

Modelbaseret design af moderne glasmaterialer

Glasmaterialer har været anvendt i hundreder af år, men glas er på mange måder stadig et mysterium, da forståelsen af materialets grundlæggende fysik og kemi i høj grad er ukendt. Topologisk begrænsningsteori har vist sig at være et kraftfuldt værktøj til at forudsige ændringer i glasmaterialers egenskaber som følge af ændringer i den kemiske sammensætning.



Af Morten Mattrup Smedskjær, Institut for Kemi og Bioteknologi, Aalborg Universitet

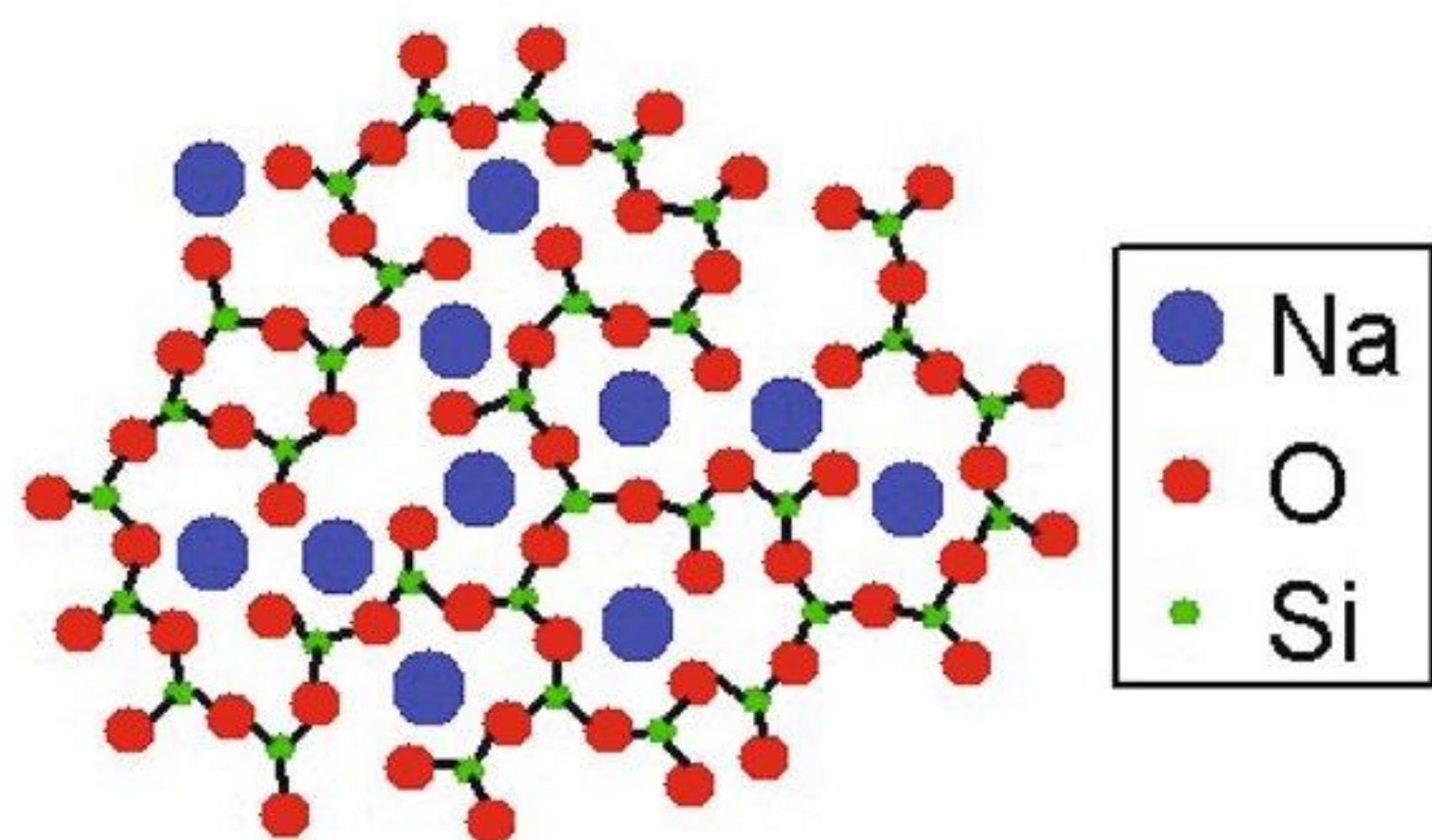
Glasmaterialer er en forskningsmæssig udfordring, for selvom vi oplever dem som faste stoffer, opfører de sig på nogle måder som væsker. Atomerne i glas sidder ikke på rad og række som i faste, krystallinske stoffer, men derimod i en rodet struktur. Ikke desto mindre har glasmaterialer fundet en lang række anvendelser udover til almindeligt vindues- eller flaskeglas, herunder optiske fibre til telekommunikation, ridsefrit overfladeglas til smartphones og tablets, glasuld til isolering, glaske-ramiske kogeplader, glasfibre til vindmøllevinger og bioaktivt glas til sygdomsbekæmpelse.

