemenné sítě. Pro zjednodušení popisu pomocí VP byly zavedeny různé kvantifikátory jako distribuce n -úhelníků, z nichž jsou VP složeny, distribuce počtu vrcholů, nesfericitá [32], perfektnost [33], apod.

Použití techniku VP je lákavé jednak z důvodu její univerzálnosti a jednak proto, že výsledný tvar, velikost a objem VP je dán geometrii nejenom nejbližších sousedů, ale i rozmístěním druhých a třetích sousedů. Jinými slovy, VP lze považovat za strukturální kvantifikátor, který přesahuje nejbližší uspořádání. Když jsme objem VP vyjádřili pomocí jeho plochy jako

$$V = \xi P^{3/2} + V_0,$$

zjistili jsme, že v parametrickém prostoru (V_0, ξ) jsou VP specifických atomů jasně vymezené (nepřekrývají se), a tedy existuje jednoznačné zobrazení mezi tvarem VP a typem atomu **[T10]**. Ideu korelace objemu s povrchem VP jsme dále rozšířili na širší třídu oxidových skel **[T11]** tím, že se objem V_0 rozdělil na „jádro“ a „zbytek“ vztahem

$$V = \Theta P^{3/2} + V_0(S)(1 - \eta P^{3/2}).$$

Objem VP můžeme dle posledního vztahu napsat jako součet dvou částí, z nichž jedna je funkcí struktury (konkrétního skla), S , a druhá je daná pouze typem atomu. Získané výsledky nám ukázaly, že pomocí VP lze efektivně studovat i oxidová skla, resp. že modely RCP a CRN nejsou zcela nezávislé. To je v souladu s předpoklady CRN modelu, jelikož ten definuje pouze krátkodosahové uspořádání, které je efektivně zachyceno i pomocí VP.

Úvodní zkušenosti s aplikací VP na křemičitá skla nás přesvědčily o tom, že tato technika přesahuje hranice abstraktních modelů. Zejména nás zaujala vypovídací hodnota objemu VP, u kterého jsme postupně poukázali na spojitost s termodynamickými veličinami. Zavedli jsme statické

$$\sigma^i = \sqrt{\frac{1}{N_i K} \sum_{j=1}^{N_i} \sum_{k=1}^K [V_j^i(t_k) - V^i]^2}$$

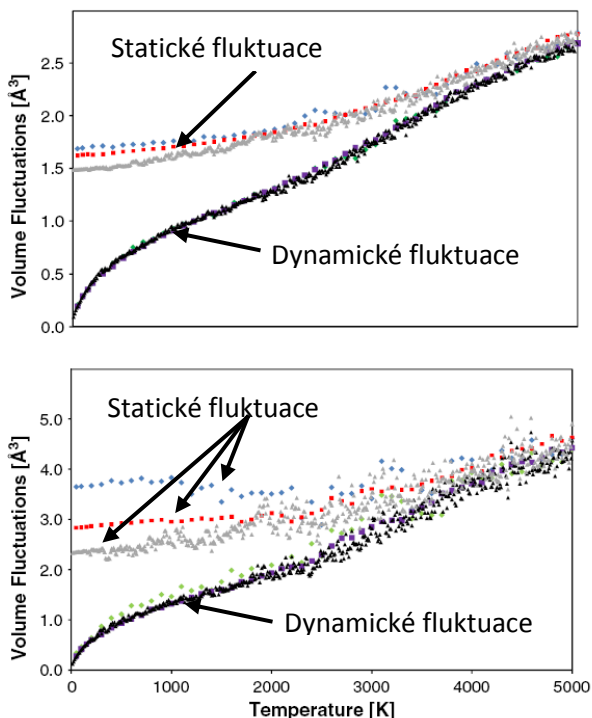
a dynamické fluktuaace

$$\Sigma^i = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K [V_j^i(t_k) - V_j^i]^2},$$

kde N_i je počet částic i -tého druhu, K je počet statických struktur (snapshotů), $V_j^i(t_k)$ je objem VP j -té částice i -tého druhu v čase t_k , V^i je průměrný objem VP i -tého druhu a V_j^i je průměrný objem VP j -té částice i -tého druhu [T12].

Pro ergodický systém jsou statické a dynamické fluktuaace identické, takže teplota, při níž dojde k jejich oddělení, je teplotou, kde se sledovaný systém stává neergodickým. Zatímco statické fluktuaace jsou průměrnými fluktuaacemi, dynamické fluktuaace reprezentují průměr z individuálních objemových fluktuaací atomů daného druhu. Statické fluktuaace konvergují pro nízké teploty ke strukturním fluktuaacím zamrzlým při skelném přechodu (odtud název statické) a reprezentují rozdílnost rovnovážného okolí různých atomů. Na straně druhé, dynamické fluktuaace s teplotou klesají k nule a jsou odrazem mobility individuálních atomů. Teplotní průběhy fluktuaací jsou pro atomy kyslíku a draslíku na Obr. 6.

Statické fluktuaace klesají se snižující se teplotou, až dosáhnou rozdělení odpovídající rovnovážné struktuře daného systému. Velikost fluktuaací souvisí jak s iontovým poloměrem, tak se stupněm uspořádanosti kolem atomů daného druhu. Proto je velikost fluktuaací nejmenší pro křemík a největší pro draslík. Oba typy fluktuaací vykazují zřejmou změnu chování v oblasti mezi 2000 - 3500 K. Podrobná analýza prokázala, že změna režimu u dynamických fluktuaací křemíku a kyslíku při teplotě 2500 K je ve shodě se změnou mobility [T13], která odpovídá přechodu od Arrheniovského transportu k transportu difusnímu ve shodě s Mode-Coupling teorií (MCT) [34].



Obr. 6. Teplotní závislost dynamických a statických objemových fluktuací VP kyslíku (horní obrázek) a draslíku (dolní obrázek) v draselno-křemičitém skle připraveného za různých podmínek (rychlost chlazení, velikost simulované buňky).

U nízkých teplot jsme předpokládali, že atomy harmonicky kmitají kolem svých rovnovážných poloh a následně jsme vypočítali teplotní závislost dynamických fluktuací

$$\left(\Sigma^i\right)^2 = A^i T + B^i T^2 ,$$

kteřá je v souladu s regresní analýzou (A a B jsou konstanty). Pozorovaná změna v dynamických fluktuacích kolem 2500 K je tedy

korelována se změnou mobility a lze ji vysvětlit přechodem od harmonického k anharmonickému pohybu.

2.5 Topologický popis, cykly

Prvním krokem k topologickému popisu je transformace struktury na neorientovaný graf. Jednoduché křemičité sklo je tvořeno síťotvořiči, modifikátory a kyslíky, které mohou být můstkové nebo nemůstkové. Atomy síťotvořičů (typicky Si) jsou identifikovány jako vrcholy (uzly) a můstkové kyslíky jako hrany spojující jednotlivé vrcholy. Takovým standardním způsobem obdržíme neorientovaný graf (topologickou síť), který jsme dále analyzovali. Zatímco v krystalických látkách je přirozenou strukturní jednotkou elementární buňka, v amorfním systému se strukturní jednotka o podobné velikosti a významu postrádá. Od počátku úvah o popisu střednědosahového uspořádání se periodicky objevoval pojem cyklu jako základní strukturní jednotky. Zásadním problémem se však jevila jak nejednoznačnost definice cyklu, tak jeho využitelnost. Literární výsledky se omezují na spočtení distribuční funkce primitivních cyklů bez zřejmých souvislostí s vlastnostmi skla. Experimentálně nejsou cykly ve struktuře přímo identifikovatelné, i když jsou indicie, že Ramanův pík na $540\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ odpovídá tříčetnému cyklu [35] a pík kolem 490 cm^{-1} odpovídá čtyřčetnému cyklu [36].