Kompliceret glasstruktur

Som glaskemiker ønsker man at kunne forudsige effekten af ændringer i den kemiske sammensætning af et glas på dets mikroskopiske struktur og makroskopiske egenskaber. En fuldstændig mikroskopisk fysisk beskrivelse af glastilstanden har dog hidtil været umulig pga. den komplicerede ikke-krystallinske struktur af glas. Teoretiske studier af glasstrukturen begyndte for alvor i 1932, da Zachariasen som 26-årig publi-

cerede en nu meget berømt artikel i *Journal of American Chemical Society*, der indledtes med den ydmyge kommentar, "It must be frankly admitted that we know practically nothing about the atomic arrangement in glasses" [1]. Et eksempel på et udsnit af glasstrukturen af en natriumsilikat er vist i figur 1.

Siden Zachariasens studie er der sket mange fremskridt, men der er stadig lang vej til en fuldstændig forståelse. Mange teoretikere benytter sig i øjeblikket af beregninger baseret på molekylær dynamik (MD) eller andre atomare simuleringsmetoder til at bestemme strukturen af forskellige glassammensætninger [2,3]. Desværre er det sådan, at selvom den tilgængelige computerkraft er steget eksponentielt i løbet af de sidste mange årtier, vil der sandsynligvis gå yderligere 20 til 30 år, før der er tilstrækkelig computerkraft til rådighed til at



Figur 1. 2-dimensionel repræsentation af strukturen af natrium-modificeret silikat glas baseret på Zachariasens strukturelle model. Si-atomer er de grønne cirkler, O-atomer er de røde cirkler og Na-atomer er de blå cirkler. Både brobyggende og ikke-brobyggende O-atomer kan ses.

kunne lave realistiske MD-simuleringer af glastilstanden og glasovergangen.

Topologisk begrænsningsteori

Det er her, at såkaldt *topologisk begrænsningsteori* kommer ind i billedet, da denne tilgang tilbyder en anden vej frem. Denne teori fokuserer på de vigtigste elementer af glasstrukturen, der kontrollerer de termiske, rheologiske og mekaniske egenskaber af glas, mens