Pro teoretický popis topologické sítě se nejčastěji používají primitivní (minimální) cykly [37, 38], které se dají charakterizovat jako „cykly bez zkratky“. V literatuře lze najít i silnější definice jako silný cyklus nebo velmi silný cyklus [39]. Nicméně žádná z těchto definic nás neuspokojovala, jelikož nevede k reducibilnímu rozkladu topologické sítě na menší strukturní jednotky. Největším problémem se nám jevila redundance křemíkových atomů/vrcholů sítě, tj. skutečnost, že jeden atom může být součástí více cyklů. Dlouhé diskuse mě nakonec inspirovaly k zavedení „elementárních cyklů“ [T14], které umožňují jednoznačný rozklad sítě do disjunktních strukturních jednotek. Rozklad má několik zásadních vlastností, které nám následně umožnily propojení struktury s konfigurační entropií: i) rozklad topologické sítě na klastry je

jednoznačný, ii) každý vrchol je součástí právě jednoho klastru, iii) klastry jsou vzájemně disjunktní a iv) elementární cykly jsou ve struktuře zachovány. Důsledkem rozkladu je však přítomnost „nespotřebovaných můstkových kyslíků“, které jsme při vyčíslení entropie museli rovněž zahrnout do výpočtu.

2.6 Cykly a konfigurační entropie

Připomeňme si dvě základní paradigmaty současného vědění o skle:

i) podstata skla je ukryta ve střednědosahovém uspořádání,

ii) střednědosahové uspořádání je ve své podstatě topologické.

Je proto logické, že cykly, jako reprezentanty střednědosahového uspořádání je potřeba propojit s vhodným strukturním kvantifikátorem. Naše poslední výpočty a srovnání s experimentálními daty nám ukazují, že konfigurační entropie spočtená pomocí rozkladu na BR může být právě hledaným strukturním homomorfismem.

Konfigurační entropii lze vypočítat pomocí ideálního míšení za předpokladů, že i) máme úplný a jednoznačný rozklad struktury na jednodušší strukturní jednotky, ii) ideální míšení zachovává energii systému, iii) ideální míšení zachovává strukturu. Zavedení BR a následný rozklad topologické sítě nám automaticky zaručil splnění první podmínky a předpoklad, že cykly jsou hlavní determinující jednotkou struktury, je kompatibilní s třetí podmínkou. Jak bude dále vidět, je zachována i vazebnost, tj. počet BO a NBO. Splnění třetí a druhé podmínky se ověří až na základě shody modelu s experimentálními daty. Máme-li sklo rozložené do M strukturních jednotek v m_C topologicky různých třídách, pak počet různých mikrostavů N_S je

$$N_S = \frac{M \frac{N_A}{N_{Si}}!}{\prod_{(j,k)}^{m_C} \left(r(j,k) M \frac{N_A}{N_{Si}} \right)!},$$

kde N_{Si} je počet křemíkových atomů v simulované buňce, $r(j,k)$ je váha topologické třídy, tj. (relativní počet) klastrů o velikosti j a délce k a N_A je Avogardova konstanta.

Konfigurační entropii spočítáme podle vztahu

$$S = -\frac{kN_A}{N_{Si}} \left[M \sum_{(j,k)}^{m_c} r(j,k) \ln r(j,k) + N_o \sum_i^{m_o} q_i \ln q_i \right],$$

kde N_o je počet „zbylých“ kyslíků, $q_i = N_i/N_o$, i probíhá přes m_o tříd: BO (můstkový kyslík), OO (překoodinovaný kyslík), FO (volný kyslík), NBO (nemůstkový kyslík) a N_i je počet kyslíků v i -té třídě. První část odpovídá konfigurační entropii asociované s cykly a druhá část je daná náhodným míšením kyslíků (entropie asociovaná se „zbylými“ kyslíky).

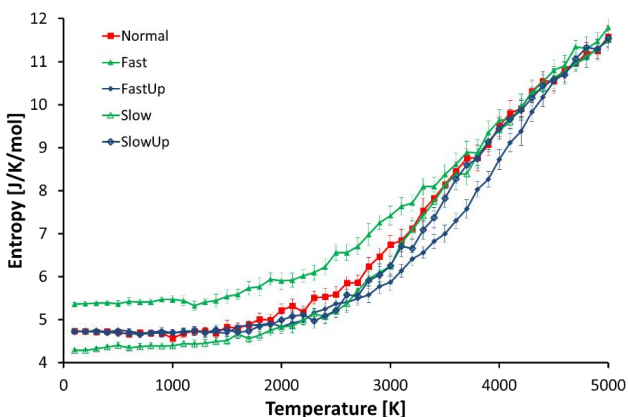
Takto definovaná konfigurační entropie může být chybějícím článkem pro výpočet Gibbsovy energie. Její fyzikální adekvátnost se nicméně musí ověřit konfrontací s experimentem. Pokud porovnáme experimentální (3-6 JK⁻¹mol⁻¹) a vypočítané [19, **T14**] skoky měrného tepla při teplotě skelného přechodu, jsou ve výborném souhlasu, viz Tab. 1.

	CHIK- <i>p</i>	BKS- <i>p</i>
dS/dT [10 ⁻³ JK ⁻² mol ⁻¹]	2.85	2.89
T_c [10 ³ K]	2.28	2.47
Δc [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	6.5	7.1

Tab. 1. Derivace konfigurační entropie (vysokoteplotní část), teplota křížení nízko- a vysokoteplotních průběhů entropie (identifikována jako teplota skelného přechodu), T_c , a změna specifického tepla při této teplotě, Δc . Výsledky jsou získány ze dvou isobarických simulací s různými potenciály.

Zavedená konfigurační entropie musí odpovídat i experimentálně pozorovanému chování tavenin. Na Obr. 7 máme tři křivky

reprezentující různé rychlosti chlazení: „Fast“ – $f_f = 10^{14} \text{ Ks}^{-1}$, „Normal“ – $f_n = 10^{13} \text{ Ks}^{-1}$ a „Slow“ – $f_s = 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$ a dvě křivky představující ohřátí skla „Normal“ dvěma různými rychlostmi ohřátí: „FastUp“ – $h_f = 10^{14} \text{ Ks}^{-1}$ a „SlowUp“ – 10^{12} Ks^{-1} . Navržený model reprodukuje známou závislost entropie na rychlosti chlazení; vyšší rychlost chlazení produkuje větší entropii finálního skla. Při ohřátí vychlazeného skla vykazuje entropie experimentálně pozorovanou závislost na rychlosti ohřevu. Pokud je $h > f$ (sklo je ohříváno rychleji, než byla chlazeno), je entropie systematicky nižší oproti entropii chlazené taveniny a stejných hodnot se dosáhne až u teploty, kdy došlo k oddělení entropických křivek při daných rychlostech chlazení. Pokud je $h < f$ (sklo je ohříváno pomaleji, než byla chlazeno), sklo strukturně relaxuje (entropie je mnohem menší než entropie chlazené taveniny) a stejných hodnot entropie se dosáhne až u teploty odpovídající ergodickému stavu.



Obr. 7. Změna konfigurační entropie během chlazení/ohřátí ($10^{12} - 10^{14} \text{ Ks}^{-1}$) ukazují chování konfigurační entropie při různých rychlostech chlazení/ohřevu. „Fast“ a „Slow“ odpovídají rychlostem o řád vyšším/nížším oproti „Normal“ (10^{13} Ks^{-1}).

3. Interakce ionizujícího záření se sklem

Interakce svazku částic, nejčastěji iontů, protonů, neutronů, elektronů a fotonů, se sklem je zajímavá jak z pohledu teoretického, tak i z pohledu praktického. Odezva skla na záření je funkcí jeho termodynamického stavu a struktury a proto se měřením této odezvy můžeme dozvědět i nové informace o skle.