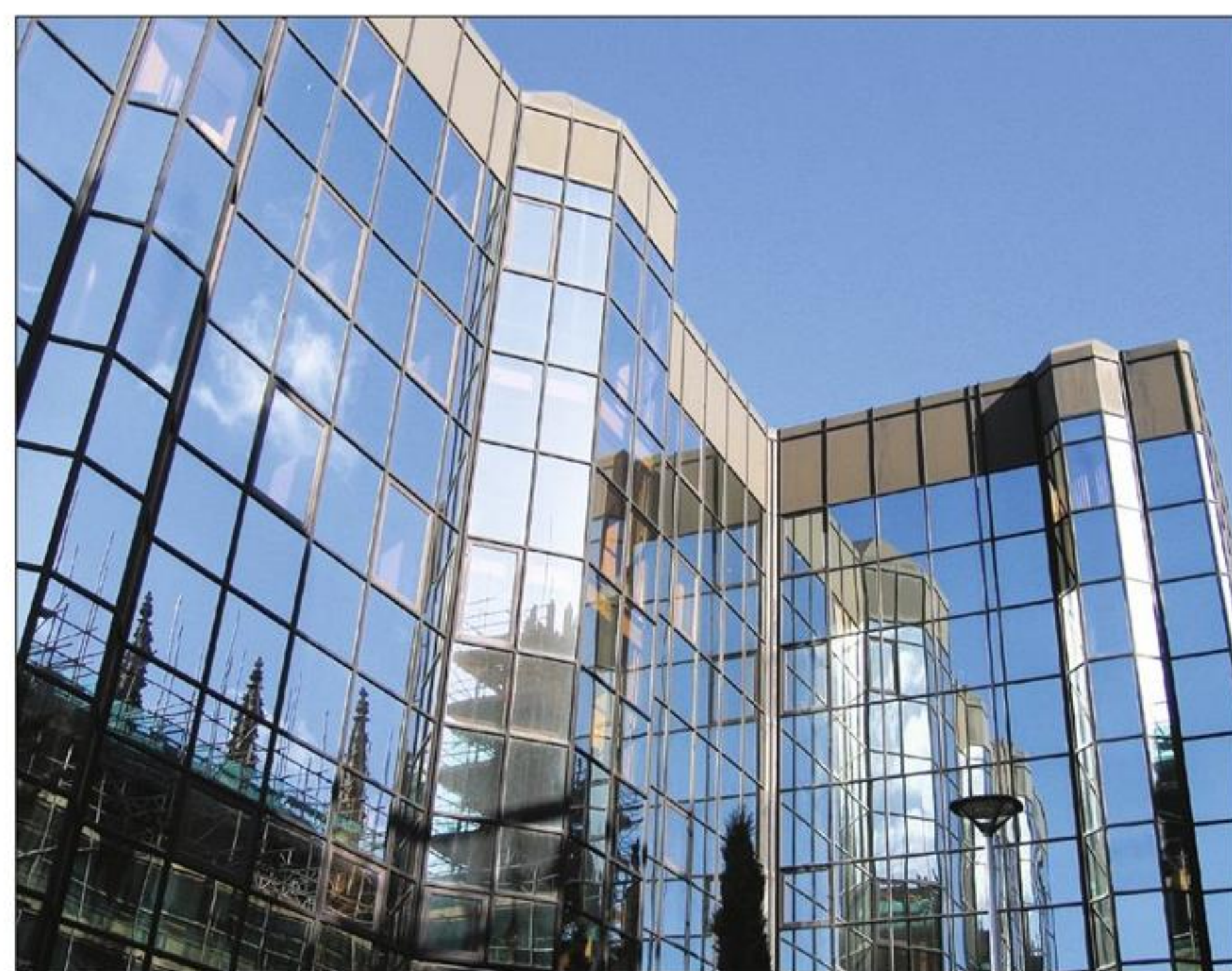
unødvendige detaljer, der i sidste ende ikke påvirker egenskaberne, frafiltreres. Topologisk begrænsningsteori har med succes været anvendt til at forudsige, hvordan forskellige glasegenskaber ændrer sig som funktion af den kemiske sammensætning [4-6]. På industriel skala er teorien bl.a. blevet brugt til at designe Corning® Gorilla® Glass 3 [7], der anvendes som ridsefrit overfladeglas i millioner af moderne smartphones og tablets.

Topologisk begrænsningsteori blev oprindeligt udviklet af Phillips og Thorpe omkring 1980 og beskriver, i hvor høj grad de enkelte atomer i glasnetværket er forbundet med hinanden ("polymerisationsgraden") [8,9]. Hvert atom i et glas har tre translationale frihedsgrader. Disse frihedsgrader fjernes dog ved tilstedeværelsen af rigide bindingsbegrænsninger, herunder radial bindingsudstrækning (BU) og vinklet bindingsbøjning (BB). Disse to typer af bindingsbegrænsninger er illustreret i figur 2.