Při interakci částic se sklem dochází obecně k depozici energie (růst teploty), hybnosti (hopping, amorfizace), náboje (nabíjení) a zachycení částice (implantace) [40]. Elektrony jsou pro pevnou látku nativní a jejich implantace nemění přímo strukturu pevné látky. Většina elektronů se po svém zabrzdění pohybuje ve vodivostním pásu, a pokud je exponovaný vzorek uzemněný, jsou ze vzorku odváděny. Část elektronů je však zachycena v poruchách buď již přítomných anebo vytvořených ozařujícími elektrony, čímž se mění vazebná bilance a nepřímo se tak ovlivňuje i struktura. Ve skle jsou nejznámější a nejlépe prozkoumané paramagnetické defekty, jelikož je lze studovat pomocí EPR. U křemenného skla jsou dobře popsána E-centra, $\equiv Si \bullet Si \equiv$, radikály $\equiv Si - O - O \bullet Si \equiv$ a NBOHC defekty $\equiv Si - O \bullet$, kde \bullet reprezentuje příslušný defekt. Kromě paramagnetických center se vytvářejí i neutrální defekty [41]. Defekty jsou satureovány při vysokých dávkách v závislosti na typu skla (jeden defekt na 1-100 křemíků). U alkalicko-křemičitých skel pak množství defektů roste i vzhledem k přítomnosti NBO.

Při ozařování skla elektrony, jsme kromě optických změn, souvisejících s bodovými defekty, pozorovali rovněž objemové změny, změny ve složení a struktuře a růst povrchové drsnosti. Ve všech uváděných experimentech jsme použili defokusovaný a kontinuální svazek elektronů tak, aby nedocházelo k ohřevu ozařovaného místa. Teplotu v ozářeném objemu jsme stanovili jak experimentálně [42], když jsme připravili sklo s nízkou teplotou krystalizace a cíleně jsme měnili parametry svazku (proudová hustota, energie), tak teoreticky pomocí výpočtu a srovnáním s experimentálními hodnotami. Vysokoenergetické experimenty (50 keV) jsme prováděli na pokovených a uzemněných

vzorcích, zatímco ozařování nízkoenergetickými elektrony (1,6 keV) byla prováděna za podmínek UHV^{††} na lomových plochách skel tak, aby se vyloučil vliv povrchu skla, pozměněného stykem s atmosférou. Kromě nízkých a vysokých energií jsme provedli i několik experimentů s ozářením skla elektrony s ultravysokou energií (2,5 MeV) [43]. Následující tabulka pak ukazuje, jak je možné změnou energie primárních elektronů měnit hloubku ozáření, a tedy i modifikované, oblasti.

E_0 [keV]	D [μm]
1.6	0,08
3	0,23
20	5,5
50	25,2
2500	$6,7 \cdot 10^3$

Tab. 2. Doběh elektronu v křemenném skle pro různé energie. Doběh byl pro energie 1,6 – 50 keV spočítán podle vztahu Kanaya-Okayama [44] a pro energii 2,5 MeV pomocí programu ESTAR [45].

3.1 Chemické složení

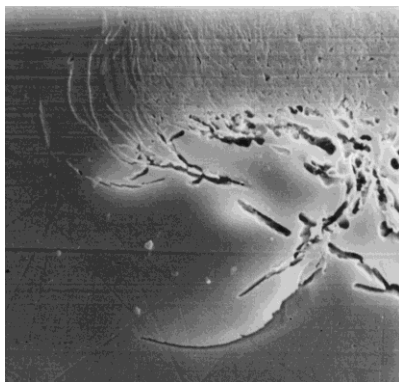
V alkalických sklech dochází vlivem elektronového záření k transportu/difusi alkalických iontů směrem do objemu (hloubky) vzorku, kde se kumulují v oblasti doběhu elektronů. Předpokládá se, že alkalické ionty, slabě vázané ve struktuře ($\approx 0,6$ eV [46]), se interakcí s primárními elektrony uvolní a vlivem elektrického pole se pohybují dovnitř vzorku [47-49]. Elektrické pole zde vzniká díky nábojově nevykompenzovaným defektům ve skelné struktuře. Za předpokladu homogenní distribuce

^{††} Za ultravysoké vakuum se obvykle považuje prostředí s tlakem menším než 10^{-7} Pa. Odpovídá tlaku, při němž lze zanedbat kontaminaci povrchu během měření.

zachyceného náboje, je intenzita elektrického pole, E , ve vzdálenosti z od povrchu dána vztahem [47]

$$E(z) = \frac{\rho}{\varepsilon}(z - R),$$

kde R je doběh elektronů, ρ je hustota náboje a ε je permitivita. Existence elektrického pole a její vliv na migraci alkalických iontů jsme experimentálně zachytili na řezu ozářenou oblastí, kde jsou na okraji vidět kanály, tvarem odpovídající siločarám elektrického pole, viz Obr. 8 [49].



Obr. 8. Příčný řez sklem ozářeným elektrony. Povrch skla je leptaný slabým roztokem HF pro zvýraznění oblastí s pozměněnou strukturou.

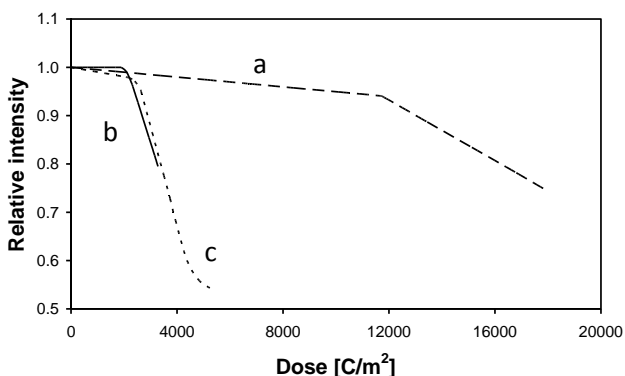
Primární elektron je schopen pomocí elastického rozptylu na alkalickém iontu předat dostatek energie k jeho uvolnění. Maximální energie, E^{\max} , předaná alkalickému iontu o hmotnosti M pomocí pružně rozptýleného elektronu s energií E_0 je

$$E^{\max} = \frac{4m}{M} E_0,$$

kde m je hmotnost elektronu. To znamená, že minimální kinetická energie elektronu nutná pro uvolnění iontu roste nepřímo úměrně

hmotnosti iontu (pro jednoduchost předpokládáme, že aktivační energie E_h pro přeskok iontu z jedné do druhé pozice se nemění). Existenci prahové (minimální) energie primárních elektronů pro pozorování inkubační doby, viz Obr. 9, se nám povedlo experimentálně prokázat, čímž jsme podpořili i námi vytvořený model, který popisuje migraci alkalických iontů [49].

Uvolnění alkalického iontu z původní pozice pomocí mechanismu přímé interakce elektronu s asistencí elektrického pole jsme modelovali pomocí MD [T15]. Ukázali jsme, že elektrické pole by muselo mít intenzitu přesahující hodnotu dielektrického průrazu, aby samo o sobě stačilo k uvolnění alkalických iontů. Naopak, bez přítomnosti elektrického pole by ionty nemohly odcházet z ozářeného objemu.



Obr. 9. Závislost relativní intenzity rtg. spektrální čáry draslíku na dávce. Intenzita spektrální čáry byla měřena pomocí EPMA a normalizována na počáteční hodnotu. Jasně jsou vidět dvě části křivek; na začátku ozařování se intenzita nemění (pomalu klesá) a po určité (inkubační) dávce dochází k rychlému transportu iontů do objemu skla. Na obrázku jsou závislosti naměřené pro draslík ($K\alpha$ -čáru) na třech typech skla: a) $0,05Na_2O \cdot 0,1K_2O \cdot 0,85SiO_2$ (dlouze přerušovaná čára), b) $0,1K_2O \cdot 0,9SiO_2$ (plná čára) a c) $0,08K_2O \cdot 0,09CaO \cdot 0,83SiO_2$ (krátce přerušovaná čára).