Antallet af bindingsbegrænsninger afhænger af atomernes koordinationsstal r_i , idet antallet af BU-begrænsninger er $r_i/2$ (hver BU-begrænsning deles af to atomer) og antallet af BB-begrænsninger er $2r_i - 3$ (hver ny binding definerer to nye vinkler). Det gennemsnitlige antal bindingsbegrænsninger pr. atom n er således givet ved:

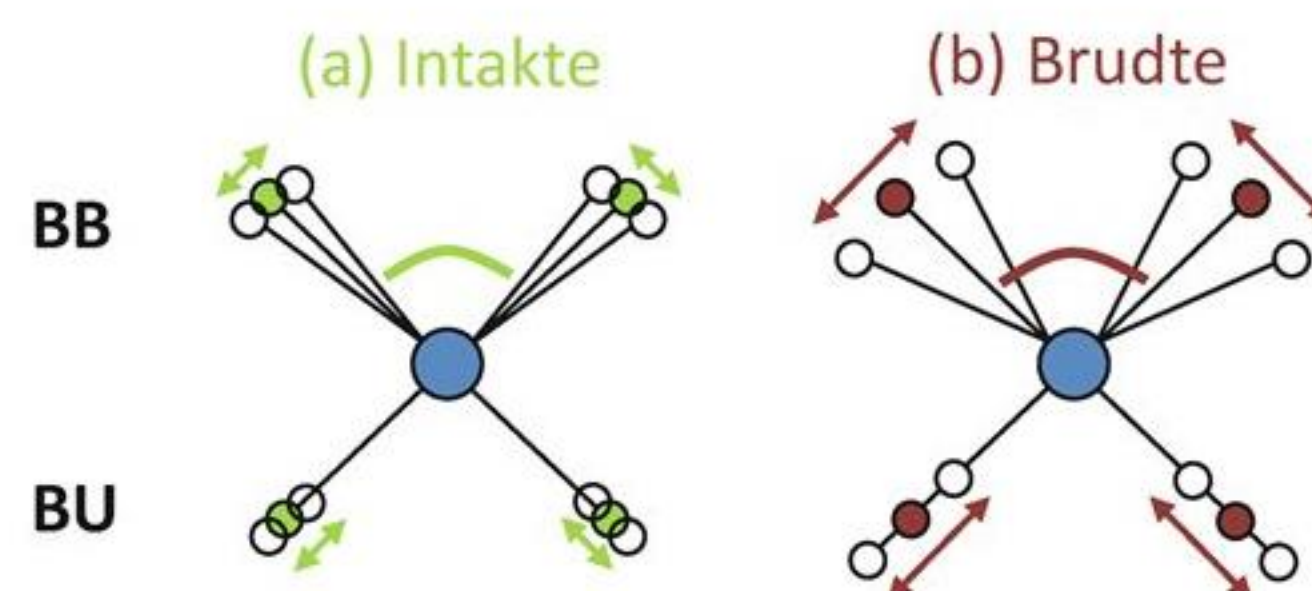
$$n = n_{BU} + n_{BB} = r/2 + 2r - 3$$

hvor r er det gennemsnitlige koordinationsstal af atomer. Hvis antallet af bindingsbegrænsninger er mindre end de tilgængelige frihedsgrader ($n < 3$), siges glasnetværket at være fleksibelt. Hvis antallet af bindingsbegrænsninger omvendt er større end antallet af frihedsgrader ($n > 3$), bliver netværket "overbegrænset". Phillips og Thorpe forudsagde, at et glasnetværk er optimalt (dvs. evne til glassdannelse er maksimal), hvis antallet af rigide begrænsninger i bindingslængder og bindingsvinkler er lig med antallet af atomare frihedsgrader ($n = 3$) [8,9]. Denne forudsigelse er siden blevet bekræftet af adskillige eksperimentelle studier [10-12].



Temperaturafhængighed

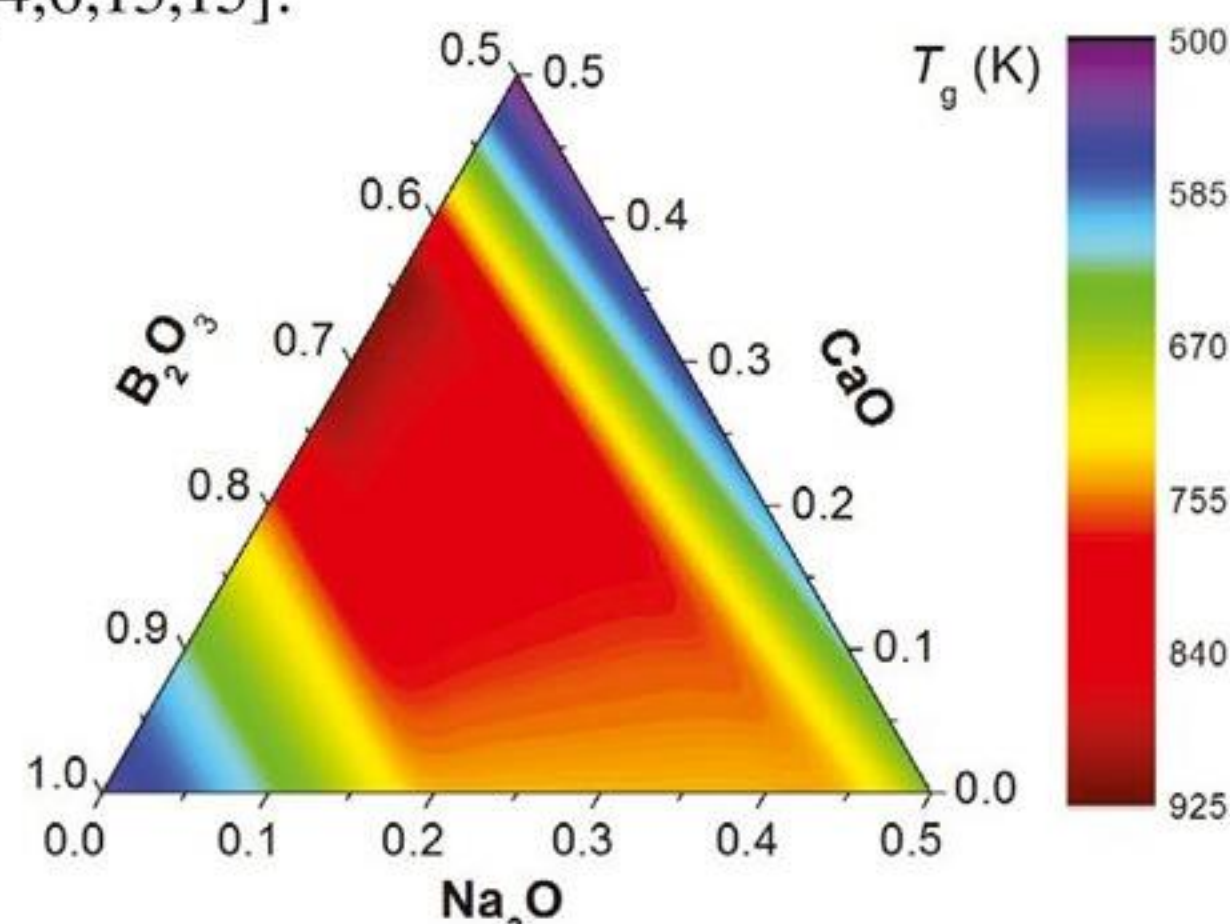
Gupta og Mauro udvidede i 2009 den oprindelige teori til også at tage hensyn til effekten af temperatur [4,13]. I den originale Phillips-Thorpe begrænsningsteori antages det, at alle BU- og BB-begrænsninger er rigide (intakte), idet teorien er for et fuldt forbundet netværk ved 0 K. Dog er det sådan, at rigiditeten af en given BU- eller BB-begrænsning afhænger af systemets temperatur, dvs. mængden af termisk energi til rådighed sammenlignet med den nødvendige energi for at bryde en bindingsbegrænsning [14]. Ved 0 K er alle bindingsbegrænsninger intakte, figur 2a, mens de alle er brudte ved uendelig høj temperatur, figur 2b.