Pohyb alkalických iontů jsme experimentálně pozorovali pomocí EPMA jako závislost intenzity rtg. čáry atomu alkálie na čase/dávce (viz Obr. 9). Naše výsledky ukázaly existenci inkubační doby/dávky, po níž se změní transportní charakter alkalických iontů. Tento jev jsme vysvětlili pomocí perkolačního modelu [T16]. Alkalické ionty získají interakcí s elektrony dostatečnou energii k tomu, aby překonaly energetickou bariéru místa, v němž se nacházejí. Nová pozice je energeticky mělčí, takže je v ní iont pohyblivější. Elektrické pole táhne iont směrem do objemu, dokud není zastaven dostatečně vysokou energetickou bariérou, ale dráha, po níž prošel, se už stává součástí perkolační transportní sítě, v níž je aktivační transportní energie nižší než pro původní polohy. Jakmile dojde k propojení jednotlivých drah do spojitě sítě, uvolněné alkalické ionty se v ní mohou pomocí elektrického pole volně pohybovat a budou se kumulovat tam, kde elektrické pole je již téměř nulové, tj. v oblasti doběhu elektronů.

Perkolační práh, p , lze vypočítat na základě námi navrženého modelu dle následující rovnice

$$p = \left[1 - \exp\left(-\sigma \frac{i}{e} \tau\right) \right] \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right) + \exp\left(-\sigma \frac{i}{e} \tau\right) \exp\left(-\frac{E_u}{k_B T}\right),$$

kde τ je inkubační doba, E_r a E_u jsou aktivační energie uvolněných alkálií a alkálií v původních polohách, i je proudová hustota primárních elektronů a e je náboj elektronu.

Studiem binárních^{††} skel systému $M_2O \cdot SiO_2$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) [T17] jsme dále ukázali, že inkubační doba neexistuje u sodných binárních skel s obsahem přes deset molárních procent, což znamená, že křemičitá síť je pro sodný ion uvolněný z původní pozice již průchodná.

3.2 Povrchové změny

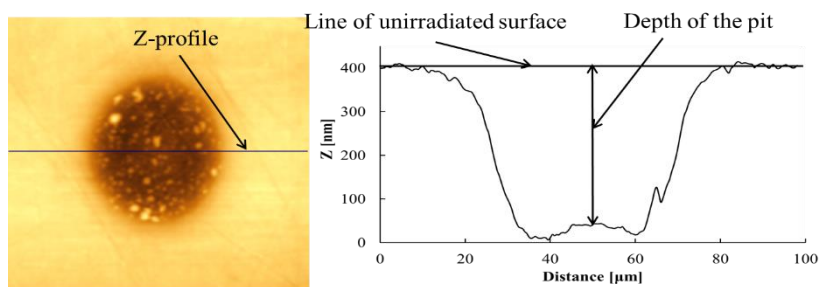
Chování povrchu skla při interakci s elektronovým svazkem je ovlivněno tím, že jeho struktura/složení je řízena rozhraním sklo-vakuum nebo

^{††} Binární sklo je sklo o dvou složkách, v oxidových sklech o dvou oxidech, např. SiO_2 a Na_2O .

sklo/atmosféra. Při studiu jsme experimentálně omezeni na UHV metody, které jsou schopné udržet povrch skla čistý, bez vlivu atmosféry. Naším zásadním zjištěním bylo obohacení povrchu o alkalické ionty [T18], jejichž koncentrace se ozářením malými dávkami elektronů zvyšovala. Naopak, vysoké dávky záření způsobily postupný pokles množství alkalických iontů na povrchu [T19]. Zvýšení koncentrace alkalických iontů jsme vysvětlili energetickou relaxací, ke které došlo snížením Gibbsovy povrchové energie. Po lomu skla zůstávají na povrchu jak přerušené vazby, tak struktura neoptimalizovaná na dvourozměrný charakter povrchu. Po ozáření elektrony dojde k lokálnímu předání energie/hybnosti, které umožní alkalickým iontům, jako nejpohyblivějším částem struktury, posun na povrch a tím i jeho relaxaci. Po vyčerpání relaxačního procesu následuje pokles koncentrace, který je dán opět vlivem elektrického pole, tentokrát ustaveného emisí sekundárních elektronů (Počet emitovaných sekundárních elektronů je vyšší, než počet dopadajících primárních elektronů a proto se na povrchu ustaví kladný elektrický potenciál). Po ozáření skla elektrony jsme pozorovali snížení elektrického potenciálu na povrchu, posun a rozšíření XPS spektrálních píků [T20]. Všechny tyto výsledky ukazují jak na strukturní změny, tak na zvýšení neuspořádanosti v povrchové vrstvě skla. Hlubší analýza XPS spekter pomocí metody Pattern recognition [T21] nám ukázala i změny poměrů BO a NBO. Po vakuovém lomu skla se nový povrch obohatí o alkálie (z 6,4 at% na 10,7 at%) a ozářením elektrony se koncentrace ještě zvýší na téměř dvojnásobek oproti čerstvě zlomenému sklu. Ukázali jsme, že migrace alkálií je silně korelována se změnou poměru NBO/BO. Alkálie mohou kompenzovat defekty vytvořené na povrchu a účastnit se relaxace vytvářením nových NBO anebo mohou na povrchu vytvářet klastry. Výpočtem a jednoduchým modelem jsme odhadli, že 64% z nich vytváří nové NBO a 36% se podílí na vzniku klastrů. Analýzou spektrálních píků jsme současně ukázali, že draselný pík odpovídá z 38% elementárnímu draslíku a z 62% KO_x , což je v souladu s pozorovaným zvýšením elektrické vodivosti.

3.3 Objemové změny

Změny objemu vyvolané elektronovým zářením jsou poměrně dlouho známé [50]. Nejdříve se zjistilo, že ozáření dochází ke ztuhnutí skla a později se ukázalo, že vyšší dávky záření vedou v křemenném skle s vyšším obsahem OH skupin k objemové expanzi [51]. Studium široké třídy oxidových skel nás přivedlo k závěru, že malé dávky vždy způsobí ztuhnutí. To souvisí se skutečností, že sklo není v termodynamickém minimu a při dodání energie může dále relaxovat směrem ke stavu s vyšší hustotou. Jelikož neflexibilnější částí křemičité sítě je úhel Si-O-Si, dochází k jeho optimalizaci (zmenšení), a proto ozařování vede univerzálně ke zvýšení hustoty křemičitého skla [T22]. Na straně druhé, ozařování způsobuje zvýšení neuspořádanosti, tvorbu strukturních poruch, migraci alkalických iontů, případně masivnější strukturní přeuspořádání. S rostoucí dávkou začnou tyto efekty převládat a nastává objemová expanze, která může překročit až 100% [T23]. Objemové změny jsme vyjadřovali pomocí AFM jako rozdíl mezi polohou nejvyššího bodu (v oblasti ozářené elektronovým svazkem) a původním povrchem, viz Obr. 10.



Obr. 10. Metoda pro vyhodnocení objemových změn. Levý obrázek je výsledek z AFM a černá čára ukazuje směr měření hloubkového profilu uvedeného na pravém obrázku.

Je zřejmé, že objemové změny jsou netriviální funkcí jak skelné struktury, tak transportních vlastností jednotlivých iontů. Obr. 11

alkalickými ionty dvou různých druhů [53], výsledky některých autorů ukazují, že migrační dráhy jednotlivých iontů nejsou zcela nezávislé, a že MAE je zabudován do samotné struktury skla obsahujícího dva druhy alkalických iontů [54]. Dynamická korelace je pak pouze důsledkem korelace strukturní, což znamená, že ve strukturním modelu MRN budou vzájemně nezávislé oblasti příslušné jednotlivým druhům alkalických iontů. Nicméně i v těchto modelech je křemenná síť pouhým nositelem migračních drah, bez aktivního vlivu na transport alkalických iontů.

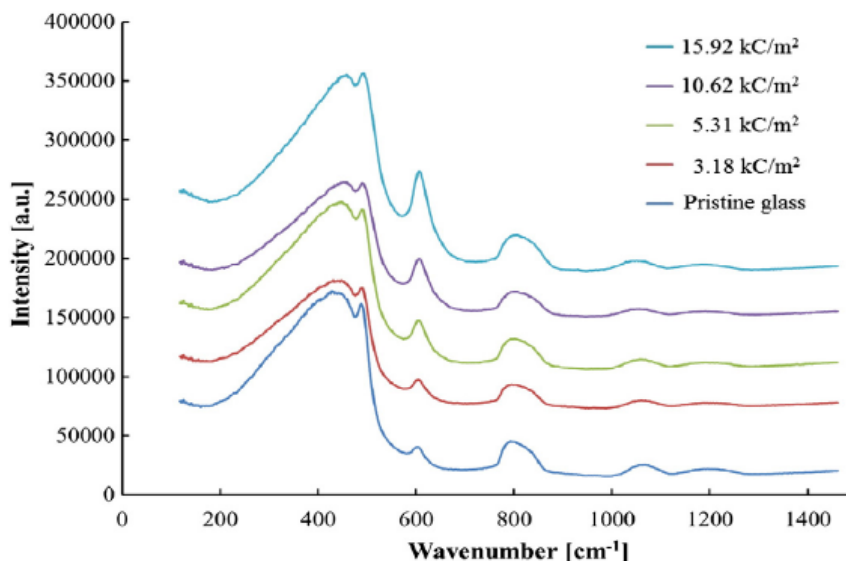
Závislost inkubačních časů a rychlosti migrace nám v systému Na₂O-K₂O-SiO₂ ukázala, že přidávek další alkálie nemění významně aktivační energii migrace [T25]. Na straně druhé, když jsme tyto aktivační energie srovnali s aktivačními energiemi v binárním skle, zjistili jsme, že rychlost migrace je ve skle obsahujícím obě alkálie až o dva řády nižší. Přidání druhého alkalického iontu rovněž prodloužilo inkubační dobu/dávku, např. sklo 0,05Na₂O·0,1K₂O·0,85SiO₂ ji má oproti sklu 0,1K₂O·0,9SiO₂ více než třikrát větší [T26]. MAE determinuje i objemové změny. Při malých dávkách, kdy je změna objemu s dávkou lineární, jsme očekávali pouze lokální změny, plynoucí z relaxace vazebných úhlů Si-O-Si a z přeskočení alkalických iontů do nových poloh. Proto jsme celkovou změnu objemu, ΔV , vyjádřili jako superpozici dílčích objemů, s váhami odpovídajícími koncentracím [T27]

$$\Delta V = (c_{SiO_2} \Delta V_{SiO_2} + c_K \Delta V_K + c_{Na} \Delta V_{Na}) d,$$

kde d je dávka záření, c jsou molární koncentrace a ΔV_x příslušné objemové změny. Tento předpoklad se ukázal být zcela ve shodě s naměřenými daty. Naopak, jakmile jsme začali dávku zvyšovat, negativní korelace transportních koeficientů způsobila nelineární závislost na koncentraci, typickou pro MAE. Zajímavý byl výsledek pro vysoké dávky, kdy ozařované sklo se stává nestechiometrickým oxidem křemíku, SiO_x ($x > 2$), a vykazuje MAE, přestože pozorované objemové změny nemohou být již dále interpretované standardním způsobem jako důsledek dynamické korelace mezi alkalickými ionty.

3.5 Strukturní změny

Vzhledem k malému objemu, který vznikne ozářením pomocí elektronového svazku, jsme pro získání strukturní informace omezeni na mikro-techniky. Jednou z dostupných je konfokální RS, kterou lze získat některé informace o změnách struktury během ozařování.



Obr. 12. Vývoj vibračních spekter v závislosti na dávce pro křemenné sklo.

U dávek menších než je inkubační, tj. u dávek, kde dochází ke ztuhnutí skla, jsme pozorovali změny v oblasti pásu kolem 450 cm⁻¹ (vibrace Si-O-Si, [55]) a píků na 490 cm⁻¹ (D1 pík odpovídající vibracím čtyřčtených cyklů [56]) a na 606 cm⁻¹ (D2 pík odpovídající vibracím tříčtených cyklů [57]). Pás 450 cm⁻¹ se s rostoucí dávkou zužuje a posouvá směrem k nižším frekvencím, což odpovídá relaxaci křemenné sítě směrem k užší distribuci vazebných úhlů Si-O-Si a menšímu průměrnému úhlu Si-O-Si. Odhaduje se, že posun pásu o 5,5 cm⁻¹ odpovídá zmenšení Si-O-Si úhlu o jeden stupeň [58]. Obě změny jsou v souladu s naší představou o

energetické relaxaci páteřní křemenné sítě směrem ke krystalické fázi. Kromě těchto strukturních změn, které jsou ve shodě s vývojem hustoty ozářeného skla, jsme navíc pro malé dávky ukázali, že plocha D2 píku silně koreluje s objemovými změnami [T28]. Defektní pík D2 s dávkou roste, ale růst se zpomaluje s přibližováním se k inkubační dávce. Ohřátím ozářeného křemenného skla na teploty 500-1000°C, což je hluboko pod transformační teplotu neozářeného skla (1450°C) jsme demonstrovali, že změny vytvořené zářením, a to včetně nově vytvořených cyklů, jsou reverzibilní. To znamená, že struktura ozářeného skla je značně odlišná, a to přes přesto, že má stejné složení jako sklo neozářené. Jedno z možných vysvětlení předpokládá významný pokles transformační teploty skla ozářeného.

Jakmile je dávka větší než inkubační, začne docházet k masivním změnám v oblasti Q -pásů v důsledku migrace alkalických iontů a vzniku nových vazeb. Sklo se silně depolymerizuje, Q^4 -pík (vibrace jednotky Q^4) se zmenšuje a rostou píky Q^2 a Q^3 . U systému K_2O - CaO - SiO_2 jsme u velkých dávek pozorovali i fázovou separaci [T29].

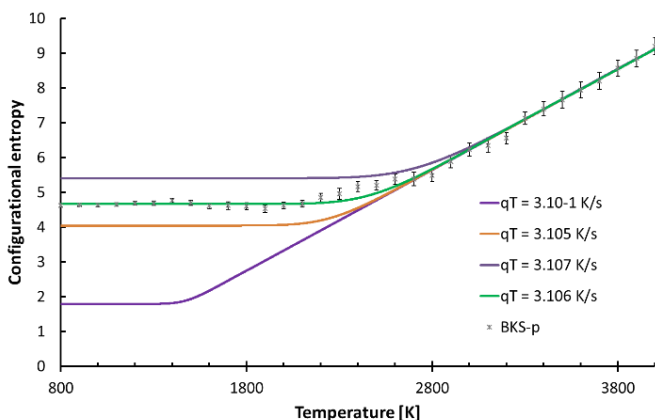
4. Závěry a výhledy

Předkládaná práce obsahuje výsledky, kterých bylo dosaženo při studiu křemičitého skla. První část, věnovaná molekulové dynamice, ukazuje různé přístupy pro popis struktury kovalentního skla, reprezentovaného modelovými křemičitými skly. Poměrně rychle, po seznámení se s metodou, jsme opustili standardní strukturní kvantifikátory, jako jsou párové distribuční funkce a soustředili jsme se na alternativní charakterizaci skelné struktury s důrazem na střednědosahové uspořádání. Naše poslední výsledky ukazují malou citlivost struktury (nebo jejího popisu) jak na volbu empirických potenciálů, tak na termodynamické podmínky během počítačových simulací. Mapování energetických hyperploch se stalo efektivním nástrojem k demonstraci velké energetické variability poloh alkalických atomů. Jakmile jsme umožnili relaxaci sítě během přeskočení iontu mezi dvěma polohami, obdrželi jsme realistické hodnoty aktivační energie. Provedené výpočty současně ukázaly velkou anizotropii možných přeskoků. Strukturu jsme popsali i pomocí Voroného polyedru, což znamená, že modely RCP a CRN (MRN) nejsou zcela nezávislé, a tedy, že kovová a kovalentní skla mají společný základ. Minimálně u jednoduchých systémů jsme našli zobrazení, které ke každému typu atomu určí souřadnice v odpovídajícím parametrickém prostoru (ve vztahu k objemu a povrchu VP). Studium objemových fluktuací, a obzvláště zavedením statických a dynamických fluktuací, jsme se posunuli až ke studiu skelného přechodu. Oddělení křivek statických a dynamických fluktuací při teplotách vysoko nad transformační teplotou znamená, že před skelným přechodem je systém v neergodického stavu. Současně jsme prokázali, že samotný skelný přechod souvisí s anharmonicitou individuálních atomů. Pro popis střednědosahové struktury jsme zavedli elementární cykly a spočítali konfigurační entropii. Dosavadní výsledky jsou v souladu nejenom s kvalitativním chováním skla/taveniny, ale i ve výborné shodě s experimentálními daty. Vyčíslení konfigurační entropie nám umožňuje lépe pochopit skelný přechod a hnací sílu ke generaci