Figur 2. Illustration af radiale bindingsudstrækning (BU) og vinklede bindingsbøjning (BB) begrænsninger. (a) Intakte bindingsbegrænsninger ved relativ lav temperatur. (b) Brudte bindingsbegrænsninger ved relativ høj temperatur. Små (store) radiale og vinklede udsving giver anledning til henholdsvis intakte (brudte) BU- og BB-begrænsninger. Modificeret efter ref. [20].

Gupta og Mauro har kvantitativt beskrevet temperaturafhængigheden af bindingsbegrænsningerne, idet overgangstemperaturen fra intakt til brudt afhænger af kemien af den enkelte bindingsbegrænsning. Dette kan anvendes til at forudsige, hvordan bl.a. viskositet (dvs. hvor tyktflydende den glassdannende væske er) afhænger af både temperatur og kemisk sammensætning. Fordelen ved topologisk begrænsningsteori er, at beregningerne ►

kan foretages alene med papir og blyant ved at tælle antallet af bindingsbegrænsninger. Metoden er således allerede blevet anvendt til at udlede analytiske udtryk for viskositetsafhængigheden af kemisk sammensætning for både kovalente og ioniske systemer [4,6,13,15].



Figur 3. Beregning af sammensætningsafhængigheden af glasovergangstemperaturen T_g for $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{CaO} \cdot (1-x-y)\text{B}_2\text{O}_3$ -systemet [15]. T_g er her defineret som den temperatur, hvor viskositeten er 10^{12} Pa s. Topologisk begrænsningsteori er et effektivt værktøj til kvantitativt at designe nye glassammensætninger.

Figur 3 viser et eksempel på et diagram for den beregnede glasovergangstemperatur (T_g) i det ternære Na_2O - CaO - B_2O_3 -system [15]. Glasovergangen er det temperaturområde, hvor en væske, der ved gradvis nedkøling bliver mere og mere tyktflydende, størkner og bliver til et glas. En sådan beregning af T_g som funktion af kemisk sammensætning er i øjeblikket umulig vha. de førnævnte traditionelle atomare simuleringsmetoder, da disse ikke er i stand til at redegøre for alle de strukturelle features (eksempelvis ændringen i bors koordinationsstal med kemisk sammensætning) og desuden er MD-simuleringer alt for tidskrævende til sådanne studier.

Hårdhed er en vigtig mekanisk egenskab for en række anvendelser af glas, idet det er et mål for glassets modstand mod permanent deformation såsom ridser. Temperaturafhængig begrænsningsteori er med succes også blevet anvendt til at beregne hårdheden af glas [5,6,16], hvilket hidtil ikke har været muligt med andre metoder. Dette er blevet demonstreret for både borat og borosilikat glas.

Konklusion

Topologisk begrænsningsteori har selvfølgelig også nogle ulemper. Bl.a. kan teorien ikke beskrive glastilstanden med samme detaljeringsgrad som andre teknikker, og det er nødvendigt at have eksisterende viden om glasstruktur og bindingsbegrænsninger for at kunne udføre beregningerne. På trods af dette er temperaturafhængig topologisk begrænsningsteori velsagtens det mest kraftfulde værktøj til rådighed for en glaskemiker til at forudsige forholdet mellem kemisk sammensætning og strukturen af glas og dens målbare egenskaber. Det er derfor ikke overraskende, at der er stigende forskningsinteresse for området [17-21].