skelné struktury. Poslední výpočty ukazují, že konfigurační entropie S_c splňuje za relativně širokých předpokladů rovnici

$$\frac{dS_c(t)}{dt} = f \frac{S_c(t)}{T(t)} - \frac{S_c(t) - \tilde{S}_c(\xi(t))}{\tau(\xi(t))}$$

kde f je rychlost chlazením T je absolutní teplota, t je relaxační čas a ξ je aktuální termodynamický stav. Rovnice má analytické řešení a pro rychlost chlazení 0,3 K/s dává pro křemenné sklo teplotu skelného přechodu 1450 K, viz Obr. 12, ve shodě s experimentem.



Obr. 13. Závislost konfigurační entropie křemenného skla na teplotě při různých rychlostech chlazení q_T . Fialová křivka odpovídá standardní rychlosti chlazení $0,3 \text{ Ks}^{-1}$ a dává teplotu skelného přechodu 1450°C . Křížky odpovídají hodnotám z MD simulace.

Studium odezvy křemičitého skla na elektronový svazek časově předcházelo počítačovým simulacím. Už z prvních experimentů bylo zřejmé, že bez pochopení fundamentálních aspektů skla budou interpretace výsledků pouze fenomenologické. Pomocí simulací jsme ukázali, že navržený perkolační model je iniciovaný rozptylem elektronů na atomech alkalických kovů, které mohou za asistence elektrického

pole opustit původní polohy a vytvářet migrační kanály. Počáteční fáze ozařování jsou spojené s relaxací páteřní křemenné struktury, a to zejména s relaxací vazebných úhlů Si-O-Si. Tato strukturní relaxace směrem k užší distribuci úhlů a menšímu průměrnému úhlu je posunem ke krystalické struktuře, a proto ji lze chápat i jako relaxaci energetickou. S ní je spojeno makroskopicky pozorované objemové smrštění. Během této fáze, kterou jsme nazvali inkubační, dochází v alkalicko-křemičitém skle k tvorbě strukturních defektů, uvolňování alkálií z původních poloh a tvorbě migračních kanálů. Při ohřevu ozářeného skla (dávky menší, než inkubační) jsme pozorovali reverzní strukturní a objemovou relaxaci sítě směrem k původnímu sklu. Kromě relaxace úhlů Si-O-Si se na původní hodnotu zmenšila plocha D2 píku, tj. obnovila se původní populace tříčetných cyklů (tři křemíkové tetraedry vzájemně propojené pomocí můstkových kyslíků). Tyto topologické změny nastávají u křemenného skla hluboko pod teplotou skelného přechodu, a jsou v rozporu s klasickými představami o struktuře skla a skelném přechodu. Jedno z možných vysvětlení je, že ozářené sklo má vzhledem k depolymerizaci sítě výrazně nižší teplotu skelného přechodu.

Inkubační dávka je korelována s masivní migrací alkalických iontů z ozářeného objemu a současně se trend zvyšování hustoty otáčí a objem ozářeného skla s další dávkou roste. Pro extrémně vysokou dávku (ozařování trvalo několik dní) jsme naměřili více než dvojnásobné zvětšení objemu. Počítačové simulace nám prokázaly, že zářením vytvořené strukturní defekty se mohou hojit vznikem peroxidových a ozonidových vazeb, čímž vznikají ve struktuře nové cykly s většími prostorovými nároky.

Povrch skla reaguje na ozařování specificky. Pokud se lom provede ve vakuu, nastává rekonstrukce a relaxace povrchu, v alkalických sklech doprovázena obohacením povrchu alkalickými ionty. Po ozáření elektrony se koncentrace alkálií na povrchu ještě zvýší, jelikož se zvýší mobilita alkálií, které dovedou efektivně kompenzovat defekty na povrchu a tím snižovat povrchovou Gibbsovu energii. Dokladem snižování Gibbsovy povrchové energie je i zvyšování povrchové drsnosti,

jejíž nízká hodnota je daná povrchovým napětím při solidifikaci skla. Další zvyšování dávek vede pouze k pomalému poklesu koncentrace alkálií na povrchu. Část alkalických iontů klastruje a vytváří zřejmě dvojdimensionální ostrůvky elementárního kovu, zatímco část druhá je vázána na nemůstkové kyslíky na povrchu.

Poslední výsledky s lithným ($0,15 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,85 \text{ SiO}_2$) a draselným ($0,15 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,85 \text{ SiO}_2$) sklem ukazují, že depolymerizace skelné struktury s dávkou u nich probíhá rozdílně. U draselného skla roste pík Q^2 , (viz str. 16), při současném zachování velikosti píku Q^3 , zatímco u lithného skla roste pík Q^2 současně s poklesem píku Q^3 . Přestože po odchodu alkálií vzniká v obou případech sklo o složení $\text{SiO}_{2,17}$, jsou oba skla strukturně rozdílná, a to zřejmě z důvodu strukturní rozdílnosti původního skla. Pokud k tomu přidáme výsledky MAE, je zřejmé, že model MRN nepostačuje k vysvětlení všech experimentů. Nedávné experimenty s ultratenkým sklem (o tloušťce v řádu mikrometrů, pro elektrony o energii 50 keV průchozího) a výsledky chemické odolnosti ozářeného skla ukazují na další potenciál pro studium interakce záření se sklem. Chemická odolnost ozářeného skla klesá, nicméně objasnění samotného mechanismu, souvisejícího s fenomény koroze a povrchu skla, je dosud výzvou.

Sklo bylo po celou historii lidstva měřítkem technologického pokroku a bohatství společnosti. Výrobu užitkového nebo stavebního skla dnes zvládnou i technicky méně rozvinuté společnosti. Znalosti a zkušenosti získané během staletí se však dnes zhodnocují v oblasti speciálního, technického skla. Sklo lze běžně potkat ve fotonice, optoelektronice, laserové optice, nacházíme aplikace v biomedicině, senzorech, detektorech a při ukládání radioaktivního odpadu. Sklo jako materiál úzce propojuje vědomosti technické, technologické, chemické a fyzikální.

Jednou z největších výhod skelných systémů je možnost připravit homogenní materiál prakticky libovolného^{§§} složení. Z této skutečnosti přirozeně plynou trendy směřující k optimalizaci vlastností (tailoring) a funkcionalizaci (úprava materiálu za účelem přidání nové vlastnosti) skla. Kromě křemičitého skla se zkoumají další skelné systémy, ať už to jsou kovalentní oxidová skla, kde Si jako síťotvořič je nahrazen jiným prvkem (B, P, Ge), nebo skla chalkogenidová a halidová. Velkou třídu skel tvoří skla kovová a organická (polymerní). Intenzivní studium probíhá na amorfním C, Si a Ge. Už jen tento prostý výčet ukazuje obrovskou různorodost materiálu spadajícího pod jeden všeobjímající celek zvaný sklo. O to více vyniká důležitost pochopení skelného přechodu, propojení struktury s vlastnostmi a predikce vlastností skla na základě jeho složení. Další obrovskou oblastí předurčenou k budoucímu rozvoji je povrch skel, o kterých se ví dosud velice málo. Povrch je určující nejenom v řadě povrchových aplikací, např. nanášení filmů, ale zejména v bouřlivě se rozvíjející oblasti nanomateriálů.

^{§§} Otázka, jestli skutečně lze připravit z libovolné taveniny sklo, není dosud uspokojivě zodpovězena. Dlouho se předpokládalo, že zesklnění je pouze záležitostí rychlosti chlazení, nicméně dosud se nepodařilo připravit například některá elementární kovová skla.

Seznam publikací, které jsou podkladem disertace

- [T1] J. Machacek, O. Gedeon, M. Liska, Molecular approach to the 5-coordinated silicon atoms in silicate glasses, *Phys Chem Glasses-B*, 48 (2007) 345-353.
- [T2] J. Machacek, O. Gedeon, Q-species in alkali-disilicate glasses, *Ceram-Silikaty*, 47 (2003) 45-49.
- [T3] J. Machacek, O. Gedeon, M. Liska, Group connectivity in binary silicate glasses, *J Non-Cryst Solids*, 352 (2006) 2173-2179.
- [T4] J. Machacek, O. Gedeon, Group connectivity in binary silicate glasses: A quasi-chemical approach and molecular dynamics simulation, *J Non-Cryst Solids*, 354 (2008) 138-142.
- [T5] O. Gedeon, M. Liska, J. Machacek, Connectivity of Q-species in binary sodium-silicate glasses, *J Non-Cryst Solids*, 354 (2008) 1133-1136.
- [T6] O. Gedeon, J. Machacek, M. Liska, Static energy hypersurface mapping of potassium cations in potassium silicate glasses, *Phys Chem Glasses*, 43 (2002) 241-246.
- [T7] O. Gedeon, J. Machacek, M. Liska, Dynamic energy mapping of potassium ions in potassium silicate glasses, *Phys Chem Glasses*, 44 (2003) 331-336.
- [T8] O. Gedeon, J. Machacek, M. Liska, Static and dynamics mapping of energy landscape in potassium-silicate glass structure, *J Non-Cryst Solids*, 351 (2005) 1133-1138.
- [T9] O. Gedeon, M. Liska, Rings in covalent glass and an evaluation of configurational entropy associated with rings, *J Non-Cryst Solids*, 360 (2013) 41-48.
- [T10] O. Gedeon, M. Liska, J. Machacek, Volumes and volume fluctuations of voronoi polyhedra in MD simulated silicate glasses, *Ceram-Silikaty*, 48 (2004) 1-5.
- [T11] O. Gedeon, M. Liska, Voronoi polyhedra analysis of MD simulated silicate glasses, *J Non-Cryst Solids*, 303 (2002) 246-252.

- [T12] O. Gedeon, Volume-surface relation of voronoi polyhedra in silicate glasses, *J Non-Cryst Solids*, 351 (2005) 1139-1143.
- [T13] O. Gedeon, M. Liska, Partial volumes and volume fluctuations in potassium-silicate glass: Molecular dynamic simulations, *J Non-Cryst Solids*, 351 (2005) 1682-1687.
- [T14] O. Gedeon, M. Liska, J. Machacek, Volume fluctuations in potassium silicate glass studied by molecular dynamics, *J Non-Cryst Solids*, 357 (2011) 1574-1581.
- [T15] O. Gedeon, M. Liska, Molecular dynamic modelling of potassium transport in a potassium-silicate glass irradiated by fast electrons, *J Non-Cryst Solids*, 286 (2001) 181-186.
- [T16] O. Gedeon, K. Jurek, V. Hulinsky, Fast migration of alkali ions in glass irradiated by electrons, *J Non-Cryst Solids*, 246 (1999) 1-8.
- [T17] O. Gedeon, V. Hulinsky, K. Jurek, Microanalysis of glass containing alkali ions, *Mikrochim Acta*, 132 (2000) 505-510.
- [T18] J. Zemek, O. Gedeon, Potassium surface enrichment in mixed alkali glass irradiated with electrons, *J Non-Cryst Solids*, 337 (2004) 268-271.
- [T19] O. Gedeon, J. Zemek, Low energy and low dose electron irradiation of potassium-lime-silicate glass investigated by XPS. I. Surface composition, *J Non-Cryst Solids*, 320 (2003) 177-186.
- [T20] J. Zemek, O. Gedeon, Low-energy and low-dose electron irradiation of potassium-lime-silicate glass investigated by XPS. Part II. Chemical bonding, *Surf Interface Anal*, 36 (2004) 884-887.
- [T21] J. Zemek, P. Jiricek, O. Gedeon, B. Lesiak, A. Jozwik, Electron irradiated potassium-silicate glass surfaces investigated by XPS, *J Non-Cryst Solids*, 351 (2005) 1665-1674.
- [T22] O. Gedeon, K. Jurek, I. Drbohlav, Changes in surface morphology of silicate glass induced by fast electron irradiation, *J Non-Cryst Solids*, 353 (2007) 1946-1950.
- [T23] K. Jurek, O. Gedeon, Volume and composition surface changes in alkali silicate glass irradiated with electrons, *Mikrochim Acta*, 161 (2008) 377-380.

- [T24] T. Gavenda, O. Gedeon, K. Jurek, Volume changes in glass induced by an electron beam, Nucl Instrum Meth B, 322 (2014) 7-12.
- [T25] O. Gedeon, M. Zimova, K. Jurek, Mixed alkali effect in glass irradiated by 50 keV electron beam, J Non-Cryst Solids, 279 (2001) 14-19.
- [T26] O. Gedeon, J. Zemek, K. Jurek, Changes in alkali-silicate glasses induced with electron irradiation, J Non-Cryst Solids, 354 (2008) 1169-1171.
- [T27] O. Gedeon, K. Jurek, I. Drbohlav, Mixed-alkali effect in sodium-potassium glasses irradiated with electrons, J Non-Cryst Solids, 356 (2010) 456-460.
- [T28] T. Gavenda, O. Gedeon, K. Jurek, Irradiation induced densification and its correlation with three-membered rings in vitreous silica, J Non-Cryst Solids, 425 (2015) 61-66.
- [T29] N. Ollier, O. Gedeon, Micro-Raman studies on 50 keV electron irradiated silicate glass, J Non-Cryst Solids, 352 (2006) 5337-5343.

**Citační souhrn pro publikace, které jsou součástí předkládané práce
(dle Web of Science, ke dni 12. 12. 2016)**

Celkový počet publikací	29
Celkový počet citací	273
Celkový počet citací bez autocitací (včetně spoluautorů)	131

Literatura

- [1] E.D. Zanotto, F.A.B. Coutinho, How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table?, *J Non-Cryst Solids*, 347 (2004) 285-288.
- [2] R.H. Doremus, *Glas Science*, Wiley, New York, 1994.
- [3] S.R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, London, 1990.
- [4] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [5] A.K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Society of Glass Technology, Sheffield, 2013.
- [6] P.K. Gupta, Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids, *J Non-Cryst Solids*, 195 (1996) 158-164.
- [7] G. Tarjus, An overview of the theories of the glass transition. In *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids and Granular Media* (Eds. Birman J., Edwards S.F., Friend R., Rees M., Sherrington D., Veneziano G.), Oxford University Press, Oxford, 2011.
- [8] C.A. Angell, Perspective on the Glass-Transition, *J Phys Chem Solids*, 49 (1988) 863-871.
- [9] J. Hlaváč, *Základy technologie silikátů*, SNTL/Alfa, Praha, 1988.
- [10] K.J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier Science, Oxford, 2002.
- [11] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Willey & sons, inc., New York, 1998.
- [12] ISO 11357-2: 199 - Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Part 2: Determination of Glass Transition Temperature, Washington, DC, United States: American National Standards Institute, 2007.
- [13] H. Scholze, *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [14] O.V. Mazurin, Problems of compatibility of the values of glass transition temperatures published in the world literature, *Glass Phys Chem+*, 33 (2007) 22-36.