E-mail:

Morten Mattrup Smedskjær: mos@bio.aau.dk

Referencer

1. W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841 (1932).
2. A. Takada, A.N. Cormack, *Phys. Chem. Glasses* 49, 127 (2008).
3. A. Tilotta, *Proc. R. Soc. A* 465, 1003 (2009).
4. P.K. Gupta, J.C. Mauro, *J. Chem. Phys.* 130, 094503 (2009).
5. M.M. Smedskjær, J.C. Mauro, Y.Z. Yue, *Phys. Rev. Lett.* 105, 115503 (2010).
6. M.M. Smedskjær, J.C. Mauro, R.E. Youngman, C.L. Hogue, M. Potuzak, Y.Z. Yue, *J. Phys. Chem. B* 115, 12930 (2011).
7. P. Wray, "Gorilla Glass 3 explained (and it is a modeling first for Corning!)", <http://ceramics.org/ceramic-tech-today/gorilla-glass-3-explained-and-it-is-a-modeling-first-for-corning>.
8. J.C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* 34, 153 (1979).
9. J.C. Phillips, M.F. Thorpe, *Solid State Commun.* 53, 699 (1985).
10. D.R. Swiler, A.K. Varshneya, R.M. Callahan, *J. Non-Cryst. Solids* 125, 250 (1990).
11. U. Senapati, A.K. Varshneya, *J. Non-Cryst. Solids* 185, 289 (1995).
12. P. Boolchand, R.N.ENZWEILER, R.L. Cappelletti, W.A. Kamitakahara, Y. Cai, M.F. Thorpe, *Solid State Ionics* 39, 81 (1990).
13. J.C. Mauro, P.K. Gupta, R.J. Loucks, *J. Chem. Phys.* 130, 234503 (2009).
14. M. Bauchy, M. Micoulaut, *J. Non-Cryst. Solids* 357, 2530 (2011).
15. M.M. Smedskjær, J.C. Mauro, S. Sen, Y.Z. Yue, *Chem. Mater.* 22, 5358 (2010).
16. M.M. Smedskjær, J.C. Mauro, S. Sen, J. Deubener, Y.Z. Yue, *J. Chem. Phys.* 133, 154509 (2010).
17. Q. Jiang, H. Zeng, Z. Liu, J. Ren, G. Chen, Z. Wang, L. Sun, D. Zhao, *J. Chem. Phys.* 139, 124502 (2013).
18. C. Hermansen, J.C. Mauro, Y.Z. Yue, *J. Chem. Phys.* 140, 154501 (2014).
19. B.P. Rodrigues, L. Wondraczek, *J. Chem. Phys.* 140, 214501 (2014).
20. M. Bauchy, M.J.A. Qomi, C. Bichara, F.-J. Ulm, R.J.M. Pellenq, *J. Phys. Chem. C* 118, 12485 (2014).
21. H. Zeng, Q. Jiang, Z. Liu, X. Li, J. Ren, G. Chen, F. Liu, S. Peng, *J. Phys. Chem. B* 118, 5177 (2014).

Nyt om Hekseringe

Hekseringe er cirkler, der opstår på græsklædte arealer, enten som kraftig vækst af græsset eller bortvisnen af græsset eventuelt med svampe groende i ringen. Der er gennem tiderne opstået mange myter om disse ringe, heraf navnet hekseringe. Svampene er den primære årsag til hekseringene. Svampene har deres mycelium dybt i jorden og bruger efterhånden næringsstofferne, hvorfor græsset går ud, og svampenes mycelium søger udad efter ny næring, derfor bliver ringen større og større. Japanske forskere har vist, at det, der forhekser græsset til at



Foto: Claus Ableiter. Licensed under Creative Commons Attribution 3.0 via Wikimedia Commons.

gro kraftigt, er et væksthormon 2-azahypoxanthin (AHX), som svampene syntetiserer ud fra 5-aminoimidazol-4-carboxamid (AICA). De producerer endvidere 2-aza-8-oxohypoxanthin (AOH), som også er et væksthormon. Man er interesseret i disse som evt. vækstregulatorer i land- og gartneribrug.

Carl Th.

The Source of "Fairy Rings": 2-Azahypoxanthine and its Metabolite Found in a Novel Purine Metabolic Pathway in Plants. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 2014, side 1552.