- [15] S.V. Nemiřov, Maxwell Equation for Conductivity of Dielectrics as the Basis of Direct Relationship of Ionic Electrical Conductivity and Mechanical Losses in Glasses. *New Problems of Physical Chemistry of Glass*, *Glass Phys Chem*, 38 (2012) 27-40.
- [16] C.A. Angell, Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, *Science*, 267 (1995) 1924-1935.
- [17] M.L.F. Nascimento, C. Aparicio, Data classification with the Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse viscosity equation using correspondence analysis, *Physica B*, 398 (2007) 71-77.
- [18] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932) 3841-3851.
- [19] O. Gedeon, Medium range order and configuration entropy – variations in potentials and simulation regimes, *J Non-Cryst Solids*, (2016), submitted.
- [20] R.J. Bell, P. Dean, Structure of Vitreous-Silica - Validity of Random Network Theory, *Philos Mag*, 25 (1972) 1381.
- [21] D.E. Polk, Boudreau.Ds, Tetrahedrally Coordinated Random-Network Structure, *Phys Rev Lett*, 31 (1973) 92-95.
- [22] G.N. Greaves, P.J. Durham, G. Diakun, P. Quinn, Near-Edge X-Ray Absorption-Spectra for Metallic Cu and Mn, *Nature*, 294 (1981) 139-142.
- [23] A. Heuer, M. Kunow, M. Vogel, R.D. Banhatti, Backward correlations and dynamic heterogeneities: A computer study of ion dynamics, *Phys Rev B*, 66 (2002).
- [24] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, C.A. Angell, Finite size effects in simulations of glass dynamics, *Phys Rev E*, 54 (1996) R5897-R5900.
- [25] S. Paramore, L.W. Cheng, B.J. Berne, A Systematic Comparison of Pairwise and Many-Body Silica Potentials, *J Chem Theory Comput*, 4 (2008) 1698-1708.
- [26] L. Olivier, X. Yuan, A.N. Cormack, C. Jager, Combined Si-29 double quantum NMR and MD simulation studies of network connectivities of binary Na₂O center dot SiO₂ glasses: new prospects and problems, *J Non-Cryst Solids*, 293 (2001) 53-66.

- [27] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The Structural Groups of Alkali Silicate-Glasses Determined from Si-29 Mas-Nmr, *J Non-Cryst Solids*, 127 (1991) 53-64.
- [28] V.N. Bykov, A.A. Osipov, V.N. Anfilogov, Structural study of rubidium and caesium silicate glasses by Raman spectroscopy, *Phys Chem Glasses*, 41 (2000) 10-11.
- [29] S.J. Gurman, Bond Ordering in Silicate-Glasses - a Critique and a Re-Solution, *J Non-Cryst Solids*, 125 (1990) 151-160.
- [30] C.S. Hsu, A. Rahman, Crystal Nucleation and Growth in Liquid Rubidium, *J Chem Phys*, 70 (1979) 5234-5240.
- [31] P. Jund, D. Caprion, J.F. Sadoc, R. Jullien, Melting of model structures: Molecular dynamics and Voronoi tessellation, *J Phys-Condens Mat*, 9 (1997) 4051-4059.
- [32] J.C.G. Montoro, J.L.F. Abascal, The Voronoi Polyhedra as Tools for Structure Determination in Simple Disordered-Systems, *J Phys Chem-U*s, 97 (1993) 4211-4215.
- [33] V.A. Luchnikov, N.N. Medvedev, Y.I. Naberukhin, H.R. Schober, Voronoi-Delaunay analysis of normal modes in a simple model glass, *Phys Rev B*, 62 (2000) 3181-3189.
- [34] W. Goetze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory*, Oxford University Press, Oxford, 2009.
- [35] G.S. Henderson, G.M. Bancroft, M.E. Fleet, D.J. Rogers, Raman-Spectra of Gallium and Germanium Substituted Silicate-Glasses - Variations in Intermediate Range Order, *Am Mineral*, 70 (1985) 946-960.
- [36] S.K. Sharma, J.F. Mammone, M.F. Nicol, Raman Investigation of Ring Configurations in Vitreous Silica, *Nature*, 292 (1981) 140-141.
- [37] X.L. Yuan, A.N. Cormack, Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological networks, *Computational Materials Science*, 24 (2002) 343-360.
- [38] L. Guttman, Ring Structure of the Crystalline and Amorphous Forms of Silicon Dioxide, *J Non-Cryst Solids*, 116 (1990) 145-147.

- [39] K. Goetzke, H.J. Klein, Properties and Efficient Algorithmic Determination of Different Classes of Rings in Finite and Infinite Polyhedral Networks, *J Non-Cryst Solids*, 127 (1991) 215-220.
- [40] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.A. Angell, G.W. Arnold, A.N. Cormack, J.M. Delaye, D.L. Griscom, L.W. Hobbs, A. Navrotsky, D.L. Price, A.M. Stoneham, W.C. Weinberg, Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition, *J Mater Res*, 12 (1997) 1946-1978.
- [41] L. Skuja, Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide, *J Non-Cryst Solids*, 239 (1998) 16-48.
- [42] V. Hulinsky, K. Jurek, O. Gedeon, Experimental verification of theoretical models simulating the temperature increase in EPMA of glass, *Mikrochim Acta*, (1996) 325-332.
- [43] O. Gedeon, K. Jurek, I. Drbohlav, N. Ollier, Binary potassium-silicate glass irradiated with electrons, *Nucl Instrum Meth B*, 267 (2009) 3461-3465.
- [44] K. Kanaya, S. Okayama, Penetration and Energy-Loss Theory of Electrons in Solid Targets, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 5 (1972) 43.
- [45] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>.
- [46] G.H. Frischat, *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*, Trans Tech Publications, Bay Village, Ohio, 1975.
- [47] J. Cazaux, Some Considerations on the Electric-Field Induced in Insulators by Electron-Bombardment, *J Appl Phys*, 59 (1986) 1418-1430.
- [48] K. Jurek, O. Gedeon, V. Hulinsky, Potassium migration in silica glass during electron beam irradiation, *Mikrochim Acta*, (1998) 269-272.
- [49] O. Gedeon, K. Jurek, Decay curve analysis of alkali-silicate glass exposed to electrons, *Mikrochim Acta*, 139 (2002) 67-70.
- [50] W. Primak, Kampwirt.R, Radiation Compaction of Vitreous Silica, *J Appl Phys*, 39 (1968) 5651.
- [51] C.B. Norris, E.P. Eernisse, Ionization Dilatation Effects in Fused Silica from 2 to 18-Kev Electron-Irradiation, *J Appl Phys*, 45 (1974) 3876-3882.

- [52] L. Dewan, L.W. Hobbs, J.M. Delaye, Topological analysis of the structure of self-irradiated sodium borosilicate glass, *J Non-Cryst Solids*, 358 (2012) 3427-3432.
- [53] S. Voss, A.W. Imre, H. Mehrer, Mixed-alkali effect in Na-Rb borate glasses: A tracer diffusion and electrical conductivity study, *Phys Chem Chem Phys*, 6 (2004) 3669-3675.
- [54] M.D. Ingram, C.T. Imrie, I. Konidakis, Activation volumes and site relaxation in mixed alkali glasses, *J Non-Cryst Solids*, 352 (2006) 3200-3209.
- [55] B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, G. Petite, Raman spectroscopy study of beta-irradiated silica glass, *J Non-Cryst Solids*, 325 (2003) 22-28.
- [56] P. Umari, A. Pasquarello, Modeling of the Raman spectrum of vitreous silica: concentration of small ring structures, *Physica B*, 316 (2002) 572-574.
- [57] A. Pasquarello, R. Car, Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica, *Phys Rev Lett*, 80 (1998) 5145-5147.
- [58] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, C. Willaime, A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica, *Phys Chem Miner*, 26 (1999) 304-311.

**Citační souhrn
(dle Web of Science, ke dni 12. 12. 2016)**

Celkový počet publikací	86
Celkový počet citací	489
Celkový počet citací bez autocitací (včetně spoluautorů)	259
h-index	12
researcher ID	P-8056-2016